

19



Octroiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9300816**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9300816**

51 Int.Cl.⁵:
B01J 27/224

22 Indieningsdatum: **12.05.93**

43 Ter inzage gelegd:
01.12.94 I.E. 94/23

71 Aanvrager(s):
Technische Universiteit Delft te Delft

72 Uitvinder(s):
Robert Moene te Delft. Frank Willem Tazelaar te Delfgauw. Michiel Makkee te Rockanje. Jacob Adriaan Moulijn te Den Haag

74 Gemachtigde:
**Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 97
2587 BN 's-Gravenhage**

54 **Werkwijze voor de bereiding van een poreus siliciumcarbide**

57 Beschreven wordt een werkwijze voor de bereiding van een poreus siliciumcarbide dat geschikt is om te worden toegepast als katalysator of als drager voor een katalysator. Poreuze koolstof wordt voorzien van een katalysator die geschikt is om vergassing van koolstof met waterstof te katalyseren, en met een katalysator die geschikt is om whisker-groei van SiC te katalyseren, waarna men de met katalysator(en) beladen poreuze koolstof laat reageren met een onder reactiecondities gasvormige silicium-verbinding en waterstof.

NL A 9300816

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Titel: Werkwijze voor de bereiding van een poreus siliciumcarbide

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een poreus siliciumcarbide, in het bijzonder op een werkwijze om het siliciumcarbide op een dusdanige wijze te vormen, dat het gevormde siliciumcarbide geschikt is om te
5 worden toegepast als katalysator of als drager voor een katalysator.

Aan een katalysator respectievelijk katalysatordrager worden verschillende eisen gesteld, zoals:

- a) het dient een hoog specifiek oppervlak te hebben;
 - 10 b) het dient een goede mechanische sterkte te hebben;
 - c) het dient bestand te zijn tegen hoge temperatuur;
 - d) het dient bestand te zijn tegen oxydatie en reductie.
- Voorts is het bijzonder gewenst als de katalysator(drager) vervaardigd kan worden in een voorafbepaalde vorm. Een veel
15 toegepaste vorm voor een katalysator(drager) is die van een extrudaat, bijvoorbeeld een cilindervorm met een diameter van doorgaans een millimeter en een lengte van doorgaans enkele millimeters.

Het is bekend dat carbides in hun algemeenheid voldoen
20 aan de bovengenoemde eisen b), c). Voorbeelden van carbides die in principe geschikt zijn om te fungeren als katalysator(drager), zijn SiC, WC, Mo₂C, Cr₃C₂, waarbij wordt opgemerkt dat SiC ook voldoet aan de genoemde eis d).

EP-A-0.313.480 beschrijft een werkwijze voor het
25 vervaardigen van siliciumcarbide, waarbij men siliciummonoxyde (SiO) laat reageren met fijne koolstofdeeltjes. SiO is een metastabiele stof, en voor het uitvoeren van de werkwijze is dan ook een, in genoemde publicatie beschreven, speciaal ontworpen reactor nodig, bestaande uit een zone waarin SiO
30 wordt gevormd door een vaste-stofreactie uit silicium en siliciumdioxide en een daaropvolgende zone waar SiO reageert

met kool. Een verder nadeel van deze werkwijze is, dat er vrij veel uitgangsmateriaal verloren gaat in de vorm van koolmonoxyde. Een ander nadeel is, dat het met deze bekende werkwijze niet of slechts met zeer veel moeite mogelijk is om
 5 het gevormde siliciumcarbide in een gewenste voorafbepaalde vorm te brengen. Voorts is het een bezwaar, dat dit bekende proces moet worden uitgevoerd bij lage druk (enkele mbar) en een betrekkelijk lange procesduur heeft.

De uitvinding beoogt een eenvoudige werkwijze te
 10 verschaffen voor het vervaardigen van siliciumcarbide dat verbeterde eigenschappen heeft, zodat het beter geschikt is om te fungeren als katalysator(drager). In het bijzonder beoogt de uitvinding een werkwijze te verschaffen voor het vervaardigen van siliciumcarbide met een groter oppervlakte en
 15 een voorafbepaalde vorm.

Daartoe wordt volgens de uitvinding poreuze koolstof beladen met een eerste katalysator die geschikt is om vergassing van koolstof met behulp van waterstof te katalyseren, en een tweede katalysator die geschikt is om
 20 whisker-groei van SiC te katalyseren, waarna de met deze katalysatoren beladen poreuze koolstof reageert met een onder reactiecondities gasvormige silicium-verbinding.

