

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 626 497**

②1 N° d'enregistrement national :

**88 01399**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : B 01 J 21/18, 21/06; B 01 D 53/36; C 01 B 31/36.

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION  
À UN BREVET D'INVENTION**

**A2**

②2 Date de dépôt : 29 janvier 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 31 du 4 août 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés : 1<sup>re</sup> addition au brevet 87 14742 pris le 19 octobre 1987.

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 Application du carbure de silicium à grande surface spécifique à des réactions catalytiques à température élevée.

⑤7 L'invention concerne une application du carbure de silicium à grande surface spécifique au moins égale à 100 m<sup>2</sup> par gramme, selon revendication 1 de la demande de brevet principal, à la mise en œuvre de réactions catalytiques à température élevée, supérieure à 500 °C, et pouvant être comprise entre 650 et 800 °C, telles que les supports de catalyseurs destinés aux pots d'échappement de moteurs à combustion interne, et à l'oxydation ménagée des hydrocarbures à faible masse moléculaire, notamment le méthane, en hydrocarbures à masse moléculaire plus élevée et chaîne carbonée plus longue.

**FR 2 626 497 - A2**

**APPLICATION DU CARBURE DE SILICIUM A GRANDE SURFACE SPECIFIQUE  
A DES REACTIONS CATALYTIQUES A TEMPERATURE ELEVEE**

**DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION**

La présente invention constitue une addition à la demande de brevet principal 87-14742, déposée le 19 octobre 1987, et plus précisément une application nouvelle du carbure de silicium à grande surface spécifique, au moins égale à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , décrit et revendiqué dans la demande principale, 5 comme support de catalyseur pour des réactions à température élevée, supérieure à  $500^\circ\text{C}$  et de préférence située entre  $650$  et  $800^\circ\text{C}$ .

**RAPPEL DE L'OBJET DE LA DEMANDE DE BREVET PRINCIPAL**

Dans la demande de brevet principal, on a décrit un procédé de préparation 10 de carbure de silicium à grande surface spécifique, au moins égale à 100 mètres carrés par gramme, procédé consistant à générer des vapeurs de monoxyde de silicium dans une première zone d'un réacteur puis à mettre ces vapeurs en contact, dans une deuxième zone du réacteur avec du carbone réactif à l'état divisé, à surface spécifique au moins égale à  $200 \text{ m}^2$  15 par gramme. Le carbure de silicium ainsi produit a une surface spécifique au moins égale à  $100 \text{ m}^2$  par gramme, et pouvant atteindre jusqu'à  $400 \text{ m}^2$  par gramme, en particulier lorsqu'il est dopé à l'uranium, ou par des lanthanides (en particulier le Cérium) ou par du Titane, du Zirconium ou du Hafnium.

20 Ce carbure de silicium à grande surface spécifique convient particulièrement bien comme support de catalyseurs en pétrochimie, en remplacement des supports traditionnels tels que l'alumine, car ils résistent mieux à "l'empoisonnement" par les impuretés et surtout aux 25 cycles de régénération à température élevée, et enfin ils permettent une récupération plus aisée des métaux précieux constituant le catalyseur.

**OBJET DE L'INVENTION**

La demanderesse a trouvé que le carbure de silicium à grande surface 30 spécifique, objet de l'invention principale, constituait un excellent support de catalyseurs pour de nombreuses réactions chimiques à température élevée, s'effectuant en présence d'un catalyseur, autres que celles que l'on met en jeu en pétrochimie, et qui n'apparaissaient pas comme évidentes pour l'homme de l'art. Parmi ces applications nouvelles, on peut citer 35 de façon non-limitative :

- les pots d'échappement des moteurs à combustion interne, destinés à convertir le monoxyde de carbone et les éventuels hydrocarbures imbrûlés en dioxyde de carbone et eau, et pour lesquels on utilise actuellement de l'alumine activée avec des sels de rhodium et/ou de platine.

5

Le carbure de silicium à surface spécifique élevée ( $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ) peut être activé par imprégnation avec un sel de rhodium (tel que le chlorure) et/ou de platine (sel d'acide hexachloroplatinique) à une concentration égale et même inférieure (à efficacité égale) à celles

10

que l'on met en œuvre dans le cas de l'alumine.

Outre une diminution du prix de revient, on constate une durée de vie utile sensiblement accrue des pots catalytiques utilisant le carbure de silicium selon l'invention comme support de catalyseur. En particulier, de tels pots sont insensibles à des élévations brutales de la température

15

des gaz d'échappement.

- Les catalyseurs dits "d'oxydation ménagée" des hydrocarbures à faible masse moléculaire tels que le méthane, qui sont souvent à base d'oxyde de lithium ou de manganèse, qui permettent d'obtenir la conversion
- en hydrocarbures à chaîne carbonée longue et masse moléculaire
- relativement élevée, à une température de l'ordre de 650 à 800°C. Dans cette application, les catalyseurs supportés par de l'alumine perdent rapidement leur efficacité par suite d'une diminution rapide de la surface spécifique de l'alumine. Dans cette application particulière,
- le carbure de silicium résiste remarquablement; des essais ont montré que la surface spécifique d'un échantillon, initialement égale à 120  $\text{m}^2/\text{g}$  était encore égale à 60  $\text{m}^2/\text{g}$  après chauffage prolongé à 1000°C. Dans le cas d'un carbure de silicium dopé à l'uranium, la surface initiale de 200  $\text{m}^2/\text{g}$  est encore de 120 à 130  $\text{m}^2/\text{g}$  après chauffage
- prolongé à 1000°C.

20

25

30

Dans ces deux applications à température élevée, le carbure de silicium à grande surface spécifique montre une résistance remarquable à l'empoisonnement et au vieillissement, et une très bonne récupération

de sa surface spécifique après régénération à une température pouvant atteindre 1000°C.

35

**REVENDICATION**

Application du carbure de silicium à grande surface spécifique au moins égale à 100 m<sup>2</sup> par gramme, selon revendication 1 de la demande de brevet principal, à la mise en oeuvre de réactions catalytiques à température élevée, supérieure à 500°C et pouvant être comprise entre 650 et 800°C, 5 telles que les supports de catalyseurs destinés aux pots d'échappement de moteurs à combustion interne, et à l'oxydation ménagée des hydrocarbures à faible masse moléculaire, notamment le méthane, en hydrocarbures à masse moléculaire plus élevée et chaîne carbonée plus longue.