

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 31 août 1982.

(30) Priorité

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux appartenants :

(71) Demandeur(s) : RHÔNE POULENC SPECIALITES CHIMIQUES. — FR.

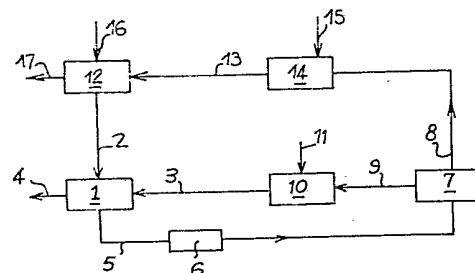
(72) Inventeur(s) : Serge Jacubert, Jean Grosbois et Jean-Michel Verdier.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Jacques Savina.

(54) Procédé continu de préparation de silane.

(57) La présente invention concerne un procédé continu de préparation de réparation de silane dans un mélange de base constitué de sels fondus, ledit procédé impliquant une réaction entre des chlorosilanes et un mélange de base contenant de l'hydure de lithium (réacteur 1) puis, après une éventuelle filtration 6, l'électrolyse du mélange constitué par ledit mélange de base et un excès de chlorure de lithium (électrolyseur 7), puis hydrogénéation dans un réacteur 10 dudit mélange de base contenant du lithium et enfin recyclage dans le réacteur 1 dudit mélange de base contenant l'hydure de lithium.



A1

FR 2 532 293

PROCEDE CONTINU DE PREPARATION DE SILANE

La présente invention concerne un procédé continu de préparation de silane.

5 On a déjà décrit, par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3.078.218 ou dans le brevet Français N° 2.365.518, un procédé de préparation de silane (SiH_4) par réaction de chlorosilanes de formule $\text{SiH}_{4-x} \text{Cl}_x$ dans laquelle x peut être avantageusement égal à 3 ou 4 avec de l'hydrure de lithium (LiH).

10 La réaction chimique mise en oeuvre peut s'écrire :



15 L'hydrure de lithium utilisé provient de la réaction du lithium avec l'hydrogène, ledit lithium provenant de l'électrolyse du chlorure de lithium. Selon le procédé décrit dans ces brevets, il est connu d'effectuer chacune des réactions électrolyse, hydrogénéation et production de silane dans un même milieu constitué par des sels fondus choisis parmi les chlorures alcalins et

20 alcalino-terreux dont l'un est le chlorure de lithium.

25 Selon ce procédé, on réalise les diverses réactions dans un dispositif unique de forte contenance dans lequel le milieu réactionnel joue un rôle de fournisseur de réactif (chlorure de lithium) et un rôle de volant thermique pour l'évacuation des calories générées dans les diverses réactions chimiques. Toutefois, et c'est là l'un des principaux inconvénients du procédé, le milieu réactionnel qui contient du chlorure de lithium, doit être utilisé en quantités très importantes par rapport aux quantités de chlorure de lithium (réactif) qui sont transformées dans les diverses

30 réactions. De plus, la mise en oeuvre d'un dispositif unique dans lequel le milieu réactionnel joue le rôle de volant thermique ne permet pas de mettre en oeuvre chacune des réactions dans des conditions optimum.

35 On connaît par ailleurs d'après la demande de brevet japonais publiée sous le N° 56.169120 (N° de dépôt 55.72789) un procédé semblable à celui décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique qui a été commenté ci-dessus et selon lequel les diverses réactions sont également mises en oeuvre dans un dispositif unique dans

lequel le lithium produit lors de l'électrolyse au lieu d'être hydrogéné immédiatement dès sa formation, est séparé du milieu de sels fondus et transporté dans la zone d'hydrogénéation. Le procédé décrit dans ce brevet présente les mêmes inconvénients que ceux 5 décrits pour le procédé de l'USP N° 3.078.218. De plus, le dispositif de transfert du milieu réactionnel d'une zone de réaction à l'autre est très complexe et difficile à mettre en œuvre industriellement. Par ailleurs, de tels dispositifs uniques rendent malaisée la séparation entre le chlore et l'hydrogène, 10 séparation qui est absolument nécessaire pour la sécurité d'une installation industrielle.