De beide genoemde processen worden bij voorkeur gekatalyseerd door hetzelfde katalysator-element, dat gekozen
 25 kan zijn uit de groep overgangsmetalen, bijvoorbeeld Cr, Cu, Ni, Co, Fe. In het bijzonder zijn groep VIII-metalen geschikt. Bijzonder geschikt gebleken is nikkel.

Siliciumverbindingen die gebruikt kunnen worden, zijn siliciumverbindingen zonder zuurstof in het molecuul,
 30 bijvoorbeeld silanen zoals SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_2Br_2 , SiCl_2Br_2 , SiH_2I_2 , SiH_3I , SiH_3Cl , SiH_4 , Si_2Cl_6 en silanen met koolstof in het molecuul zoals bijvoorbeeld CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$. Bijzonder geschikt gebleken zijn methyltrichloorsilaan (CH_3SiCl_3) en
 35 siliciumtetrachloride (SiCl_4).

De werkwijze volgens de uitvinding is minder gecompliceerd dan de bekende werkwijze. Zo kan gebruik worden

gemaakt van een eenvoudige reactor waar geen onderdruk hoeft te heersen, en is geen gecompliceerde voor-reactie noodzakelijk.

Actieve kool is een betrekkelijk zacht materiaal, dat men
5 eenvoudig in een voorafbepaalde vorm zoals een extrudaat kan verschaffen, en dat een poriestructuur heeft die geschikt is voor een katalysator(drager). De geringe sterkte en de geringe resistentie tegen oxydatie en reductie bij hoge temperaturen maken actieve kool echter minder geschikt. Door de werkwijze
10 volgens de onderhavige uitvinding, waarbij een groot deel van het werkzame oppervlak van de poreuze koolstof wordt bekleed met een laag siliciumcarbide en/of wordt omgezet in siliciumcarbide, is het mogelijk om een katalysator(drager) te vervaardigen waarvan de structuur in hoofdzaak overeenkomt met
15 de structuur van actieve kool en waarvan althans in hoofdzaak het werkzame oppervlak bestaat uit siliciumcarbide. De genoemde structuur-overeenkomst betreft tenminste de uitwendige structuur (bijvoorbeeld extrudaat-vorm).

Zonder aan een bepaalde theorie te zijn gebonden, wordt
20 de volgende verklaring gegeven voor de waargenomen effecten. Onder invloed van de eerste katalysator kan koolstof uit het koolstofskelet van de actieve kool reageren met waterstof tot CH_4 . In het geval dat de eerste katalysator nikkel is, zal C in Ni oplossen wanneer de met nikkel geïmpregneerde kool in
25 aanwezigheid van waterstof op een temperatuur van 600 - 1800 K wordt gebracht. De opgeloste C diffundeert door het Ni naar het oppervlak daarvan, alwaar het in contact kan komen met H_2 om te reageren tot CH_4 .

Onder invloed van de tweede katalysator kan bij een
30 temperatuur van 1200 - 1800 K silicium uit de gasvormige silicium-verbinding opgenomen worden in een groeiende SiC-whisker. In het geval dat de tweede katalysator eveneens nikkel is, lost silicium uit de gasvormige silicium-verbinding zoals SiCl_4 op in het Ni, waarbij het Ni vloeibaar kan worden.
35 In dit Ni-druppeltje blijft Si oplossen tot een bepaalde oververzadiging wordt bereikt aan het L/S-grensvlak, waardoor

SiC precipiteert. De afzetting van SiC duwt het Ni-druppeltje omhoog, zodat uiteindelijk SiC whiskers ontstaan.

Het L/G-grensvlak tussen het Ni-druppeltje en de gasfase is een aantrekkelijke plaats voor het afzetten van gasfase-
5 moleculen zoals SiCl_4 , aangezien op atomaire schaal het oppervlak daarvan perfect ruw is. Hierdoor is een goede toevoer van Si naar het Ni-druppeltje gewaarborgd.

Anderzijds is het onwaarschijnlijk dat de voor het vormen van SiC benodigde C uit het kool-skelet door het vaste SiC-
10 kristal omhoog diffundeert naar het vloeibare Ni-druppeltje. Als verklaring voor de toevoer van C naar het vloeibare Ni/Si-druppeltje wordt daarom aangenomen, dat de gevormde CH_4 oplost in dat druppeltje.

