

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 621 904**

②1 N° d'enregistrement national :

**87 14742**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 01 B 31/36; B 01 J 21/06, 21/18.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 19 octobre 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 16 du 21 avril 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : PECHINEY ELECTROMETALLURGIE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Marc J. Ledoux ; Jean-Louis Guille ; Sylvain Hantzer ; Dominique Dubots.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Claude Pascaud, Pechiney.

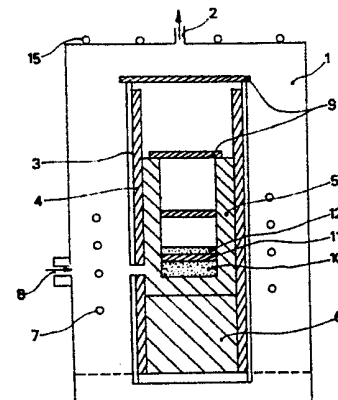
⑤4 Procédé de production de carbure de silicium à grande surface spécifique pour support de catalyseurs.

⑤7 L'invention concerne un procédé de production de grains fins de carbure de silicium, ayant une dimension moyenne submicronique et une surface spécifique au moins égale à  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , destinés notamment à servir de support de catalyseurs pour la pétrochimie, ce procédé consistant à faire réagir des vapeurs de monoxyde de silicium  $\text{SiO}$  sur du carbone.

Selon ce procédé :

— on génère des vapeurs de  $\text{SiO}$  dans une première zone de réaction, par chauffage d'un mélange  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ , à une température comprise entre 1100 et 1400 °C, sous une pression comprise entre 0,1 et 1,5 hPa;

— on met en contact, dans une seconde zone de réaction, les vapeurs de  $\text{SiO}$  avec du carbone réactif, à l'état divisé, de surface spécifique au moins égale à  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , à une température comprise entre 1100 et 1400 °C.



FR 2 621 904 - A1

**PROCEDE DE PRODUCTION DE CARBURE DE SILICIUM  
A GRANDE SURFACE SPECIFIQUE,  
POUR SUPPORT DE CATALYSEURS"**

**DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne un procédé de production de carbure de silicium à grande surface spécifique, destiné notamment à servir de support  
5 de catalyseur dans la pétrochimie.

**ETAT DE LA TECHNIQUE**

Les phases lourdes des pétroles ont l'énorme inconvénient de renfermer  
10 des composés riches en carbone et pauvres en hydrogène, responsables du cokage des catalyseurs, des dérivés azotés et soufrés pouvant être à l'origine de pollutions importantes et neutralisant les propriétés craquantes des catalyseurs, des métaux, enfin, altérant l'efficacité des catalyseurs en se fixant sur ceux-ci.

15 Pour pallier à ces inconvénients, les différentes coupes issues de la distillation sont soumises à une purification : c'est le rôle des hydrotraitements.

Dans ces réactions, les composés hydrocarbonés réagissent catalytiquement  
20 en présence d'hydrogène.

l'hydrocraquage conduit à des molécules plus petites

l'hydrogénation à l'augmentation du rapport H/C et à la saturation des composés aromatiques et oléfiniques

25 l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéazotation<sup>(HDN)</sup>, l'hydrodésoxygénation (HDO) et l'hydrodémétallation (HDM) sont responsables de l'élimination des hétéroatomes et des métaux contenus dans ces hydrocarbures par rupture de la liaison C-S, C-N, C-O ou C-Me.

Les catalyseurs utilisés actuellement sont des catalyseurs à base de  
30 sulfure de molybdène et de sulfure de tungstène. Ils se composent d'une phase active, responsable de l'activité, supportée sur des matériaux appropriés assurant la stabilité de celle-ci.

Le précurseur de la phase active est constitué d'oxydes mixtes associant

des éléments du groupe VIB (Mo, W) et des éléments du groupe VIII (Fe, Co, Ni). Ces oxydes sont sulfurés avant utilisation afin de leur assurer activité et stabilité requises.

Les catalyseurs sont déposés sur un support.

- 5 Le rôle du support est de maintenir la phase active dans un état de haute dispersion, grâce à une grande surface spécifique. Il est nécessaire que celui-ci soit de bonne qualité pour résister mécaniquement aux sévères conditions de température et de pression, et aux régénérations successives. Les principaux supports de catalyseurs utilisés dans l'industrie sont
- 10 des alumines dont la texture peut être modifiée au cours de leur préparation ou des alumino-silicates amorphes ou parfois cristallins (zéolithes), dopés quelquefois avec d'autres oxydes.

