



(12) PATENT

(19) NO

(11) 334216

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.
C01B 33/107 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20101148	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2010.08.13	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2010.08.13	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2012.02.14		
(45)	Meddelt	2014.01.13		
(73)	Innehaver	Elkem AS, Hoffsvæien 65 B, 0377 OSLO, Norge		
(72)	Oppfinner	Jostein Bjørdal, Gunnar Scheldrupsvei 202A, SVELGEN, Norge Harry Morten Rong, Nertrøa 19, 7089 HEIMDAL, Norge Torbjørn Røe, Astronomveien 11A, 7037 TRONDHEIM, Norge Jan-Otto Hoel, Blaklihøgda 3D, 7036 TRONDHEIM, Norge Henning Kjønlø, Teglværkstunet 5A, 7048 TRONDHEIM, Norge		
(74)	Fullmektig	Magne Vindenes, c/o Elkem AS, Patentavdelingen, Postboks 8040 Vågsbygd, 4675 KRISTIANSAND S, Norge		

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan og silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan		
(56)	Anførte publikasjoner	WO 2005003030 A1 NO 156172 B		
(57)	Sammendrag			

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCL gass ved en temperatur mellom 250 °C og 1100 °C og ved et trykk mellom 0,5 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor, hvor silisium som tilføres til reaktoren inneholder mellom 40 og 10 000 ppm barium, og eventuelt mellom 40 og 10 000 ppm kobber. Oppfinnelsen vedrører videre silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCL gass inneholdende mellom 40 og 10 000 ppm barium og eventuelt 40 til 10 000 ppm av kobber og hvor resten unntatt normale forurensninger er silisium.

Teknisk område

Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass og silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan.

Teknikkens stilling

Ved fremstilling av triklorsilan (TCS) reageres metallurgisk silisium med HCl gass i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor. Prosessen utføres generelt ved en temperatur mellom 250 °C og 1100 °C. Ved reaksjonen dannes det også andre flyktige silaner enn TCS, hovedsakelig silisiumtetraklorid (STC). Da TCS normalt er det foretrukne produktet er selektiviteten av reaksjonen gitt som molforhold mellom TCS/(TCS og andre silaner) en viktig faktor. Den andre viktige faktoren er reaktiviteten av silisium, målt som HCl omvandling ved første gjennomgang. Mer enn 90 % av HCl er fortrinnsvis overført til silaner, men industrielt kan man observere lavere reaktivitet.

Selektiviteten og reaktiviteten vil sterkt avhenge av prosesstemperaturen når silisium og HCl reageres. I henhold til likevektsberegninger skulle mengden av TCS være mellom 20 og 40 % (rest hovedsakelig STC) i temperaturområdet gitt ovenfor. I praksis vil imidlertid vesentlig høyere TCS selektivitet oppnås, og ved temperaturer under 400 °C er det mulig å oppnå TCS selektivitet på over 90 %. Grunnen til dette store avviket fra likevekt er at produktsammensetningen er gitt ved kinetiske begrensninger. Høyere temperatur vil forskyve produktsammensetningen mot likevektssammensetningen og gapet mellom observert selektivitet og teoretisk selektivitet vil bli mindre. Reaktiviteten vil øke med økende temperatur. Grovere silisiumpartikler (klumper) kan derfor benyttes når temperaturen økes med fortsatt HCl forbruk nær 100 %.

30

Høyere trykk vil forskyve likevektsammensetningen mot en noe høyere TCS selektivitet. I praksis vil imidlertid hovedinnvirkningen være høyere kapasitet i reaktoren og at mer varme må fjernes fra reaktoren.

Metallurgisk silisium inneholder en rekke forurensningselementer som Fe, Ca, Al, Mn, Ni, Zr, O, C, Zn, Ti, B, P og andre. Noen forurensningselementer (som for eksempel Fe og Ca) vil være inert i forhold til HCl, og vil danne faste stabile forbindelser som FeCl_2 og CaCl_2 . De stabile metallkloridene vil, avhengig av deres størrelse og tetthet, enten bli blåst ut av reaktoren sammen med produktgassene eller bli akkumulert i reaktoren. Andre forurensningselementer som Al, Zn, Ti, B og P vil danne flyktige metallklorider som forlater reaktoren sammen med de fremstilte silanene.

O og C anrikes i slaggpertikler av silisium som ikke reagerer eller reagerer meget sakte med HCl, og som tenderer til å akkumuleres i reaktoren. De minste partiklene kan bli blåst ut av reaktoren og fanges opp i filtersystemene.