In het geval dat de eerste en tweede katalysator nikkel
15 is, is het voor het continueren van de vorming van SiC derhalve noodzakelijk, dat enerzijds het vergassingsproces van C tot CH_4 plaatsvindt en dat anderzijds het proces van het opstuwen van een Ni/Si-druppeltje door de gevormde SiC-whisker plaatsvindt. Berekeningen hebben aangetoond, dat een in de
20 kool afgezet Ni-kristalliet een straal moet hebben die minstens gelijk is aan een kritische straal om als katalysator te kunnen fungeren bij de whisker-groei. Afhankelijk van parameters zoals de temperatuur en de gasfase-concentraties van SiCl_4 en CH_4 bedraagt die kritische straal ongeveer 0,1 -
25 1 μm . Een Ni-kristalliet waarvan de straal kleiner is dan die kritische straal, is in principe beschikbaar om als katalysator te fungeren bij het vergassingsproces.

Het zal duidelijk zijn, dat het mogelijk is om een mengsel te gebruiken van twee katalysator-elementen, waarbij
30 het eerste katalysator-element (bijvoorbeeld vanadium) als katalysator bij het vergassingsproces fungeert en het tweede katalysator-element (bijvoorbeeld goud) als katalysator bij de whisker-groei fungeert. Het gebruik van een enkel katalysator-element dat beide katalysator-functies kan vervullen, geniet
35 echter de voorkeur. Voorbeelden van dergelijke elementen zijn Cr, Cu, Ni, Co, Fe.

In het hiernavolgende zullen enkele voorbeelden voor het uitvoeren van de uitvinding nader verduidelijkt worden.

VOORBEELD I

5

In dit voorbeeld wordt poreuze kool beladen onder toepassing van conventionele CVD (chemical vapour deposition). Hierbij wordt SiC neergeslagen op het skelet van actieve kool.

Uitgegaan werd van actieve kool die onder typeaanduiding

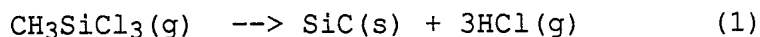
- 10 "ROW supra 0.8" verkrijgbaar is bij de fa. Norit. Deze kool heeft een extrudaatvorm met een diameter van 0,8 mm en een lengte van 3 mm.

Door middel van impregnatie werd nikkel op de kool aangebracht. Hiertoe werd aan 1 gram extrudaten toegevoegd een
15 aan het porie-volume gelijke hoeveelheid $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in water (9,415 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O), zodat de bereikte concentratie nikkel in de kool ca. 2 gewichtsprocent bedroeg. Vervolgens werden de geïmpregneerde extrudaten bewaard bij 340 K.

- 20 Een bepaalde hoeveelheid, ongeveer 0,3 gram, van de actieve kool voorzien van 2 gewichtsprocent nikkel werd als een fixed bed (met een diameter van 37 mm en een lengte van 0,8 mm) in een horizontale buisreactor (met een diameter van 42,5 mm en een lengte van 500 mm) van kwarts geplaatst. De
25 extrudaten zijn vervolgens onder een waterstofflow van 1,4 ml (normal temperature and pressure, NTP)/s opgewarmd tot 1170 K. Hierbij wordt het nikkelzout gereduceerd tot metallisch nikkel, en het nitraat ontleedt hierbij in diverse stikstofhoudende gassen, zoals NO, NO₂, N₂O, NH₃, enz. Tevens
30 wordt een gedeelte van de kool vergast tot CH₄. De gewichtsafname ten gevolge van deze voorbehandeling bedroeg 18,2 gewichtsprocent. Opgemerkt wordt, dat het opwarmen niet per se met waterstofgas behoeft te gebeuren, maar dat andere gassen zoals stikstof, argon, etc. gebruikt kunnen worden. Hierbij
35 ontleedt het nitraat tot dezelfde stikstofhoudende gassen, en het nikkel wordt d.m.v. de kool tot metallisch nikkel gereduceerd.

9·3 0 0 8 1 6

Na het opwarmen is de reactor op een druk van 60 hPa gebracht en is vervolgens overgegaan op het doorleiden van een mengsel van methyltrichloorsilaan (MTS, CH_3SiCl_3) en waterstof, respectievelijk 0,925 en 25 ml(NTP)/s. Daarbij werd
 5 siliciumcarbide afgezet op de kool, met name in de poriën daarvan, volgens de reactie



Het waterstofgas is tijdens de reactie essentieel, ten eerste om de reactie tussen de actieve kool en het vrijkomende
 10 chloor zo veel mogelijk te beperken, en ten tweede om het vergassen van kool naar CH_4 te verzorgen. De genoemde verhouding tussen MTS en waterstof is niet kritisch; echter, een verhouding van waterstof tot MTS van meer dan 5 is aan te bevelen.