Le catalyseur se désactive progressivement en fonction du temps sous

15 l'action du coke et des métaux. Ainsi le traitement des phases lourdes pose d'énormes problèmes d'empoisonnement.

L'accumulation de coke est liée à la décomposition de composés aromatiques à haut poids moléculaire. Elle entraîne une baisse d'activité compensée dans un premier temps par une augmentation adéquate de température. Mais

20 périodiquement, ce coke doit être brûlé et le catalyseur est recyclé. Le nombre de ces cycles n'est pas illimité car la phase active du catalyseur pénètre peu à peu dans le support et n'est donc plus accessible aux produits.

- 25 Lors de la réaction, les métaux, principalement le vanadium et le nickel, sous forme de complexes organométalliques et de porphyrines, se déposent sur le catalyseur, bouchant progressivement les pores de celui-ci. Aucune méthode de régénération n'est économiquement possible et le catalyseur doit être remplacé. Le recyclage des métaux de la phase active ainsi
- 30 que du vanadium n'est pas, non plus, économiquement faisable ; la présence de l'ion aluminate après oxydation poussée du catalyseur empoisonné oblige le passage par une fusion alcaline, non applicable aux tonnages utilisés couramment (plusieurs dizaines de tonnes).

35 Le carbure de silicium pourrait constituer un support de catalyseur idéal. En effet, il résiste au double empoisonnement par le coke et par les métaux :

- par le coke :

Lors de la régénération du catalyseur, il y a formation de points chauds (combustion de grains de coke, très exothermique). En ces endroits, la phase active du catalyseur passe dans le support sous forme d'aluminates.

5 L'utilisation de SiC résoudrait cet inconvénient et augmenterait ainsi la durée de vie du catalyseur.

- par les métaux :

Après empoisonnement par les métaux le SiC, grâce à son inertie chimique, pourrait être traité et fournir ainsi une source intéressante de  
10 vanadium, (on ne sait pas actuellement extraire le vanadium d'un support en alumine) et permettre la récupération du molybdène et du cobalt par exemple.

Malheureusement, on ne sait pas produire, à ce jour, du carbure de silicium  
15 à grande surface spécifique, comparable à celle de l'alumine, c'est-à-dire situé dans la gamme de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme, et même au-delà si possible.

Dans la publication "Proceed. Brit. Ceram. Soc. Mai 1983, pages 1254  
20 et suivantes, P. KENNEDY et B. NORTH ont décrit un procédé expérimental de production de carbure de silicium à grain fin (grosueur moyenne des particules de 3 à 4,5 micromètres), par passage de vapeurs de monoxyde de silicium SiO sur un substrat carboné divisé, à une température de l'ordre de 1400 à 1500°C. Malheureusement, le carbure de silicium obtenu  
25 a une surface spécifique très basse, de l'ordre d'une dizaine de mètres carrés par gramme, ce qui exclut tout usage comme support de catalyseur. De même, le procédé décrit dans la demande de brevet GB-A-2017667, qui consiste également à faire réagir SiO sur C entre 1340 et 1440°C sous une pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mm Hg, conduit à une poudre de SiC de  
30 type  $\beta$  ayant une surface spécifique de  $15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Quant au procédé classique, dit procédé Acheson, (réaction de SiO<sub>2</sub> sur C à température élevée, très supérieure à 2000°C), on sait qu'il produit un carbure de silicium cristallisé à structure massive qui ne convient absolument pas comme support de catalyseur.

35

#### OBJET DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un procédé de production de grains

fins de carbure de silicium, ayant une dimension moyenne submicronique et une surface spécifique au moins égale à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , destinés notamment à servir de support de catalyseurs pour la pétrochimie, ce procédé consistant à faire réagir des vapeurs de monoxyde de silicium SiO sur  
5 du carbone caractérisé en ce que :

- on génère des vapeurs de SiO dans une première zone de réaction, par chauffage d'un mélange  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ , à une température comprise entre 1100 et  $1400^\circ\text{C}$ , sous une pression comprise entre 0,1 et 1,5 hPa
  - 10 - on met en contact, dans une seconde zone de réaction, les vapeurs de SiO avec du carbone réactif, à l'état divisé, de surface spécifique au moins égale à  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , à une température comprise entre 1100 et  $1400^\circ\text{C}$ .
- De préférence, la température de génération de SiO est comprise entre  
15 1200 et  $1300^\circ\text{C}$ , et la température de réaction de SiO sur C est comprise entre 1100 et  $1200^\circ\text{C}$ .