Mange av forurensningene i metallurgisk silisium innvirker på virkningen av silisium ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass. Således kan både reaktiviteten av silisium og selektiviteten av reaksjonen påvirkes både positivt og negativt.

20 **Beskrivelse av oppfinnelsen**

Det er nå blitt funnet at tilsats av silisium med et forøket bariuminnhold til reaktoren for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon med HCl overraskende gir en forbedret selektivitet og at selektiviteten ytterligere øker dersom kobber tilsettes i tillegg til barium. Det er videre blitt funnet at dersom bariuminnholdet i triklorsilanreaktoren kontrolleres innen bestemte grenser oppnås det en forbedret selektivitet.

Den foreliggende oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250 °C og 1100 °C og ved et trykk mellom 0,5 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at silisium som tilføres til reaktoren inneholder mellom 40 og 10 000 ppm basert på

vekt av barium, og eventuelt mellom 40 og 10 000 ppm basert på vekt av kobber.

5 Silisium som tilsettes til reaktoren inneholder fortrinnsvis mellom 60 og 1 000 ppm basert på vekt av barium.

Barium og eventuelt kobber er legert med silisium, mekanisk blandet med silisium eller tilsettes til reaktoren separat fra silisium.

10 Barium og eventuelt kobber kan legeres med silisium i smelteovnen for fremstilling av silisium, i raffineringssøse etter at silisium er tappet fra ovnen eller under utstøping. Tilsetning av barium og eventuelt kobber til ovnen kan eksempelvis gjøres ved tilsetning av barium, og eventuelt kobberinnholdende råmaterialer til ovnen eller tilsetning av
15 bariuminnholdende forbindelser som baritt (BaSO_4), bariumsilisid etc. og eventuelt kobberinnholdende forbindelser som kobber, kobbersilisid, kobberoksid, etc. til ovnen.

Barium eller bariumforbindelser og eventuelt kobber og kobberforbindelser kan også tilsettes til silisiumet i raffineringssøse. Hvilke som
20 helst bariumforbindelser og kobberforbindelser som tilsettes vil bli redusert av silisium til elementært barium og elementært kobber vil danne forskjellige intermetalliske faser når silisiumet størkner.

25 Barium og eventuelt kobber kan også tilsettes til silisium under utstøping, for eksempel ved å tilsette en bariumforbindelse og eventuelt en kobberforbindelse til det smeltede silisium, ved bruk av bariumforbindelser eller bariuminnholdende silisium i støpeformene eller ved å støpe silisium på en overflate av et materiale inneholdende barium.

30

Barium og eventuelt kobber kan også blandes mekanisk med silisium. Den foreliggende oppfinnelse vedrører videre silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass, hvilket silisium er mekanisk blandet med 40 til 10 000 ppm basert på vekt av

barium og eventuelt 40 til 10 000 ppm basert på vekt av kobber og hvor resten unntatt normale forurensninger er silisium.

Silisiumet er fortrinnsvis mekanisk blandet med 60 til 1 000 ppm basert på vekt av barium.

5 Silisium i henhold til oppfinnelsen fremstilles ved konvensjonell fremgangsmåte i karbotermiske smelteovner. Barium og eventuelt kobberinnhold i silisiumet kan enten reguleres og kontrolleres ved valg av råmaterialer, tilsetning av barium og bariumforbindelser og kobber og kobberforbindelser til ovnen eller ved å tilsette barium og kobber til
10 smeltet silisium i øsen etter at silisium er blitt tappet fra reduksjonsovn.

Det har overraskende blitt funnet at tilsetning av barium til silisium forbedrer selektiviteten av TCS ved fremstilling av triklorsilan. Det er videre blitt funnet at selektiviteten av TCS blir ytterligere sterkt forbedret dersom kobber tilsettes til silisium i tillegg til barium. Det er således blitt
15 funnet en synergistisk effekt av tilsetning av både barium og kobber.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører også en fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250 °C og 1 100 °C og ved et trykk mellom 0,5 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en
20 fast sengreaktor, hvilken fremgangsmåte er kjennetegnet ved at barium og eventuelt kobber tilsettes til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere bariuminnholdet basert på silisiuminnholdet i reaktoren til mellom 100 ppm og 50 000 ppm basert på vekt og til å kontrollere kobberinnholdet basert på silisiuminnholdet i reaktoren til mellom 200 og
25 50 000 ppm basert på vekt.

Barium tilsettes fortrinnsvis til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere bariuminnholdet i reaktoren til mellom 250 og 5 000 ppm basert på vekt.

Det har overraskende blitt funnet at ved å kontrollere både bariuminnholdet og kobberinnholdet i reaktoren innen de ovennevnte grenser oppnås det en vesentlig økning av selektiviteten.