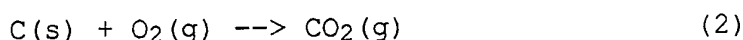
15 Tenslotte werd de residuele kool op bekende wijze verwijderd door middel van een oxydatie in lucht bij een temperatuur van ca. 1270 K.

Verschillende proeven werden gedaan, waarbij de temperatuur gekozen werd in het gebied van 850-1200 K, en de
 20 druk gekozen werd in het gebied van $6 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$ Pa. De optimale procesduur is afhankelijk van de hoeveelheid kool, soort kool, katalysator(mengsel)-belading, procestemperatuur, procesdruk en toevoersnelheden van de reaktanten, en kan eenvoudig proefondervindelijk worden bepaald. Bij de hier
 25 beschreven experimenten verdient een tijdsduur van 1-2 uur de voorkeur.

Enkele resultaten zijn vermeld in tabel I. Daarbij is in kolom 4 opgenomen de gemeten gewichtstoename in procenten, voorafgaande aan de oxydatiestap en gerelateerd aan de
 30 hoeveelheid materiaal die zich in de reactor bevindt na de opwarming onder waterstof. Kolom 5 vermeldt het residuele gewicht in procenten na de oxydatiestap, gerelateerd aan de hoeveelheid materiaal die voorafgaand aan de oxydatiestap aanwezig was. Met behulp van Röntgen-diffractie (XRD) zijn de
 35 gevormde fasen geanalyseerd; de resultaten van deze analyse zijn vermeld in kolom 6.

9300816

De gewichtsafname door oxydatie illustreert het verbranden van de residuele kool volgens de reactie



Ter vergelijking zijn enkele proeven gedaan zonder
 5 nikkel-impregnatie. Daarbij bleek bij een temperatuur van
 1188 K, een druk van 60 mbar en een reactieduur van 2 uur, een
 gewichtstoename van 35 % bereikt te worden (voorafgaande aan
 de oxydatiestap). Er wordt onder invloed van de katalytische
 werking van het nikkel dus ongeveer 1,5 keer zo veel materiaal
 10 gedeponereerd.

Voorts bleek bij de vergelijkende proeven, dat er
 nauwelijks of geen SiC werd afgezet in de poriën van de kool.
 Daarentegen bleek bijvoorbeeld bij proef #920714 dat op de
 buitenkant van de kool een laag SiC van 1,5 µm dikte was
 15 afgezet, bestaande uit SiC bollen met een doorsnede van 1,5
 µm, zoals ook optreedt in afwezigheid van de nikkel-
 katalysator, maar dat tevens over de gehele doorsnede van een
 monster, tot in het centrum daarvan, kleinere SiC-bolletjes
 met een doorsnede van ca. 0,15 µm en zeer dunne whiskers met
 20 diameters in het gebied van 0,05-0,15 µm aanwezig waren.
 Hieruit blijkt duidelijk, dat vanwege de aanwezigheid van de
 nikkel-katalysator de depositie van SiC ook in de poriën
 optrad.

Bij een onderlinge vergelijking van de resultaten blijkt,
 25 dat bij temperaturen lager dan 1170 K ook silicium wordt
 gedeponereerd op de actieve kool. Dit verschijnsel werd niet
 meer waargenomen bij een temperatuur van hoger dan 1170 K.
 Echter, hoe meer de temperatuur hoger gekozen wordt dan
 1170 K, des te meer zal de aan de buitenzijde gedeponeerde SiC
 30 de neiging vertonen om de poriën afsluiten. Bij voorkeur wordt
 derhalve de temperatuur gekozen rond 1170 K.

De structuur van het gevormde product is onderzocht met
 behulp van stikstof-isothermen, die gemeten zijn d.m.v.
 stikstof-adsorptie bij 77 K. Hiermee is het specifieke
 35 oppervlak met behulp van de BET- en de t-methode bepaald. Het
 gebruik van de BET-methode verschaft het totale specifieke
 oppervlak, terwijl het gebruik van de t-methode het oppervlak

verschafft dat gevormd wordt door de macro-poriën (poriestraal > 50 nm) en de meso-poriën ($2 \text{ nm} < \text{poriestraal} < 50 \text{ nm}$). Tevens verschafft de laatstgenoemde methode het microporie-volume van het materiaal.