Les figures 1 à 3 montrent l'appareillage utilisé pour la mise en oeuvre de l'invention.

20 La figure 1 montre l'ensemble de l'appareillage.

Les figures 2 et 3 montrent deux configurations possibles du creuset réactionnel.

#### A - Description du réacteur

25 Le réacteur, dans lequel est effectuée la préparation du SiC à grande surface spécifique comporte une enceinte étanche 1 dans laquelle on peut faire le vide par une pompe (non représentée) reliée à l'ajutage 2.

Dans l'enceinte 1 on a placé un tube en silice 3 revêtu intérieurement de feutre de carbone 4, agissant comme isolant et séparateur.

30 A l'intérieur du tube 3 est disposé un creuset de graphite 5 supporté par un bloc de graphite 6. Le creuset 5 est chauffé par induction, au moyen de l'enroulement 7. Une fenêtre de visée 8 permet la mesure de température par pyrométrie optique. Le creuset 5 est recouvert d'une plaque en feutre de carbone 9, ainsi que la partie supérieure du tube  
35 du silice 3, de façon à éviter que le SiO en excès n'aille se condenser sur la paroi interne du four. Le couvercle comporte un circuit 15 de refroidissement par circulation d'eau.

Le mélange  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$  10 est placé dans le fond du creuset en graphite 5 ; et le carbone, sur lequel va s'effectuer la réaction  $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ , est placé au-dessus.

Il peut être disposé selon deux configurations :

5 Selon la figure 2, le mélange 10 ( $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ ) est recouvert d'une plaque 11 de feutre de carbone destinée à séparer la zone de génération de  $\text{SiO}$  de la zone de formation de  $\text{SiC}$ , puis d'une couche 12 de poudre de carbone réactif. Au-dessus de cette couche 12, et à une certaine distance (par exemple vers la mi-hauteur du creuset), on peut rajouter une plaque  
10 supplémentaire 13 de feutre de carbone, toujours dans le même but de retenir un excès éventuel de  $\text{SiO}$ .

Selon la figure 3, le mélange précurseur 10 ( $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ ) est séparé de la zone de réaction  $\text{SiO} + \text{C}$  par une entretoise qui peut être constituée par exemple, par une feuille de feutre de graphite, de largeur h, enroulée  
15 en spirale. Cette largeur h, qui détermine l'écartement entre la zone de génération de  $\text{SiO}$  et la zone de réaction  $\text{SiO} + \text{C}$  est modifiable en tant que paramètre de la réaction. Cette séparation est surmontée par une feuille de feutre de carbone 11 et une couche de poudre de carbone réactif  
20 12. En faisant varier h, on augmente la cinétique de génération de  $\text{SiO}$  sans accroître la température de formation de  $\text{SiC}$ .

#### B - Description du procédé

Le mélange 10 précurseur  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$  est chauffé sous pression réduite  
25 -de l'ordre de 0,1 à 1,5 mm hPa à une température au plus égale à  $1400^\circ\text{C}$ , et, de préférence, comprise entre  $1100^\circ$  et  $1400^\circ\text{C}$ .

Les vapeurs de  $\text{SiO}$  générées traversent le séparateur en feutre de carbone 11, puis la couche de poudre de carbone réactif 12, dans laquelle se produit la réaction  $\text{SiO} + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$ .

30 Le choix du "carbone réactif" influence sensiblement le déroulement de la réaction.

On a utilisé :

- des pastilles de graphite (obtenues par agglomération de poudre).
- du charbon actif pulvérulent (obtenu par broyage de granulés tamisés  
35 pour obtenir une granulométrie de 0,250 à 0,425 mm, et ayant une surface spécifique de l'ordre de  $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ . (Activated Charcoal fourni par la Société FLUKA)
- du charbon actif dopé à l'hafnium ou à l'uranium, ou au zirconium par

imprégnation en solution à partir de composés acétyl-acétonates, puis carburé sous argon, 4 heures à 450°C. Le dopage est de l'ordre de 4 à 4,5 % en poids d'U ou Hf ou Zr. La surface spécifique du carbone est alors quelque peu réduite, mais le taux de transformation est sensiblement  
5 augmenté.

