

83442
Brevet N°
du 19 juin 1981
Titre délivré: 20.000

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société anonyme dite: INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL (1)
LUXEMBOURG, 3-5, Place Winston-Churchill, L - Luxembourg,
représentée par Monsieur Charles Munchen, conseil en brevets (2)
à Luxembourg, agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce dix-neuf juin 1980 quatre-vingt-un (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant:
"Verfahren zur Herstellung eines Vorproduktes für (4)
die Erzeugung von Silicium und/oder Siliciumcarbid",

2. la délégation de pouvoir, datée de Luxembourg le 6 mai 1981
3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;
4. 124 planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 19 juin 1981

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):
Monsieur Dr. rer. nat. Gert-Wilhelm Lask, Frankenweg 12. (5)
D-6631 Berus, République Fédérale d'Allemagne

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) brevet d'invention déposée(s) en (7) République Fédérale d'Allemagne
le 21 juin 1977 sous le no F 30 23 297.4-24 (8)

au nom de la déposante (anciennement COC-LUXEMBOURG S.A.) (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
11a, boulevard Prince-Henri (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 11 mois. (11)

Le mandataire
Charles Munchen.

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du:


à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

2.4461

Beanspruchung der Priorität
der entsprechenden Anmeldung
in Deutschland
vom 21. Juni 1980
unter der Nr. P 30 23 297.4-24



B E S C H R E I B U N G

zu einer

P A T E N T A N M E L D U N G

in LUXEMBOURG im Namen von


INTERNATIONAL MINERALS & CHEMICAL

LUXEMBOURG Société Anonyme

für: "Verfahren zur Herstellung eines

Vorproduktes für die Erzeugung von

Silicium und/oder Siliciumcarbid".



Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Siliciumdioxid und Kohlenstoff enthaltenden Vorproduktes für die Erzeugung von Silicium und/oder Siliciumcarbid. Es versteht sich von selbst, daß Ausgangsstoff dabei einerseits Quarzsand oder Quarzmehl ist. Im folgenden wird aus terminologischen Gründen stets der Ausdruck Quarzsand verwandt. Das Körnungsband des eingesetzten Quarzsandes soll möglichst eng sein, obwohl mit unterschiedlichen Körnungen gearbeitet werden kann. - Silicium meint elementares Silicium hoher Reinheit. Es wird für die verschiedensten Zwecke benötigt, beispielsweise zur Herstellung von Ferrosilicium und Calciumsilicid. Reines Silicium wird aber insbesondere auch in der Halbleitertechnik eingesetzt. Siliciumcarbid besteht aus Silicium und Kohlenstoff und hat die chemische Formel SiC . Es ist gegen die meisten chemischen Einflüsse sehr widerstandsfähig und besitzt neben Borcarbid und Diamanten die größte Härte. Siliciumcarbid wird in der Schleifmittelindustrie zu Schleifpulvern und Schleifpasten, Schleifscheiben und dergleichen verarbeitet. Siliciumcarbid-Schleifmittel lassen sich gleichermaßen für harte Stoffe, wie Sinterhartmetalle, Stahlguß, als auch für duktilen Material, wie Aluminium, Messing und Kupfer einsetzen. Aber auch Gummi, Leder und Holz können bearbeitet werden. Wegen des ausgezeichneten Wärmeleitvermögens und der chemischen Widerstandsfähigkeit bei hohen Temperaturen ist Siliciumcarbid ein geeignetes Material zur Herstellung von feuerfesten Ausrüstungen für Industrieöfen, die besonderen Anforderungen, wie schnelle Abführung der Reaktionswärme, gute Beheizbarkeit von außen, eventuell verbunden mit großer Verschleißfestigkeit und korrosiver Widerstandsfähigkeit, gerecht werden müssen. Die Zinkindustrie verwendet z. B. Siliciumcarbid-Muffeln und gemauerte Kondenser zur Verarbeitung der Erze. Wegen der guten elektrischen Leitfähigkeit und Beständigkeit gegen Sauerstoff

bei höheren Temperaturen werden aus Siliciumcarbid und geeigneten Bindemitteln Heizelemente für elektrische Widerstandsöfen hergestellt, die Dauerbeanspruchung bis zu 1.500°C aushalten. Auch Infrarotheizöfen kann man mit derartigen Elementen ausstatten. Zur Spannungsbegrenzung in der Stark- und Schwachstromtechnik werden aus Siliciumcarbid Beuelemente gefertigt, die einen spannungsabhängigen elektrischen Widerstand zeigen. Hierfür wie auch für Hochtemperaturtransistoren und Hochtemperaturdioden wird ein speziell hergestelltes, besonders reines und dotiertes Siliciumcarbid verwendet. Neben der Anwendung, bei der die Eigenschaften des kristallinen Siliciumcarbids ausgenutzt werden, läßt sich Siliciumcarbid auch in Faserform oder als Schaum erhalten. Die Fasern werden in Kombination mit anderen Materialien zu feuerfesten Geweben, der Schaum zu korrosionsfesten und temperaturbeständigen Isolierstoffen weiterverarbeitet. Trotz dieser erheblichen technischen Bedeutung von Siliciumcarbid hat die Technologie der Herstellung in den letzten Jahrzehnten keine beachtlichen Fortschritte aufzuweisen. Sie erfolgt seit Acheson (1891) durch Erhitzen von hauptsächlich Siliciumdioxid in Form von Quarzsand und Kokspulver. Die Herstellung ist aufwendig und macht Siliciumcarbid sowie Produkte aus Siliciumcarbid teuer.