5 Voorbeelden van de resultaten zijn samengevat in Tabel III. Daarin zijn ook opgenomen de vergelijkbare gegevens voor het uitgangsmateriaal "ROW supra 0.8", en die van dat uitgangsmateriaal "ROW supra 0.8" na het aanbrengen van 2 gewichtsprocent nikkel en opwarmen onder een waterstofflow.

10 Het blijkt dat als gevolg van de voorbehandeling een geringe stijging optreedt van het BET-oppervlak (ca. 4%) en van het porievolume (ca. 7%). Een mogelijke verklaring hiervoor is, dat extra poriën worden gevormd, met een waarschijnlijk cylindervormige configuratie, onder de
15 katalytische invloed van het nikkel. De porie-distributie wijzigt echter nauwelijks.

Bij proef #920820 bleek het BET-oppervlak voor de oxydatiestap ca. 40% verminderd te zijn. Ook heeft er kennelijk afsluiting van poriën plaatsgevonden, zodat het
20 porievolume is verlaagd tot $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$. De poriedistributie (niet vermeld in Tabel III) strekt zich uit van 1,5 tot 20 nm, met een duidelijk maximum rond $r = 2 \text{ nm}$, en is dus vergelijkbaar met die van normale actieve kool.

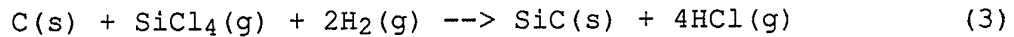
25 VOORBEELD II

In dit voorbeeld wordt onder toepassing van reactieve CVD een skelet van actieve kool omgezet in SiC. Het toegepaste type actieve kool was dezelfde als beschreven bij voorbeeld I.

30 Op dezelfde wijze als beschreven bij voorbeeld I werd nikkel op de kool aangebracht, zodanig dat de bereikte concentratie nikkel in de kool ca. 2, 5 of 8 gewichtsprocent bedroeg.

Door dezelfde buisreactor als beschreven bij voorbeeld I,
35 met daarin de geïmpregneerde actieve kool-extrudaten, werd een mengsel van siliciumtetrachloride (SiCl_4) (1.25 ml (NTP)/s) en

waterstof (25 ml(NTP)/s) geleid. De SiCl₄ reageerde met de kool volgens de reactie



Verschillende proeven werden gedaan, waarbij de
5 temperatuur gekozen werd in het gebied van 1075-1380 K, de druk gekozen werd bij ca. $8 \cdot 10^3$ Pa, en de tijdsduur gekozen werd in het gebied van 10 min - 2 uur.

Enkele resultaten zijn vermeld in tabel IIa en IIb. Daarbij is in kolom 4 opgenomen de gemeten gewichtstoename in
10 procenten, voorafgaande aan de oxydatiestap en gerelateerd aan de hoeveelheid materiaal die zich in de reactor bevindt na de opwarming onder waterstof. Kolom 5 vermeldt het residuele gewicht in procenten na de oxydatiestap, gerelateerd aan de hoeveelheid materiaal die voorafgaand aan de oxydatiestap
15 aanwezig was. Kolom 6 vermeldt de met behulp van XRD gedetecteerde fase.

Ter vergelijking zijn in dezelfde reactor enkele proeven gedaan zonder nikkel-impregnatie. De reactie-condities waren: 1248 K, 100 hPa, waterstof 5,6 ml(NTP)/s, SiCl₄ 1 ml(NTP)/s,
20 reactieduur 3,7 uur. Daarbij bleek de gewichtstoename (voorafgaande aan de oxydatiestap) in aanwezigheid van 5 gewichtsprocent nikkel ongeveer 5 keer zo groot als bij afwezigheid van nikkel. Er wordt onder invloed van de katalytische werking van het nikkel dus ongeveer 5 keer zo
25 veel materiaal gedeponed.

Voorts bleek, zoals geïllustreerd door tabel IIa, dat bij een temperatuur van ca. 1378 K de gewichtstoename niet alleen bijzonder hoog was, maar ook dat die gewichtstoename vrijwel uitsluitend werd veroorzaakt door vorming van SiC; er bleek
30 nauwelijks Si te worden afgezet. Dit wordt geconcludeerd uit XRD analyse. Dit in tegenstelling tot de gemeten resultaten bij proef #920423 waarbij, zonder Ni-katalyse, alleen Si werd gevormd.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt derhalve bij
35 voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur in het gebied 1200 - 1800 K, afhankelijk van de gebruikte katalysator en/of katalysatorenmengsel. In het geval dat nikkel als katalysator

wordt toegepast, wordt de werkwijze volgens de uitvinding bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur in het gebied 1350 - 1700 K.