Les paramètres ont été :

- la quantité de mélange précurseur  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$
- la température
- la durée

10 . Quantité de précurseur : on a fixé un rapport de 4 parties en poids de précurseur pour 2,5 parties en poids de carbone. On travaille ainsi en excès de SiO, ce qui assure la reproductibilité des conditions opératoires. Le mélange  $\text{SiO}_2 + \text{Si}$  est de préférence équimoléculaire, mais il n'y a pas d'inconvénient à opérer avec des mélanges s'écartant quelque  
15 peu de la stoechiométrie.

. Température :

La structure est d'autant plus fine que la réaction de SiO sur le carbone a lieu à basse température.

20 A 1400°C, on obtient des particules ayant une dimension moyenne de l'ordre de 0,2 micromètres dans la configuration de la figure 2, et encore plus fine dans la configuration de la figure 3, pour une hauteur h de séparation des deux compartiments (génération de SiO et réaction de SiO sur C) égale à 40 mm.

25 A 1250°C, on obtient dans les deux configurations, des particules plus fines ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ), ainsi que quelques trichites. On a constaté que l'on pouvait opérer à une température aussi basse que 1100°C.

Si l'on effectue, lors de la montée en température, un palier de dégazage, on constate que la surface spécifique du SiC obtenu est augmentée.

30 Ce dégazage peut être effectué à la température ambiante (par exemple pendant 45 min)(30 Min à 1 heure), mais il est particulièrement efficace s'il est effectué vers 875°C (entre 850 et 900°C), pendant une durée pouvant aller de 1 à 4 heures.

. Durée

35 La durée de maintien à la température de réaction (1100°C/1400°C) est comprise, de préférence entre 4 et 7 heures, en raison de la lenteur de la cinétique dans cette gamme de température.

**C - Caractérisation du SiC obtenu**

Dans les différents cas, on recueille le substrat carboné recouvert de SiC du type  $\beta$  cristallisé dans un réseau cubique à faces centrées. Le SiC a une couleur qui peut aller du bleu foncé au gris souris ou au vert d'eau, plus ou moins foncé.

En vue d'éliminer le substrat carboné, qui pourrait fausser les mesures de surface spécifique, on procède à une calcination à l'air, à une température de 600 à 700°C pendant 1 à 2 heures (par exemple).

Sur les grains de SiC obtenus, on procède aux observations et mesures suivantes :

. Perte au feu (lors de la calcination du substrat carboné) ce qui permet de connaître le rendement de transformation.

. Caractérisation radiocristallographique, par diffraction de rayons X dans une chambre Debye-Scherrer.

15 . Observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage.

. Mesure de la surface spécifique

La technique de mesure utilisée est basée sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, qui ont proposé l'équation BET :

$$20 \quad P/(P-P_0).V_a = 1/V_m.C + (C+1)/V_m.C \times P/P_0$$

P : pression d'adsorption à l'équilibre

P<sub>0</sub> : pression de saturation

V<sub>a</sub> : volume adsorbé dans une couche monomoléculaire

P/P<sub>0</sub> : pression relative

25 C : constante relative à l'énergie

V<sub>m</sub> : volume de gaz nécessaire pour couvrir l'échantillon d'une monocouche de gaz

Pour un échantillon donné, le volume V<sub>m</sub> et la constante C sont invariants.

L'équation BET devient alors :

$$30 \quad P/(P-P_0).V_a = z.P/P_0 + y \quad \text{avec } C = 1/V_m.y \text{ et } V_m = 1/(y+z)$$

Pour calculer la surface spécifique, le volume V<sub>m</sub> doit être converti en unités de surface.

La conversion se fait comme suit :

- Soit n le nombre de molécules adsorbées dans 1 ml :

35

$n = N/22414$  N : nombre d'Avogadro

- La surface couverte par 1 ml de gaz est donc  $S_0$  :

$$S_0 = n \cdot a$$

a : surface des molécules adsorbées

$$a = A \cdot 0,866 \cdot (M/4Nd^2)^{2/3}$$

M : masse moléculaire du gaz      d : densité du gaz en phase liquide

5

-  $V_m$  correspond donc à une surface S :

$$S = S_0 \cdot V_m$$

- Si w est la masse de l'échantillon étudié :

$$\text{Surf. Spéc.} = S/w$$

10 Le volume  $V_m$  de gaz adsorbé est calculé en mesurant la variation de pression résultant de l'adsorption d'un volume connu de gaz, sur un échantillon préalablement dégazé et de masse connue.