On connaît également d'après le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3.163.590 un procédé de préparation de silane selon les mêmes réactions que celles décrites dans l'US 3.078.218 - dans 15 lequel celles-ci sont mises en œuvre dans un appareillage unique mais dans des zones séparées.

Selon les mises en œuvre décrites dans ce brevet USP 3.163.590 et qui sont illustrées aux figures 2 et 4, il s'avère nécessaire d'opérer la séparation du lithium provenant de l'électrolyse d'avec le mélange de sels fondus avant d'en opérer l'hydrogénéation. Par ailleurs, toutes les réactions mises en jeu dans le procédé de ce brevet doivent être réalisées simultanément sans tenir compte de leur cinétique respectives qui sont très différentes, il s'ensuit une mise en œuvre très délicate de 25 l'ensemble de ces réactions notamment dans les régimes transitoires correspondant au démarrage, à l'arrêt, aux variations de production.

Il a maintenant été trouvé, et c'est là l'objet de la présente invention, que, dans la réaction de préparation en continu du silane par action de chlorosilanes sur l'hydrure de lithium, électrolyse du chlorure de lithium formé puis hydrogénéation du lithium obtenu, les dites réactions étant effectuées en milieu sels fondus dans des réacteurs spécifiques, il n'est pas nécessaire de séparer le lithium métallique provenant de l'électrolyse d'avec le 35 mélange de sels fondus avant d'en opérer l'hydrogénéation.

Cette invention qui va à l'encontre du consensus apparent actuel concernant le procédé de préparation du silane en milieu de sels fondus aussi bien lorsqu'il est mis en œuvre dans un dispo-

sitif unique de forte contenance que dans des zones séparées présente les avantages suivants :

- elle permet une mise en oeuvre très simple et continue dans laquelle un mélange de sels fondus appelé par la suite mélange de base sert de véhicule des divers réactifs utilisés dans les différentes réactions : hydrure de lithium, chlorure de lithium, lithium. Ceci a pour conséquence essentielle de permettre un fonctionnement continu dans lequel le mélange de sels fondus est utilisé en circulation continue et fermée. La circulation des sels fondus avec les réactifs qui est totalement contrôlable permet une maîtrise complète de chacune des réactions et une adaptation optimum de leurs conditions de fonctionnement ; l'invention permet ainsi de maîtriser totalement sans aucune difficulté les régimes transitoires tels que démarrage, arrêt ou variations de production.
- elle permet de minimiser la quantité de mélange sels fondus mis en oeuvre ce qui a pour conséquence de diminuer la taille des dispositifs utilisés.
- elle permet d'optimiser les conditions propres nécessaires à la mise en oeuvre des différentes réactions.

Avec simplicité et souplesse, l'invention résout la plupart des problèmes que posait la fabrication de silane selon les procédés décrits dans l'Art Antérieur. De plus, elle permet une mise en oeuvre à l'échelle industrielle d'un procédé ancien qui malgré de nombreuses études n'avait jamais pu atteindre ce stade.

La présente invention concerne donc un procédé continu de préparation de silane par réaction de chlorosilanes sur de l'hydrure de lithium, électrolyse du chlorure de lithium obtenu et hydrogénéation du lithium obtenu, ces diverses opérations étant effectuées dans des réacteurs spécifiques et dans un mélange de sels fondus constitué par du chlorure de lithium et au moins un chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux, la composition dudit mélange étant voisine de la composition eutectique connue,

caractérisé en ce que :

- les diverses réactions sont réalisées dans un mélange de base constitué d'un mélange de sels fondus comportant du chlorure de lithium, du chlorure de potassium et éventuellement d'autres chlorures alcalins ou alcalino-terreux ; ledit mélange de base

véhicule les divers réactifs mis en oeuvre dans les différentes réactions : l'hydrure de lithium, le chlorure de lithium et le lithium et circule en une boucle fermée entre ces réactions ;

- la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium 5 est effectuée dans un réacteur alimenté en continu d'une part en chlorosilanes et d'autre part en un mélange comportant ledit mélange de base et de l'hydrure de lithium, la proportion d'hydrure de lithium est au plus égale à 21 moles pour 100 moles de mélange de base ; la réaction produit du silane et du chlorure de lithium 10 provenant de la transformation de l'hydrure de lithium ;