Voor het toepassen van de werkwijze volgens de uitvinding kan de hoeveelheid van de nikkel-katalysator op geschikte wijze gekozen worden in het gebied van 1-10 gewichtsprocent, meer in het bijzonder ongeveer 3-7 gewichtsprocent. Bij een onderlinge vergelijking van de resultaten blijkt, dat reeds bij 2 gewichtsprocent nikkel een goed resultaat wordt bereikt, maar dat een optimale waarde voor de nikkel-katalysator is gelegen in het gebied van 4-6 gewichtsprocent, meer in het bijzonder ongeveer 5 gewichtsprocent. De optimale procesduur is afhankelijk van de hoeveelheid kool, soort kool, katalysator(mengsel)-belading, procestemperatuur, procesdruk en toevoersnelheden van de reaktanten, en kan eenvoudig proefondervindelijk worden bepaald. Bij de hier beschreven experimenten verdient een procesduur van minder dan twee uur, bij voorkeur ongeveer gelijk aan 1 uur, daarbij de voorkeur, aangezien bij langere tijd (2 uur en meer) bleek, dat tevens Si werd afgezet.

In proef #921015 werd nagegaan wat het effect is van het bijmengen van een onder reactiecondities gasvormige koolstofbron zoals methaan (CH_4) aan het SiCl_4 in een verhouding van 2:1. Het bleek, dat de gewichtstoename dan groter was als gevolg van relatief lange en dikke whiskers, en dat de actieve kool voor een groot deel was opgevuld met SiC. De afzetting was echter niet homogeen: aan de binnenzijde van de kool-monsters was de minste hoeveelheid SiC gevormd.

In proef #921110 werd nagegaan wat het effect is van het verhogen van de concentratie SiCl_4 in het mengsel met waterstof tot 1:11,5. Het blijkt, dat er niet zozeer een verhoging optreedt van de gewichtstoename, maar wel dat er in veel homogenere mate een omzetting optreedt van kool uit het substraat naar SiC. Na oxydatie blijft dan de macro-structuur van de actieve kool goed behouden.

De structuur van het gevormde product werd onderzocht op dezelfde manier als beschreven bij Voorbeeld I.

9300816

Voorbeelden van de resultaten zijn samengevat in Tabel III. Bij proef #921110 bleek het BET-oppervlak $270 \text{ m}^2/\text{g}$ te zijn; een gedeelte hiervan wordt gevormd door de microporiën van de oorspronkelijke actieve kool. Na de oxydatie-stap bleek het, dan vrijwel volledig uit SiC bestaande product een mesoporeus (t) oppervlak te hebben van ongeveer $43 \text{ m}^2/\text{g}$. De microporiën van de oorspronkelijke kool bleken verdwenen te zijn, en het gevormde product bleek een vrijwel vlakke poriedistributie te hebben over het gebied van 1 tot 100 nm. Voorts bleken de poriën niet meer spleetvormig te zijn maar cilindervormig.

Ter vergelijking wordt opgemerkt, dat het op conventionele wijze bereide SiC een oppervlak heeft van ongeveer $0,1 - 1 \text{ m}^2/\text{g}$.

15 VOORBEELD III

In dit voorbeeld wordt onder toepassing van reactieve CVD actieve kool omgezet in SiC. Hierbij is gebruik gemaakt van gegraneerde actieve kool (deeltjesdiameter $63 - 180 \mu\text{m}$, kooltype AZO, geleverd door de fa. Norit). Deze kool is op dezelfde wijze voorzien van nikkel als beschreven in voorbeeld I, zodanig dat de bereikte concentratie nikkel in de kool 5 gewichtsprocent bedroeg. De reactie is uitgevoerd in een fluïde-bed reactor, die bestond uit een alumina reactorbuis waarin een conus van kwarts was geplaatst. In deze conus (onderdiameter 3 mm, bovendiameter 28 mm, lengte 120 mm) werd de met nikkel beladen kool gefluïdiseerd. Na het vullen met 3 gram van de met 5 gewichtsprocent nikkel beladen kool is de reactor onder atmosferische druk (10^5 Pa) opgewarmd tot 1400 K middels doorstroming met argon bij een debiet van 10 ml/s. Bij het bereiken van deze temperatuur is overgeschakeld naar een mengsel van argon, waterstof en siliciumtetrachloride. De reactie die plaatsvond, is identiek aan die van voorbeeld II.

Verschillende proeven zijn uitgevoerd waarbij de reactie-temperatuur werd gekozen in het gebied van 1370 - 1400 K, en de tijdsduur gekozen werd in het gebied van 15 - 40 min.