Kort beskrivelse av tegningene

5 Figur 1 viser et diagram for selektivitet av TCS fremstilt fra en kommersielt tilgjengelig silisiumprøve A i en kontinuerlig fluidisert sengreaktor ved 340 °C og TCS selektivitet for den samme silisiumprøven med tilsats av kobber, prøve B, teknikkens stilling,

10 Figur 2 viser et diagram for selektivitet av TCS fremstilt fra silisium inneholdende 80 ppmw barium, prøve C, og silisium inneholdende 200 ppmw barium, prøve D, sammenlignet med den kommersielle prøven A,

15 Figur 3 viser et diagram for selektivitet av TCS fremstilt fra silisium inneholdende 72 ppmw barium og 46 ppmw kobber, prøve E, silisium inneholdende 4032 ppmw barium og 46 ppmw kobber, prøve F, sammenlignet med prøve B, og

20 Figur 4 viser et diagram for selektivitet av TCS fremstilt fra silisium inneholdende 40 ppmw barium og 46 ppmw kobber, prøve G, silisium inneholdende 80 ppmw barium og 46 ppmw kobber, prøve H, og silisium inneholdende 80 ppmw barium og 200 ppmw kobber, prøve I, sammenlignet med selektiviteten oppnådd med prøve B.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

De etterfølgende eksemplene ble utført i en laboratorie fluidisert sengreaktor fremstilt av stål og innsatt i en oppvarmet aluminiumblokk. Reaktoren startes med 5 gram silisium med en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 µm. En blanding av HCl og argon i mengder av 280 Nml/min og 20 Nml/min ble tilført til bunnen av reaktoren. Temperaturen i reaktoren ble opprettholdt og trykket ble holdt på 1,15 bar under forsøket. Etter som reaksjonen løper tilsettes ytterligere kontinuerlig silisium fra toppen av reaktoren for å opprettholde en total mengde på 5 gram inne i reaktoren. Sammensetningen av produktgassen fra reaktoren ble målt med en gasskromatograf (GC). Selektivitet ble målt

som TCS/(TCS + andre silaner) og reaktiviteten ble målt som HCl omvandling, d.v.s. mengde av HCl forbrukt ved reaksjonen.

Eksempel 1 (Teknikkens stilling)

- 5 Metallurgisk silisium produsert av Elkem AS ble knust, malt og siktet til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 µm, identifisert som prøve A. Metallurgisk silisium med en lignende sammensetning som prøve A ble fremstilt. 46 ppmw kobber ble levert med silisium i raffineringssøsen. Silisiumet ble deretter støpt, størknet og avkjølt til romtemperatur.
- 10 Prøven ble deretter knust og malt til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 µm. Prøven er identifisert som prøve B.

Kjemisk analyse av silisiumprøvene A og B er vist i tabell 1.

Tabell 1.

	Prøve A	Prøve B	Prøve C	Prøve D	Prøve E	Prøve F
Si vekt %	99,49	99,49	99,49	99,49	99,49	99,49
Al vekt %	0,14	0,16	0,14	0,14	0,16	0,16
Ca vekt %	0,009	0,003	0,009	0,009	0,003	0,003
Fe vekt %	0,25	0,23	0,25	0,25	0,23	0,23
Zr ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sr ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Pb ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Bi ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
As ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Zn ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Cu ppmw	< 10	46	< 10	< 10	46	46
Ni ppmw	47	56	47	47	56	56
Mn ppmw	34	40	34	34	40	40
Cr ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
V ppmw	61	79	61	61	79	79
Ba ppmw	< 10	< 10	80	200	72	4032
Ti vekt %	0,014	0,013	0,014	0,014	0,013	0,013
Mo ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sb ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sn ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
K ppmw	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
P ppmw	15	15	15	15	15	15

Prøvene A og B ble benyttet for fremstilling av triklorsilan i en laboratorie fluidisert sengreaktor som beskrevet ovenfor. Selektiviteten fra prøvene A og B er vist på figur 1.

5 Som det kan ses fra figur 1 endret ikke tilsetning av 46 ppm kobber til prøve A, som ikke inneholdt barium, selektiviteten. Tilsetning av kobber alene har således ingen effekt på selektiviteten. 100 % av HCl gassen ble konvertert i disse forsøkene. Resultatene oppnådd med prøvene A og B representerer teknikkens stilling.

Eksempel 2

10 80 ppmw barium i form av bariumsilisidpulver ble blandet med silisiumprøven A i tabell 1. Denne prøven, prøve C, er vist i tabell 1.