- la réaction d'électrolyse du chlorure de lithium est effectuée en milieu naturellement agité dans un électrolyseur alimenté avec le mélange de sels fondus provenant de la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium ; ce mélange de sels fondus 15 est constitué par le mélange de base et le chlorure de lithium issu de ladite réaction, la proportion dudit chlorure de lithium étant au plus égale à 21 moles pour 100 moles de mélange de base ; la réaction d'électrolyse donne naissance d'une part à du chlore et d'autre part à du lithium métallique qui est évacué avec le mélange 20 de base ;

- la réaction d'hydrogénéation du lithium est effectuée de préférence sous agitation dans un hydrogénéateur alimenté d'une part avec le lithium et le mélange de base provenant de l'électrolyseur et d'autre part avec de l'hydrogène ; la réaction d'hydrogénéation 25 produit de l'hydrure de lithium provenant de la transformation du lithium, qui est évacué avec le mélange de base vers le réacteur réalisant la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium pour la production du silane.

La demanderesse a été conduite à définir un mélange de base 30 servant de véhicule aux différents réactifs : LiCl, LiH, Li. Le milieu devant rester fluide et véhiculable d'une réaction à l'autre, la génération du silane conduisant à la formation de LiCl, il est donc nécessaire que le mélange de base soit appauvri en LiCl pour que la température de génération du silane soit la plus faible 35 possible afin d'optimiser la production du silane. C'est ainsi, que selon un mode de réalisation préféré, la composition du mélange de base est choisie comme étant appauvrie de 1 à 4 % en mole de chlorure de lithium par rapport à la composition eutectique des sels composant ledit mélange de base.

Toutefois, il serait possible d'employer des mélanges de base non appauvris en LiCl, mais cela nécessiterait un fonctionnement à une plus haute température pour conserver le mélange fluide et véhiculable et donc diminuerait le rendement de génération de 5 silane par suite de son craquage partiel.

Les chlorures alcalin et/ou alcalino-terreux mis en oeuvre selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi les chlorures de sodium, rubidium, strontium, magnésium, calcium, baryum. Bien que selon le procédé de l'invention on préfère 10 utiliser un mélange de sels fondus à base de chlorure de lithium et de chlorure de potassium, il peut être envisagé, sans sortir du cadre de la présente invention, de remplacer celui-ci par un mélange de sels fondus présentant des propriétés similaires.

Par ailleurs, il est souhaitable lors du transfert du mélange 15 de base enrichi en chlorure de lithium depuis le réacteur où s'effectue la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium jusqu'à l'électrolyseur, d'éliminer les impuretés éventuellement présentes. Les impuretés principales étant des particules solides de silicium, lesdites particules sont 20 avantageusement éliminées par une simple opération de filtration ou par traitement avec du chlore ou du chlorure d'hydrogène.

La réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium a lieu de préférence à une température de 380°C plus ou moins 30°C ; si cette température est trop basse, on peut craindre la 25 précipitation des composants de l'eutectique (c'est-à-dire par exemple que, si l'on utilise des composants présentant un eutectique ternaire, la température minimale utilisable pourra être de 350°C); si, au contraire, cette température est trop élevée (supérieure à environ 410°C), il se développe une réaction parasite 30 de craquage du silane produit qui entraîne des pertes de silicium et l'obligation de purifier le mélange fondu sortant de ce réacteur.

En outre, il peut être avantageux d'éliminer également du mélange de base avant son transfert à l'électrolyseur les traces 35 éventuelles d'hydrure de lithium contenues dans celui-ci ; cette élimination est opérée par exemple par réaction avec HCl ou Cl₂ ou par tout autre moyen.

Les chlorosilanes utilisés dans la réaction avec l'hydrure de lithium proviennent avantageusement de la réaction entre du silicium métallurgique en poudre et du chlorure d'hydrogène ou du chlore provenant eux-mêmes indirectement ou directement de

5 l'électrolyse.

L'hydrure de lithium utilisé dans la réaction avec les chlorosilanes est véhiculé par le mélange de base et provient de l'étape d'hydrogénéation du lithium. La proportion d'hydrure de lithium véhiculé par le mélange de base est de préférence au plus 10 égale à 18 moles pour 100 moles de mélange de base.