9-3 00816

Enkele resultaten zijn vermeld in Tabel IV. Daarbij is in kolom 6 opgenomen de gemeten gewichtstoename in procenten, voorafgaande aan de oxydatiestap en gerelateerd aan de hoeveelheid materiaal die zich in de reactor bevindt na de opwarming onder argon. Kolom 7 vermeldt het residuele gewicht in procenten na de oxydatiestap, gerelateerd aan de hoeveelheid materiaal die voorafgaand aan de oxydatiestap aanwezig was. Bij alle proeven is alleen SiC als kristallijne fase aangetoond. Het blijkt dat ook in deze reactor-configuratie gegraneleerde actieve kool kan worden geconverteerd naar SiC. Ook hier geldt, dat de optimale procesduur afhankelijk is van hoeveelheid kool, soort kool, katalysator(mengsel)-belading, procestemperatuur, procesdruk en toevoersnelheden van de reactanten.

Het zal voor een deskundige duidelijk zijn dat de omvang van de uitvinding niet is beperkt tot de in de bovenstaande voorbeelden vermelde gegevens. Zo kan bijvoorbeeld de katalysator of het katalysatormengsel via andere technieken dan impregnatie en/of via een andere precursor dan een metaalzout worden aangebracht. Als voorbeeld wordt hier genoemd het aanbrengen van nikkel via de gasfase m.b.v. $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Tabel I Depositie met CH_3SiCl_3 in fixed bed, 2 w% Ni,
 $\text{H}_2/\text{CH}_3\text{SiCl}_3 = 27$, druk 80 hPa.

1	2	3	4	5	6
proef #	T (K)	t (uur)	w% na depos.	w% na oxyd.	kristallijne fase m.b.v. XRD (a)
920901	880	1	8,9	24,5	Ni
920818	973	1	18,4	20,8	Si
920910	1127	1	57,1	50,7	Si + SiC
920714	1170	1	82,3	52,8	SiC
920812	1081	1,5	86,6	41,2	Si + SiC
920903	1178	1,5	60,5	54,8	SiC (+Si)
920908	1177	2	67,4	51,8	SiC (+Si)
920813 (b)	1081	1	58,6	35,8	Si + SiC

(a): Si + SiC betekent pieken van Si en SiC van dezelfde
grootte-orde

SiC (+Si) betekent pieken van SiC zijn sterker dan die
van Si

(b): reactie uitgevoerd bij 10^5 Pa

Tabel IIa Depositie met SiCl_4 in fixed bed, 2 w% Ni,
 $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 20$, druk 80 hPa.

1	2	3	4	5	6
proef #	T (K)	t (uur)	w% na depos.	w% na oxyd.	kristallijne fase m.b.v. XRD (a)
920918	1075	1	23,3	39,5	Si
920915	1250	1	42,5	46,9	SiC + Si
920921	1378	1	57,6	56,4	SiC (+Si)

Tabel IIb Depositie met SiCl_4 in fixed bed, druk 80 hPa,
 $\text{H}_2/\text{SiCl}_4 = 20$, temperatuur 1379 K.

1	2	3	4	5	6
proef #	Ni (w%)	t (uur)	w% na depos.	w% na oxyd.	kristallijne fase m.b.v. XRD (a)
920925	2	0,16	31,7	42,6	SiC
921001	5	1	67,8	70	SiC
921023	5	2	75,2	71,5	Si + SiC
921006	8	0,16	20,8	59,2	---
921009	8	1	55,5	74,4	SiC
921015 (c)	5	1	82,5	58,4	SiC
921110 (d)	5	0,83	65,4	71,4	SiC

- (a): Si + SiC pieken van Si en SiC van dezelfde orde
 SiC (+Si) pieken van SiC zijn sterker dan die van Si
 (c): methaan toegevoegd (molverhouding $\text{CH}_4/\text{SiCl}_4 = 2$)
 (d): $\text{H}_2 = 25 \text{ ml (NTP) / s}$, $\text{SiCl}_4 = 2,9 \text{ ml (NTP) / s}$

Tabel III De textuur van de verschillende materialen

1	2	3	4
materiaal	totaal opp. BET-methode (m ² /g)	meso/macro porie-opp. t-methode (m ² /g)	microporie volume (ml/g)
ROW supra 0.8	947	112	0,41
idem, + 2 w% Ni, na voorbehandeling	981	115	0,44
#920820			
na depositie	555	69,5	0,23
#921110			
na depositie	270	77,2	0,09
#921110			
na oxydatie	49	43	0