Le gaz est introduit dans une chambre de volume variable jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur donnée.

15 La chambre est alors connectée à une burette elle-même mise sous vide et contenant l'échantillon préalablement dégazé. La burette est maintenue à la température de l'azote liquide.

Lorsque, pendant le temps t présélectionné (5 mn), la pression dans l'ensemble chambre-burette reste constante, on considère que l'échantillon

20 n'adsorbe plus de gaz ; la burette est alors isolée de la chambre.

Le piston de la chambre comprime le gaz résiduel, de façon à obtenir la valeur initiale de la pression dans la chambre.

Le déplacement du piston correspond au volume  $V_m$ .

La lecture donne directement  $S = S_0 \cdot V_m$  en  $m^2/g$

25

. Examen chimique

Sur certains échantillons, on a effectué des lavages à l'acide fluorhydrique, pour détecter la formation éventuelle de  $SiO_2$ , et procédé à des dosages de carbone résiduel.

30

### RESULTATS

En optimisant les conditions de réaction, on a obtenu des surfaces spécifiques atteignant jusqu'à  $400 m^2/g$ , qui sont à comparer avec la surface du SiC obtenu dans la publication citée au titre de l'art antérieur

35 ( $1 m^2/g$ ), et avec la surface de  $200 m^2/g$  des alumines utilisées

habituellement comme support de catalyseurs en pétrochimie.

Le tableau I résume les conditions dans lesquelles ont été effectués les essais conduisant aux surfaces spécifiques les plus élevées.

TABLEAU I

N° d'essai	1	2	3	4
Température de réaction en °C	1225	1250	1250	1250
Dégazage Durée/T°C	4h30 875	45 min 20	2 h 875	1 h 875
Nature du Carbone Dopage	Charbon Actif	Charbon Actif	Charbon Actif 4% U	Charbon Actif
Aspect du SiC obtenu	Bleu foncé	Gris foncé	gris clair	Gris foncé
Perte par calcina- tion %	28	21	40	18
Dimensions moyennes des grains $\mu\text{m}$	0,2	0,1	0,1	0,1
Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	196	141	363	121

**APPLICATION**

De façon à vérifier la qualité des catalyseurs sur substrat de SiC à grande surface spécifique, selon l'invention, on a réalisé un lot de catalyseurs mixtes au Cobalt-Molybdène, destinés à des réactions d'hydrotraitement HDS en phase soufrée (hydro-désulfuration) le support étant du SiC de granulométrie 0,250/0,425 mm et de surface spécifique 170 $\text{m}^2/\text{g}$ , que l'on imprègne, par les méthodes connues, appliquées aux catalyseurs classiques sur charbon actif ou silice ou alumine.

Le sel de départ pour l'imprégnation du Mo est de l'heptamolybdate d'ammonium de formule :



La quantité de sel, qui est l'élément actif, est dissoute dans le solvant (eau), dont le volume est de l'ordre du volume poreux de la masse de support utilisé.

5 Le catalyseur est préparé en versant la solution sur le support. Le catalyseur ainsi imprégné est laissé au repos pendant deux heures à température ambiante, puis étuvé à 120°C pendant une nuit et sulfuré directement in situ, et enfin calciné à l'air dans un four à 500°C pendant deux heures (dans le cas du traitement type silice ou alumine uniquement).

10 On recommence la même opération pour imprégner le cobalt, le sel de départ est alors du nitrate de cobalt de formule :  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ .

15 Pour calculer la quantité de sel de nitrate de cobalt, on doit tenir compte d'un rapport atomique de 0.3, entre Mo et Co qui a été vérifié par analyse par activation neutronique. Ce rapport correspond au maximum de synergie qui existe entre Co et Mo.

20 On a effectué une série de tests comparatifs, utilisant, comme support de ce même catalyseur, du Charbon actif, de la silice, de l'alumine, du SiC à faible surface spécifique (20 m<sup>2</sup>/g), du SiC selon l'invention (170m<sup>2</sup>/g).