200 ppmw barium i form av bariumsilisidpulver ble blandet med silisiumprøve A i tabell 1. Denne prøven, kalt prøve D, er vist i tabell 1.

15 Prøvene A, C og D ble benyttet for fremstilling av triklorsilan i en laboratorie fluidisert sengreaktor beskrevet ovenfor. Selektiviteten for TCS fremstilt fra prøvene A, C og D er vist på figur 2.

Som det kan ses fra figur 2 resulterer tilsetning av 80 og 200 ppmw barium som bariumsilisid til silisium i en økning av selektiviteten. 100 % av HCl ble konvertert i disse forsøkene.

20 Eksempel 3

72 ppm barium i form av bariumoksidpulver ble blandet med silisiumprøven B i tabell 1. Denne prøven inneholdende både barium og kobber ble kalt prøve E, vist i tabell 1. Ytterligere en prøve F vist i tabell 1 ble fremstilt ved tilsats av 0,4 vekt % barium i form av
25 bariumoksidpulver til 5 gram av prøve B silisium. Silisiumprøven F ble benyttet som standardmateriale i reaktoren. Etter hvert som silisium ble forbrukt i reaktoren ble den bariumfrie prøven B tilsatt for å opprettholde 5 gram silisium i reaktoren. Dette gir et initielt bariuminnhold på 0,4 vekt % og ikke ytterligere tilsats av barium underforsøket. Barium som
30 tilsettes under oppstarten av forsøket vil delvis forbli i reaktoren og

bariuminnholdet i reaktoren ved bruk av prøve F vil i det vesentlige være konstant gjennom forsøket. Den kjemiske analyse av silisiumprøvene B, E og F er vist i tabell 1.

5 Prøvene B, E og F ble benyttet for fremstilling av triklorsilan i en laboratorie fluidisert sengreaktor beskrevet ovenfor. Selektiviteten for TCS fremstilt fra prøvene B, E og F er vist i figur 3.

10 Som det kan ses fra figur 3 resulterte tilsetning av 72 ppmw av barium som bariumoksid og 46 ppmw kobber til silisium i en vesentlig økning av selektiviteten. Forsøket med høyt initielt bariuminnhold (identifisert som prøve F på figur 3) viser at selektiviteten øker raskere og forblir på et meget høyt nivå under hele forsøket. 100 % av HCl ble konvertert i disse forsøkene.

Eksempel 4

15 Metallurgisk silisium levert med 46 ppmw kobber og 40 ppmw barium ble knust, malt og siktet til en partikkelstørrelse mellom 180 og 250 μm identifisert som prøve G i tabell 2.

20 En silisiumprøve H, vist i tabell 2 ble fremstilt ved tilsetning av 80 ppm barium i form av bariumsilisidpulver med 26 vekt % barium til silisiumprøve B i tabell 1. Prøve H inneholdt således 80 ppmw barium og 46 ppmw kobber.

25 En silisiumprøve, I, vist i tabell 2, ble fremstilt ved tilsetning av 80 ppmw barium som bariumsilisidpulver med 26 vekt % barium og 154 ppmw kobber i form av silisium inneholdende 3000 ppm kobber, til silisiumprøve B i tabell 1. Prøve I inneholdt således 80 ppmw barium og 200 ppmw kobber.

Tabell 2

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

Prøvene B, G, H og I ble benyttet for fremstilling av triklorsilan i en laboratorie fluidisert sengreaktor som beskrevet ovenfor. Selektiviteten for TCS fremstilt ved bruk av prøvene B, G, H og I er vist på figur 4.

Som det kan ses fra figur 4 resulterte tilsetning av 40 ppmw barium leget med silisium og 46 ppmw kobber til silisium i en økning i TCS selektiviteten, mens tilsetning av 80 ppmw barium som bariumsilisid og henholdsvis 46 ppmw og 200 ppmw kobber resulterte i en meget sterk økning av selektiviteten.

100 % av HCl ble konvertert i disse forsøkene.

Resultatene viser at tilsats av barium fører til en klar økning av TCS selektiviteten mens tilsetning av både barium og kobber resulterer i en meget sterk økning av TCS selektiviteten selv ved relativ lav

bariumtilsats. Som vist i eksempel 1, prøve B, gir tilsats av kobber uten tilsats av barium ingen økning av TCS selektiviteten.