Tabel IV Depositie met SiCl₄ in fluïde-bed. Druk 10⁵ Pa,
temperatuur 1379 K, 5 w% Ni op gegraneleerde kool
(type AZO van Norit)

1	2	3	4	5	6	7
proef #	Ar (ml/s)	H ₂ (ml/s)	SiCl ₄ (ml/s)	t (min)	w% na depos.	w% na oxyd.
930415	0	7,5	0,79	40	29,7	55,9
930429	7,5	7,5	1,36	17	8,7	41,1
930422	7,5	8,3	0,79	40	5,48	44,5

9300816

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van een poreus silicium-carbide, waarbij poreuze koolstof wordt beladen met een eerste katalysator die geschikt is om vergassing van koolstof met behulp van waterstof te katalyseren, en met een tweede
5 katalysator die geschikt is om whisker-groei van SiC te katalyseren, waarna de met deze katalysatoren beladen poreuze koolstof reageert met een onder reactiecondities gasvormige silicium-verbinding.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij beide genoemde processen gekatalyseerd worden door hetzelfde katalysator-element, dat gekozen kan zijn uit de groep overgangsmetalen.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij het katalysator-
15 element wordt gekozen uit groep VIII van het periodiek systeem.
4. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij het katalysator-
element wordt gekozen uit de groep Cr, Cu, Ni, Co, Fe.
20
5. Werkwijze volgens conclusie 4, waarbij Ni wordt gebruikt als katalysator-element.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij Ni wordt
25 toegevoegd door de actieve kool te impregneren met een oplossing van $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.
7. Werkwijze volgens ten minste één der voorgaande conclusies, waarbij als silicium-verbinding een silaan met
30 koolstof in het molecuul wordt toegepast, zoals bijvoorbeeld CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ en $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$, bij voorkeur methyltrichloorsilaan (CH_3SiCl_3).

8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij als katalysator-element ca. 2 gewichtsprocent Ni wordt gebruikt.
9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8, waarbij een gasmengsel van methyltrichloorsilaan en waterstof, bij voorkeur met een overmaat aan waterstof, zoals bijvoorbeeld in de verhouding van ongeveer 1:40, wordt toegevoerd aan de geïmpregneerde kool.
10. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 7-9, waarbij de temperatuur gekozen werd in het gebied van 880-1800 K, bij voorkeur rond 1200 K.
11. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 7-10, waarbij de druk gekozen werd in het gebied van $10^3 - 10^6$ Pa, bij voorkeur rond 10^4 Pa.
12. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 1-6, waarbij als silicium-verbinding silanen zonder koolstof in het molecuul, zoals bijvoorbeeld SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_2Br_2 , SiCl_2Br_2 , SiH_3I , SiHI_3 , SiH_3Cl , SiH_4 en Si_2Cl_6 , maar bij voorkeur siliciumtetrachloride (SiCl_4) wordt toegepast.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, waarbij als katalysator-element 1-10 gewichtsprocent Ni wordt gebruikt, bij voorkeur ca. 3-7 gewichtsprocent.
14. Werkwijze volgens conclusie 12 of 13, waarbij een gasmengsel van siliciumtetrachloride en een overmaat aan waterstof, bij voorkeur in de verhouding van ongeveer 1:5 - 1:40, wordt toegevoerd aan de geïmpregneerde kool.
15. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 12-14, waarbij de temperatuur gekozen werd in het gebied van 1000-1800 K, bij voorkeur in het gebied van 1360-1400 K.

16. Werkwijze volgens ten minste één der conclusies 12-15, waarbij de druk gekozen werd bij ca. 10^3 - 10^6 Pa, bij voorkeur in het gebied 10^4 - 10^5 Pa.

5 17. Werkwijze volgens ten minste één der voorgaande conclusies, waarbij de poreuze koolstof wordt verschaft in een voorgevormd extrudaat en/of granulaat.

10 18. Werkwijze volgens ten minste één der voorgaande conclusies, waarbij de residuele kool wordt verwijderd door middel van oxydatie, vanaf een temperatuur van bijvoorbeeld ongeveer 700 K.

15 19. Poreus siliciumcarbide met een BET-oppervlak van ten minste ongeveer $50 \text{ m}^2/\text{g}$, een mesoporeus (t) oppervlak van ten minste ongeveer $43 \text{ m}^2/\text{g}$, en in hoofdzaak cilindervormige poriën met een vrijwel vlakke poriedistributie over het gebied van 1 tot 100 nm.