La réaction d'électrolyse est réalisée à une température de 450°C plus ou moins 50°C ; on notera que cette réaction d'électrolyse dégage normalement un certain nombre de calories, utilisable pour amener le mélange fondu de 380°C \pm 30°C à 450°C \pm 15 50°C ; une température élevée est favorable dans la mesure où on sait que la conductibilité du mélange de sels fondus augmente avec la température ; par contre, les conditions techniques actuelles (notamment la résistance à la corrosion des matériaux dont on dispose) empêchent d'effectuer cette électrolyse à température 20 supérieure à 500°C, de plus, malgré la protection naturelle du lithium produit contre une réaction de ce lithium avec le chlore produit, on constate qu'à des températures supérieures à 500°C, la réaction de recombinaison du lithium et du chlore devient plus importante.

25 La proportion du chlorure de lithium dans le mélange de base qui provient de la transformation de l'hydrure de lithium est de préférence au plus égale à 18 moles pour 100 moles de mélange de base.

Le chlore produit lors de l'électrolyse peut après 30 éventuellement réaction de combustion avec de l'hydrogène fournir l'acide chlorhydrique qui est avantageusement utilisé avec le silicium métallurgique pour fabriquer les chlorosilanes ainsi qu'il a été décrit ci-dessus. Le chlore ou le chlorure d'hydrogène pouvant également être utilisés pour éliminer, le cas échéant, les 35 impuretés (particules solides de silicium) et/ou l'hydrure de lithium éventuellement présents dans le mélange de base avant l'électrolyse.

La réaction d'hydrogénéation du lithium pour donner de l'hydru-

re de lithium est effectuée à 490°C plus ou moins 20°C. En effet, lorsque la température est trop basse (inférieure à environ 470°C), la vitesse de la réaction d'hydrogénéation est beaucoup trop faible ; par contre, lorsque l'on veut opérer à des températures supérieures à environ 510°C, on se heurte rapidement (compte tenu des possibilités technologiques actuelles) à une corrosion importante des matériaux qui constituent le réacteur d'hydrogénéation.

Le bain de réaction, lors de cette hydrogénéation, doit être agité et on opère de préférence à une pression inférieure à environ 10,5 bars.

Le procédé, selon l'invention, peut être schématisé dans son principe (circulation) et son meilleur mode de réalisation (conditions opératoires) sur les figures 1 et 2.

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement les diverses opérations réalisées et, sur la figure 2, on a représenté, sur un diagramme, les conditions opératoires et les concentrations en chlorure de lithium dans les diverses opérations, selon l'invention.

Sur la figure 1, on représente :

20 - en (1) le réacteur dans lequel se déroule la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium ; ce réacteur est alimenté d'une part (2) par un mélange de chlorosilanes (par exemple HSiCl_3 et SiCl_4) et d'autre part (3) par un mélange comportant le mélange de base (par exemple chlorure de potassium, chlorure de lithium, la concentration en chlorure de lithium étant d'environ 3 % (en mole) inférieure à la concentration de ce sel dans l'eutectique (chlorure de lithium, chlorure de potassium) et de l'hydrure de lithium jusqu'à 21 moles pour 100 moles dudit mélange de base ; il ressort de ce réacteur d'une part du silane (4) SiH_4 et d'autre part (5) ledit mélange eutectique de sels fondus qui comporte au plus 21 % en mole, par rapport au mélange de base, d'un excès de chlorure de lithium ;

- en (6) un filtre par lequel on élimine les particules de silicium contenues dans le mélange sortant de (1) ;

35 - en (7) le réacteur d'électrolyse ; ce réacteur est alimenté par le mélange provenant de (6) ; la réaction d'électrolyse conduit à la production d'une part de chlore (8) non dilué par un gaz inerte et qui peut éventuellement être réutilisé dans la même

installation pour la production des chlorosilanes et d'autre part (9) d'un mélange formé du mélange de base et du lithium, ce produit pouvant être présent jusqu'à une concentration maximale d'environ 21 moles de lithium pour 100 moles de mélange de base ; le lithium 5 (métal) se trouve apparemment sous forme de particules dispersées dans le bain des sels fondus ;

- en (10) le réacteur dans lequel on réalise l'hydrogénéation du lithium contenu dans le mélange fondu provenant de l'électrolyseur (7) ; ce réacteur est bien évidemment alimenté (11) en 10 hydrogène et il en sort (3) un mélange contenant le mélange de base et jusqu'à 21 % en mole au maximum d'hydrure de lithium, étant entendu que la totalité du lithium présent dans le mélange fondu provenant de l'électrolyseur (7) a été transformée en hydrure de lithium ; ce mélange sortant du réacteur d'hydrogénéation est envoyé 15 dans le réacteur (1).