Krav:

- 5 1. Fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250 °C og 1100 °C og ved et trykk mellom 0,5 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengreaktor eller i en fastsengreaktor, k a r a k t e r i s e r t v e d at silisium som tilføres til reaktoren inneholder mellom 40 og 10 000 ppm basert på vekt av barium, og eventuelt mellom 40 og 10 000 ppm basert på vekt av kobber.
- 10 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at silisium som tilsettes til reaktoren inneholder mellom 60 og 1 000 ppm basert på vekt av barium.
- 15 3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium og eventuelt kobber er leget med silisium.
- 20 4. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium eller bariumforbindelser er mekanisk blandet med silisium før silisium tilsettes til reaktoren.
- 25 5. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at kobber eller kobberforbindelser er mekanisk blandet med silisium før silisium tilsettes reaktoren.
- 30 6. Silisium for bruk ved fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass, k a r a k t e r i s e r t v e d at silisiumet er mekanisk blandet med 40 til 10 000 ppm basert på vekt av barium og eventuelt 40 til 10 000 ppm basert på vekt av kobber og hvor resten unntatt normale forurensninger er silisium.
7. Silisium ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at silisiumet er mekanisk blandet med 60 til 1 000 ppm basert på vekt av barium.
- 35 8. Fremgangsmåte for fremstilling av triklorsilan ved reaksjon av silisium med HCl gass ved en temperatur mellom 250 °C og 1 100 °C og

ved et trykk mellom 0,5 og 30 atmosfærer i en fluidisert sengreaktor, i en omrørt sengereaktor eller i en fast sengreaktor, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium eller bariumforbindelser og eventuelt kobber eller kobberforbindelser tilsettes til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere bariuminnholdet basert på silisiuminnholdet i reaktoren til mellom 100 ppm og 50 000 ppm basert på vekt og til å kontrollere kobberinnholdet basert på silisiuminnholdet i reaktoren til mellom 200 og 50 000 ppm basert på vekt.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium eller bariumforbindelser tilsettes til reaktoren i en mengde tilstrekkelig til å kontrollere bariuminnholdet i reaktoren til mellom 200 og 5 000 ppm basert på vekt.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 8-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium og kobber tilført til reaktoren er legeret med silisium.

11. Fremgangsmåte ifølge krav 8-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium eller bariumforbindelser og kobber eller kobber-forbindelser tilført til reaktoren er mekanisk blandet med silisium før blandingen tilføres til reaktoren.

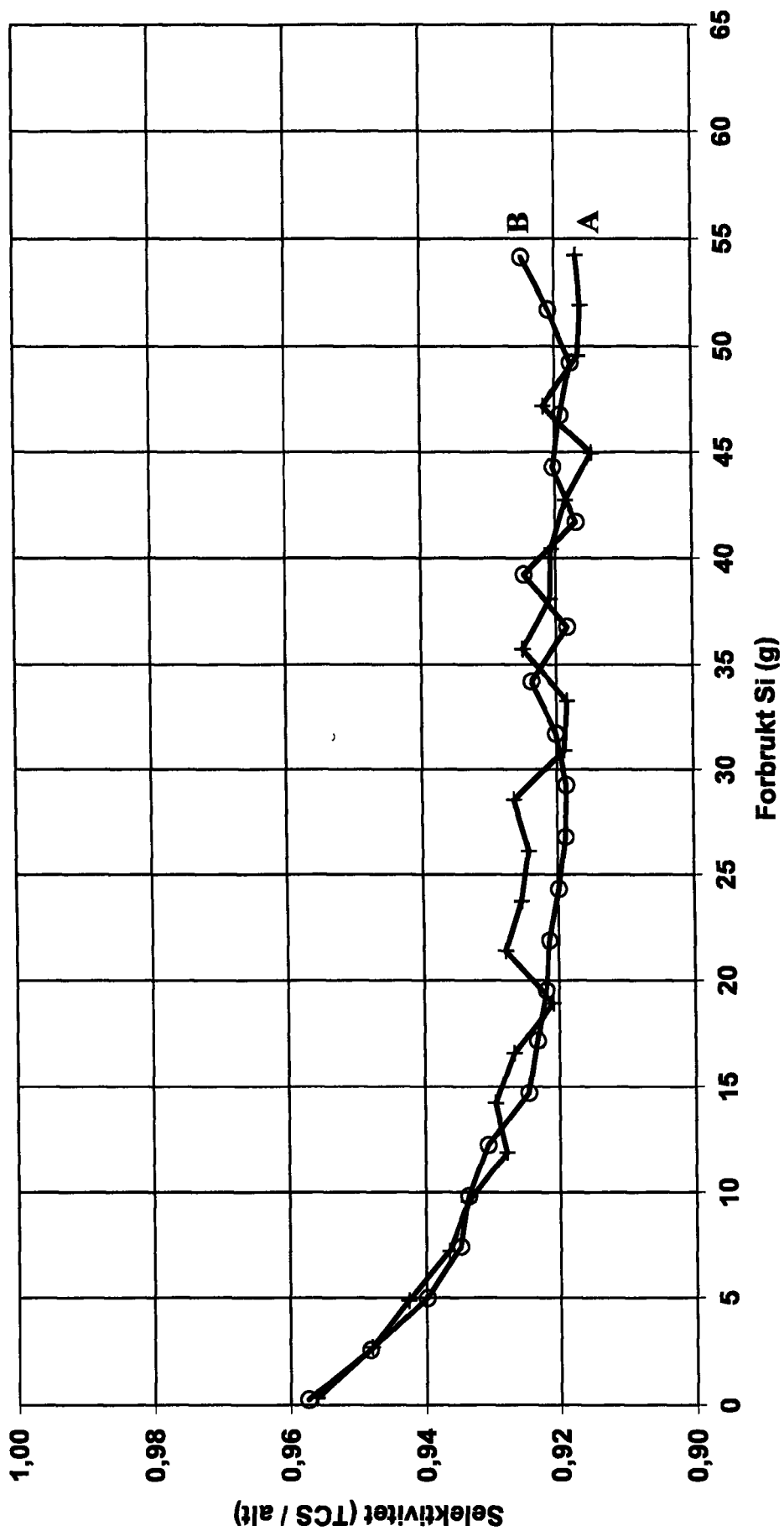
12. Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at bariumforbindelsen er bariumsilisid, bariumklorid, bariumoksid, bariumkarbonat, bariumnitrat og bariumsulfat.

13. Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at kobberforbindelsen er, kobbersilisid, kobberoksider, kobberklorider, kobberkarbonat, kobbernitratt og kobberhydroksid.

14. Fremgangsmåte ifølge krav 8 eller 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at barium eller bariumforbindelser og kobber tilsettes separat til reaktoren.

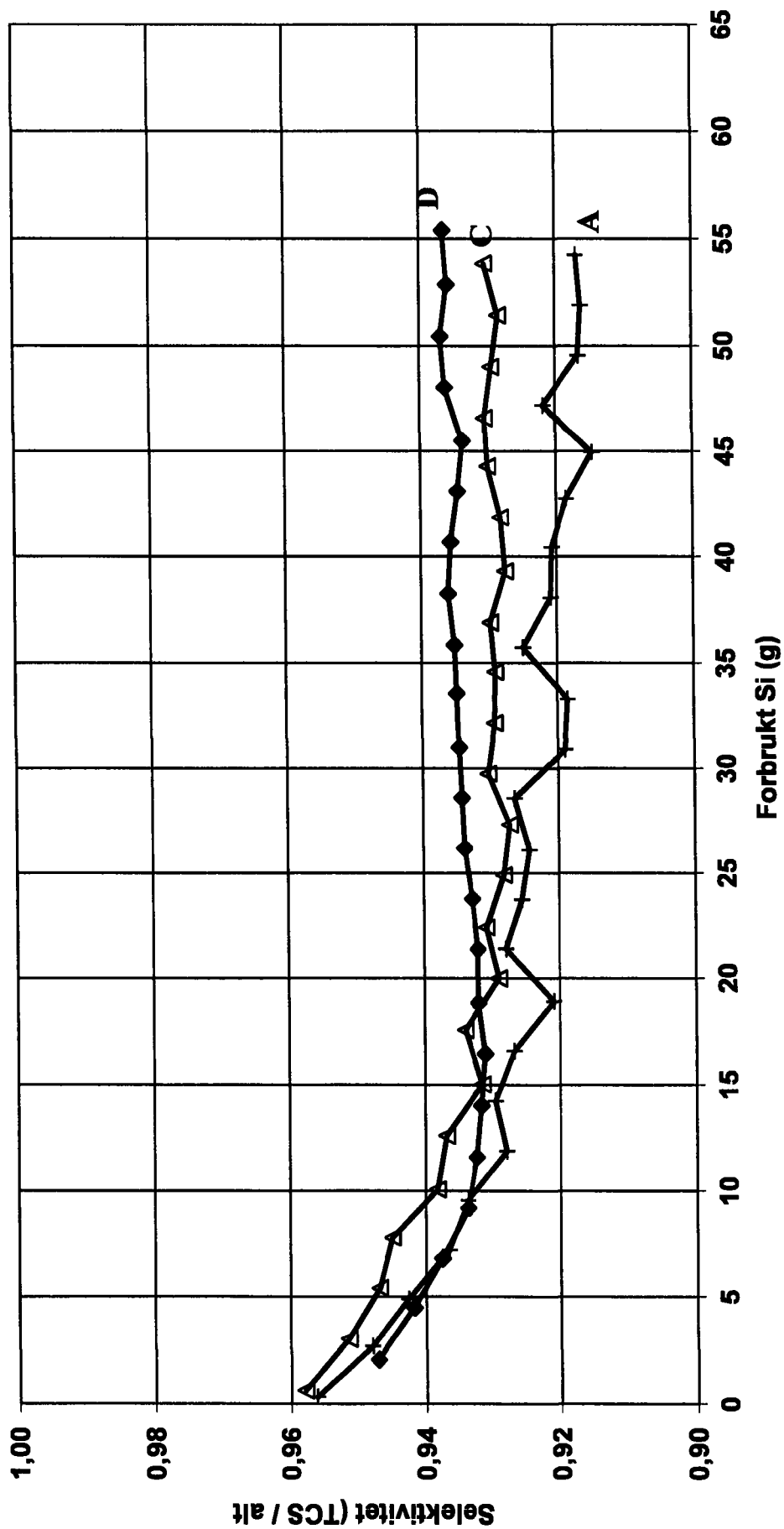
15. Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d a t bariumforbindelsene tilføres til reaktoren sammen med HCl gass.