On a pris, comme critère d'efficacité la vitesse d'hydrodésulfuration (HDS) du thiophène transformé par gramme de catalyseur, et par seconde ou par gramme de catalyseur par seconde et par mètre carré.

25 Les résultats figurent sur le tableau II.

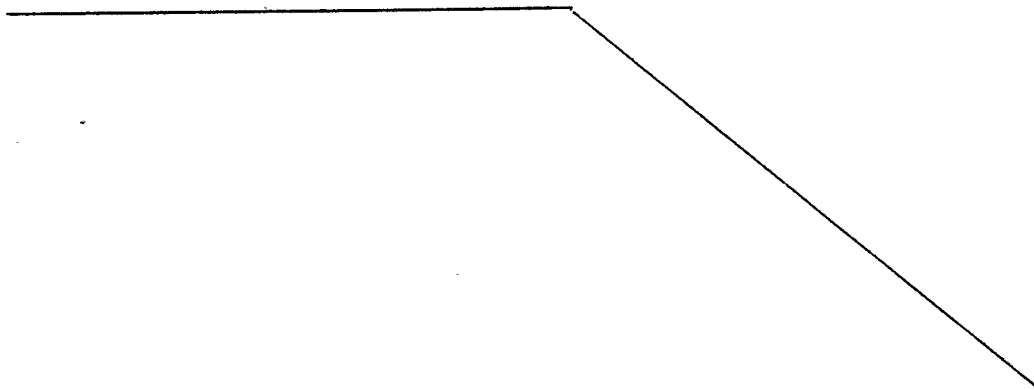


TABLEAU II

	Nature du support de catalyseur	Vitesse de réaction d'hydro- désulfuration du thiophène	
		mol/g.s	mole/g.s.m <sup>2</sup>
5	Charbon actif 1150 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	20 000	17
	Silice 550 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	2 480	4,5
	Alumine 220m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	15 000	75
10	SiC 20 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	200	7
	SiC 170 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	2 630	15
	SiC (5,8 % U) 363 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	8 300	23

15

Ces résultats peuvent être considérés comme très satisfaisants, surtout si l'on tient compte du fait que le catalyseur sur support de SiC peut être aisément régénéré et récupéré en fin de vie.

## REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de production de grains fins de carbure de silicium, ayant une dimension moyenne submicronique et une surface spécifique au moins égale à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , destinés notamment à servir de support de catalyseurs pour la pétrochimie, ce procédé consistant à faire réagir des vapeurs de monoxyde de silicium SiO sur du carbone caractérisé en ce que :
- 5
- on génère des vapeurs de SiO dans une première zone de réaction, par chauffage d'un mélange  $\text{SiO}_2+\text{Si}$ , à une température comprise entre  $1100$  et  $1400^\circ\text{C}$ , sous une pression comprise entre  $0,1$  et  $1,5 \text{ hPa}$ ;
- 10
- on met en contact, dans une seconde zone de réaction, les vapeurs de SiO avec du carbone réactif, à l'état divisé, de surface spécifique au moins égale à  $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , à une température comprise entre  $1100$  et  $1400^\circ\text{C}$ .
- 15
- 2 - Procédé, selon revendication 1, caractérisé en ce que la température de génération de SiO est comprise de préférence entre  $1200$  et  $1300^\circ\text{C}$ .
- 3 - Procédé, selon revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction de SiO sur C est comprise, de préférence, entre  $1100$  et  $1200^\circ\text{C}$ .
- 20
- 4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le carbone réactif est un carbone activé ayant une surface spécifique au moins égale à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .
- 25
- 5 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le charbon réactif est dopé par une addition de 1 à 10 % en poids d'un élément métallique choisi parmi l'Uranium, le Hafnium, le Zirconium.
- 30
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, lors de la montée à la température de réaction ( $1100-1400^\circ\text{C}$ ), on effectue un palier de dégazage.
- 35
- 7 - Procédé, selon revendication 6, caractérisé en ce que le palier est effectué à la température ambiante, pendant une durée de 30 Min à

1 heure.

8 - Procédé, selon revendication 6, caractérisé en ce que le palier est  
effectué à une température comprise entre 850 et 900°C, pendant une  
5 durée de 1 h à 4 heures.

9 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé  
en ce qu'il est mis en oeuvre en atmosphère de gaz inerte (argon  
ou hélium).  
10