Sur la figure 2, on a représenté les diverses opérations effectuées en se référant d'une part (ordonnée) aux températures utilisées et d'autre part (abscisse) au % en mole du chlorure de lithium contenu dans un mélange chlorure de lithium, chlorure de 20 potassium comme mélange de sels fondus ; on rappelle que l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fond à 352°C et comporte 58,8 % en mole de chlorure de lithium.

Dans cet exemple, le mélange de base dont la composition est représentée par le point A contient 56 % en mole de LiCl, 25 c'est-à-dire que ce mélange contient, par rapport à l'eutectique, un défaut de LiCl d'environ 3 % en mole.

Sur cette figure on peut suivre la composition du mélange binaire LiCl-KCl exprimée en % molaire de LiCl à chacune des étapes du procédé. La figure indique également les températures retenues 30 pour chacune des réactions du procédé et permettent de rester dans le domaine liquide du diagramme.

- A-B représente l'évolution du mélange dans le réacteur (1) ; température de 400°C ;
- B-C représente le chauffage avant l'électrolyse dans 35 l'électrolyseur (7) ;
- C-D représente l'électrolyse ; température à 450°C ;
- D-E représente le chauffage à 490°C avant l'hydrogénéation en E dans le réacteur (10)

- E-A représente le refroidissement pour retour au réacteur (1) ce qui ne modifie pas la composition du mélange en LiCl et KCl ; le mélange obtenu étant alors recyclé dans le réacteur (1).

L'exemple non limitatif suivant illustre l'invention en se référant à la figure 3.

On met en oeuvre le procédé continu dans les conditions suivantes :

- composition du flux sortant du réacteur (1) et allant au dispositif de filtration (6) (en kmol/h)

10	total	2,316
	LiCl	1,470
	KCl	0,840
	Si (k.atome-gramme/h)	0,006
	température moyenne	395°C

15 - composition du flux sortant du réacteur (6) et allant vers le dispositif d'électrolyse (7), la même que ci-dessus, moins les particules de silicium qui ont été éliminées par filtration ;
- l'électrolyse est effectuée à une température moyenne de 450°C
- composition du flux sortant du réacteur (7) et allant vers le 20 dispositif d'hydrogénéation (10) (en kmol/h)

	total	2,310
	LiCl	1,070
	KCl	0,840
	Li (k.atome-gramme/h)	0,400

25 de plus, on récupère (sortie 8) 0,200 kmol/h de chlore. La réaction dans le dispositif d'hydrogénéation est effectuée à une température moyenne de 490°C ;
- composition du flux sortant du dispositif d'hydrogénéation(10) et allant vers le réacteur (1) (en kmol/h), la même que ci-dessus, mais les 0,400 k.atome-gramme/h de Li ont été transformés en 0,400 kmol/h de LiH ;
- le réacteur (1) est alimenté (2) avec un mélange de

0,116 kmol/h de trichlorosilane et 0,013 kmol/h de tétrachlorosilane
35 le flux (4) sortant du réacteur (1) est composé de 0,123 kmol/h de silane et 0,012 kmol/h d'hydrogène.

- le réacteur (14) est alimenté avec 0,200 kmol/h de chlore venant de l'électrolyse (7) par la sortie (8) et 0,200 kmol/h d'hydrogène (15), le flux sortant (13) est constitué de 0,400 kmol/h de chlorure d'hydrogène.
- 5 - le réacteur (12) est alimenté par (13) avec 0,400 kmol/h de chlorure d'hydrogène et par (16) avec 0,130 k atome g/h de silicium métallurgique. Après séparation les flux sortant sont composés en (2) d'un mélange contenant 0,116 kmol/h de trichlorosilane et 0,013 kmol/h de tétrachlorosilane et en (17) de 0,142 kmol/h d'hydrogène.
- 10