Selektivitet ved 340°C



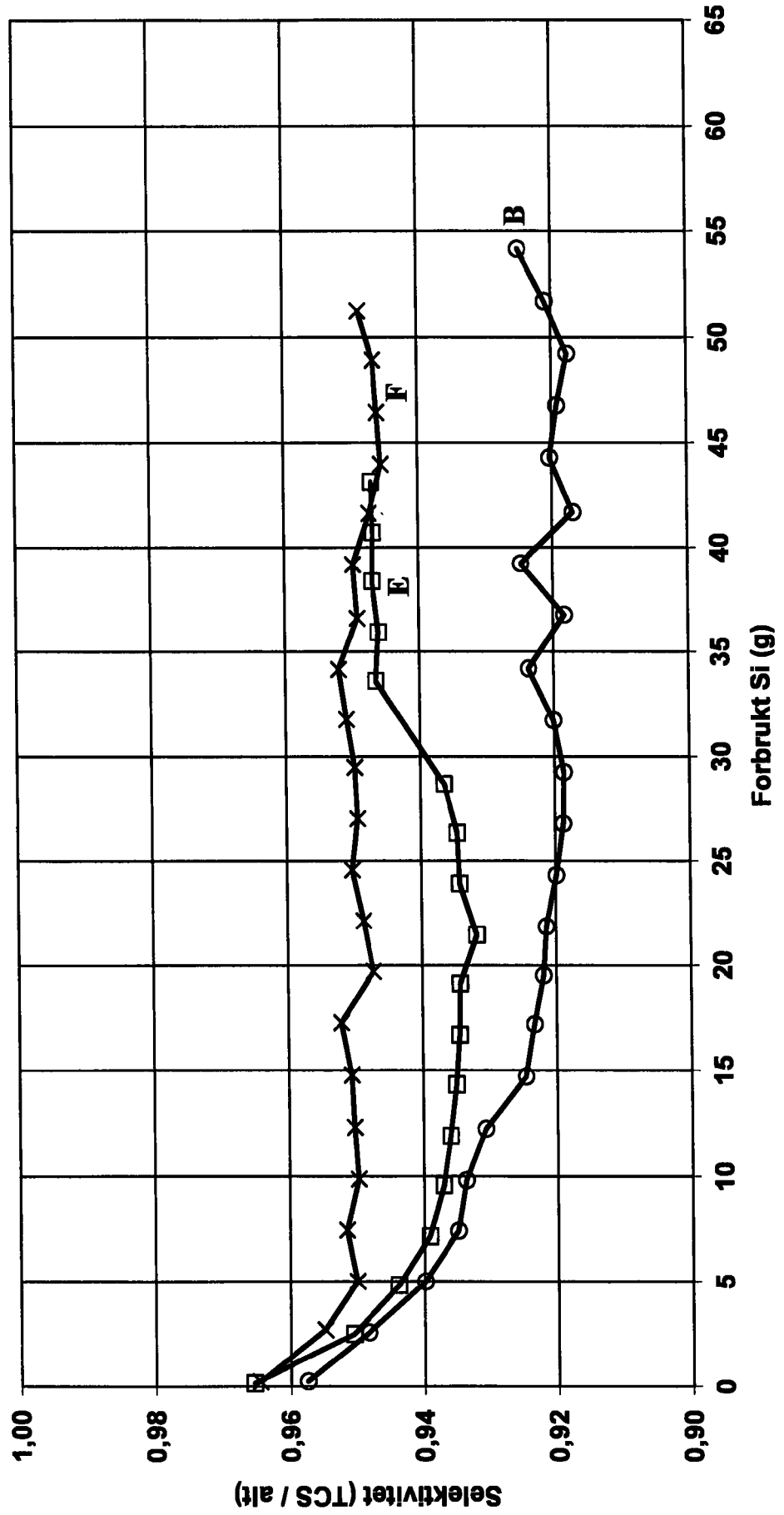
Figur 1

Selektivitet ved 340°C



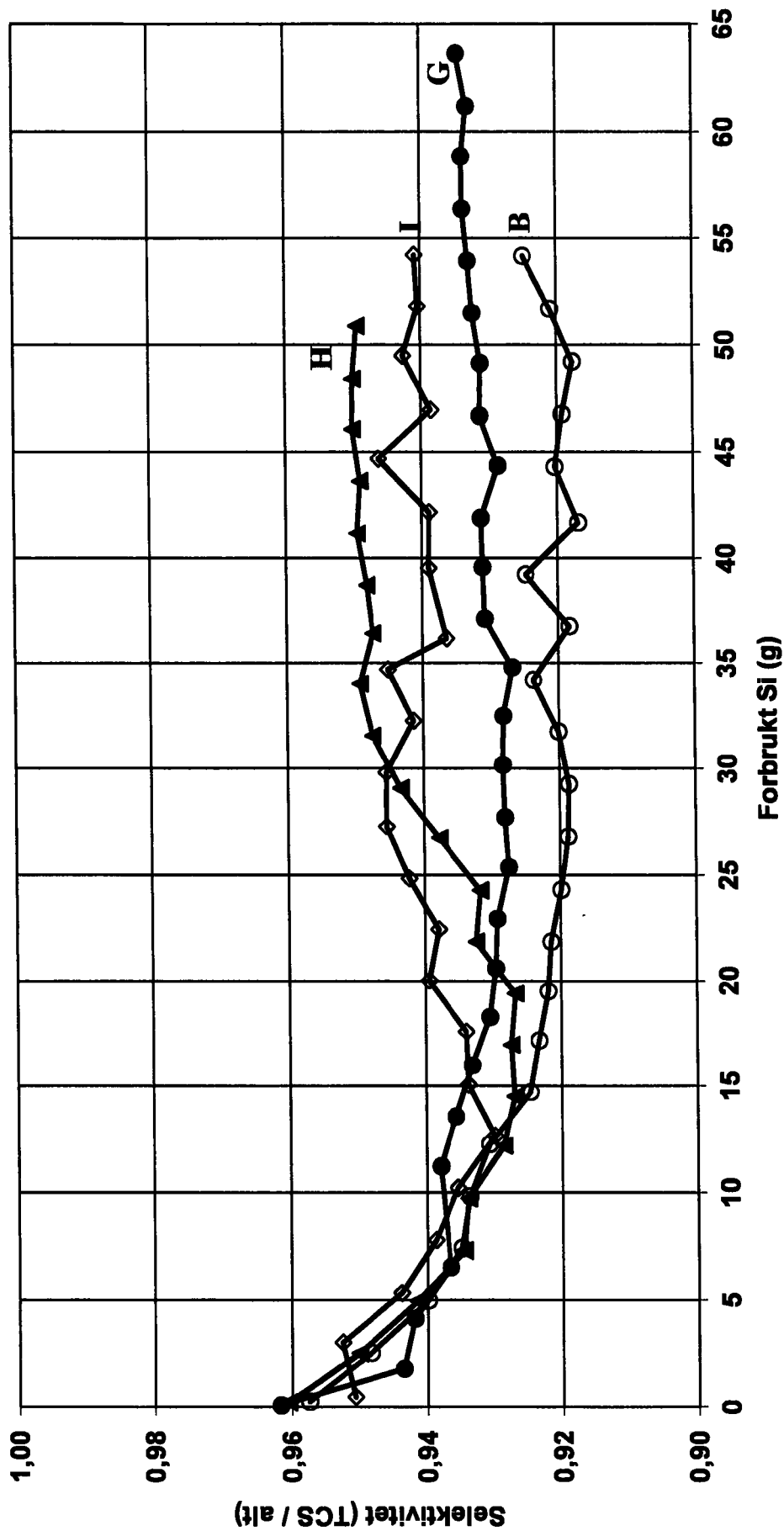
Figur 2

Selektivitet ved 340°C



Figur 3

Selektivitet ved 340°C



Figur 4