REVENDICATIONS

- 1) Procédé continu de préparation de silane par réaction de chlorosilanes sur de l'hydrure de lithium, électrolyse du chlorure de lithium obtenu et hydrogénéation du lithium obtenu, ces diverses opérations étant effectuées dans des réacteurs spécifiques et dans un mélange de sels fondus constitué par du chlorure de lithium et au moins un chlorure alcalin et/ou alcalino-terreux, la composition dudit mélange étant voisine de la composition eutectique connue, 10 caractérisé en ce que :
- les diverses réactions sont réalisées dans un mélange de base constitué d'un mélange de sels fondus comportant du chlorure de lithium, du chlorure de potassium et éventuellement d'autres chlorures alcalins ou alcalino-terreux ; ledit mélange de base 15 véhicule les divers réactifs mis en oeuvre dans les différentes réactions : l'hydrure de lithium, le chlorure de lithium et le lithium et circule en une boucle fermée entre ces réactions ;
 - la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium est effectuée dans un réacteur alimenté en continu d'une part en 20 chlorosilanes et d'autre part en un mélange comportant ledit mélange de base et de l'hydrure de lithium, la proportion d'hydrure de lithium est au plus égale à 21 moles pour 100 moles de mélange de base ; la réaction produit du silane et du chlorure de lithium provenant de la transformation de l'hydrure de lithium ;
 - 25 - la réaction d'électrolyse du chlorure de lithium est effectuée en milieu naturellement agité dans un électrolyseur alimenté avec le mélange de sels fondus provenant de la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium ; ce mélange de sels fondus est constitué par le mélange de base et le chlorure de lithium issu 30 de ladite réaction, la proportion dudit chlorure de lithium étant au plus égale à 21 moles pour 100 moles de mélange de base ; la réaction d'électrolyse donne naissance d'une part à du chlore et d'autre part à du lithium métallique qui est évacué avec le mélange de base ;
 - 35 - la réaction d'hydrogénéation du lithium est effectuée de préférence sous agitation dans un hydrogénéateur alimenté d'une part avec le lithium et le mélange de base provenant de l'électrolyseur, et d'autre part avec de l'hydrogène ; la réaction d'hydrogénéation

produit de l'hydrure de lithium provenant de la transformation du lithium, qui est évacué avec le mélange de base vers le réacteur réalisant la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium pour la production du silane.

5 2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition du mélange de base est appauvrie de 1 à 4 % en mole de chlorure de lithium par rapport à la composition eutectique des sels composant ledit mélange de base.

10 3) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium est effectuée à une température de 380°C plus ou moins 30°C.

4) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyse est effectuée à une température de 450°C plus ou moins 50°C.

15 5) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction d'hydrogénéation est effectuée à une température de 490°C plus ou moins 20°C et sous une pression inférieure à 5 bars.

6) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les chlorosilanes mis en oeuvre ont été obtenus par réaction entre du silicium métallurgique et du chlore ou du chlorure d'hydrogène.

20 7) Procédé selon les revendications 1 et 6, caractérisé en ce que le chlore ou l'acide chlorhydrique utilisés pour la réaction avec le silicium métallurgique proviennent directement ou indirectement de la réaction d'électrolyse.

25 8) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lors du transfert du mélange de base enrichi en chlorure de lithium depuis le réacteur où s'effectue la réaction entre les chlorosilanes et l'hydrure de lithium, jusqu'à l'électrolyseur où on élimine les impuretés solides présentes par filtration ou par 30 traitement avec du chlore ou du chlorure d'hydrogène.

112

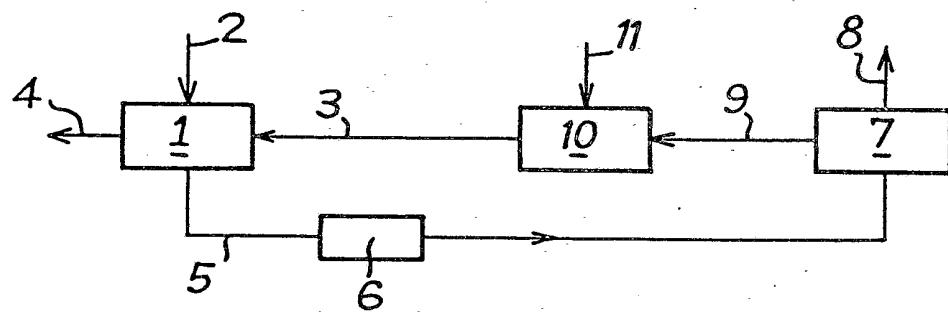


Fig-1

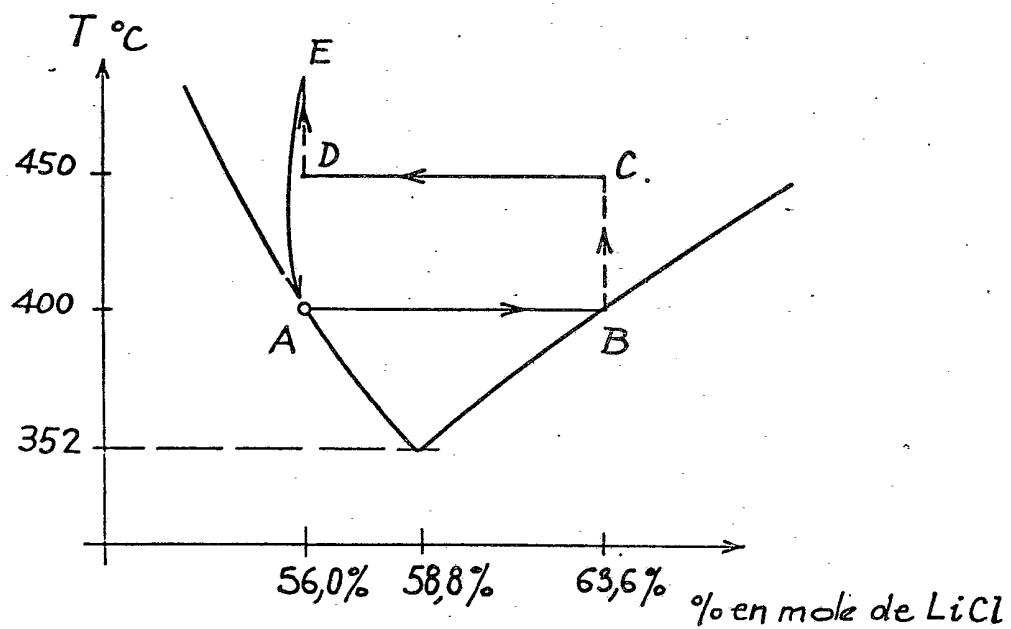
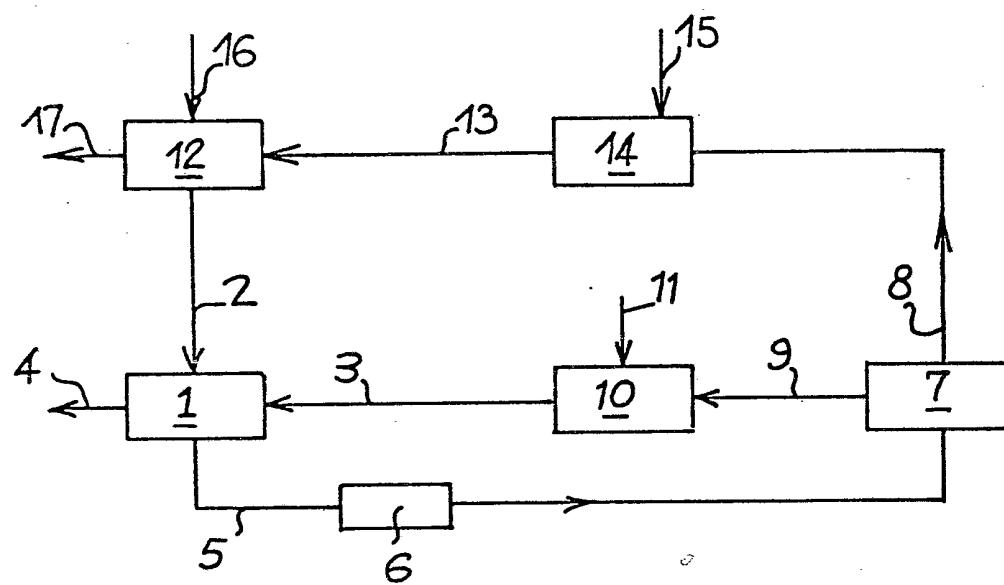


Fig-2

2/2



F19-3