Für den technischen Prozeß der Herstellung von Siliciumcarbid werden folgende Rohstoffe verwendet:

Siliciumdioxid in Form von Quarzsand oder feingebrochenem Quarz von möglichst großer Reinheit,

Kohlenstoff in Form von Hütten-, Pech-, Petrolkoks oder Anthrazit,

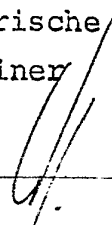
Natriumchlorid,

Sägemehl.

Quarz und Kohle kommen in annähernd stöchiometrischen Verhältnissen zur Anwendung, wobei ein geringer Überschuß an Kohle erwünscht ist. Sägemehl wird beigegeben, um das Reaktionsgemisch aufzulockern. Das Natriumchlorid dient dazu, die in den Rohstoffen vornehmlich enthaltenen Aluminium- und Eisensauerstoffverbindungen, welche die Ausbildung der Kristalle verhindern und auch für eine katalytische Zersetzung des gebildeten Siliciumcarbids verantwortlich gemacht werden, als Chloride durch Verdampfen zu entfernen. - Die technische Herstellung des Siliciumcarbids erfolgt wegen der hohen Reaktionstemperatur (2.000°C) im allgemeinen in elektrischen Widerstandsöfen. Reaktionsverlauf und Ausbeute hängen wesentlich von der homogenen Durchmischung der Rohstoffe, bei genauer Körnungseinstellung der Quarzsandkörner einerseits, des Koks pulvers andererseits ab.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Vorprodukt zu schaffen, aus dem Silicium und/oder Siliciumcarbid hergestellt werden können, ohne daß es der Mischung von Quarzsand und Koks pulver bedarf.

Zur Lösung dieser Aufgabe lehrt die Erfindung, daß aus Quarzsandkörnern mit Hilfe von Wasserdampf und Gasen ein fluidisiertes Bett erzeugt und aufrechterhalten wird, dessen Temperatur im Bereich von 500 bis 700°C liegt, daß in das fluidisierte Bett über 250°C heiße flüssige Kohlenwasserstoffe eingedüst werden und daß in das fluidisierte Bett ständig frische oder auch schon kohlenstoffbelegte Quarzsandkörner mit einer



Temperatur von 600 bis 800° C eingeblasen werden,

auf denen die Kohlenwasserstoffe so kracken, daß eine Ölkoksschicht entsteht oder die vorhandene verdickt wird und zwar bis die Kohlenstoffmenge der Ölkoksschichten zumindest der stöchiometrisch für die Umsetzung der umhüllten Quarzsandkörner zu Silicium und/oder Siliciumcarbid erforderlichen Kohlenstoffmenge entspricht,


und daß die dadurch schwerer gewordenen, abgesunkenen Teilchen unten aus dem fluidisierten Bett abgezogen werden. Mit anderen Worten lehrt die Erfindung, in einem fluidisierten Bett aus Quarzsandkörnern bei geeigneter Temperatur und Kohlenstoff auf die Quarzsandkörner gleichsam als eine Umhüllung aufzu-kracken. Der überwiegende Energiebedarf für den Krackprozeß kann durch die fühlbare Wärme der Quarzsandkörner und der bereits mit Kohlenstoff überzogenen Quarzsandkörner aufgebracht werden, die auf die notwendige Temperatur durch das partielle Abbrennen des Kohlenstoffs in einem gesonderten Vorerhitzer oder durch Wärmeabgabe heißer Abgase aufgeheizt wird. Man kann aber die Temperatur des fluidisierten Bettes auch oder außerdem durch partielle Verbrennung der Kohlenwasserstoffe auf-rechterhalten. - Wirbelschichtverfahren zum Verkoken von Kohlenwasserstoffen sind grundsätzlich bekannt, wobei auch bereits mit festen Wärmeträgern in Form von Sand gearbeitet wurde. Hier werden jedoch auf den Wärmeträgern keine Koks-schichten erzeugt und entsprechende Produkte nicht abgezogen.

Arbeitet man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, so hängt die Menge des Ölkokses, der sich auf den einzelnen Quarzsand-körnern ablagert, einerseits von den thermodynamischen Bedin-

gungen und außerdem von der statischen Aufenthaltszeit der Quarzsandkörner im fluidisierten Bett ab. Die Erfindung hat erkannt, daß bei der beschriebenen Verfahrensweise auf den Quarzsandkörnern eine stöchiometrische oder überstöchiometrische Ölkoks menge abgelagert werden kann, wie sie für die Weiterverarbeitung der Vorprodukte erforderlich ist. Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen kontinuierlich geführt, und zwar so, daß das schon kohlenstoffüberzogene Produkt, das nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes im Überschuß vorhanden ist, nach dem Ausschleusen aus dem fluidisierten Bett vor Erreichen des Vorerhitzers abgezogen wird. Zweckmäßig werden frische Quarzsandkörner in den Vorerhitzer eingeführt und dort mit dem heißen Material gemischt und zusammen mit diesem auf maximal 800° C aufgeheizt. Im Rahmen der Erfindung liegt es, mit Ölkoks bereits beladenen Quarzsand im Kreislauf zu führen, um dadurch die Menge der Ölkoksablagerung auf den einzelnen Quarzsandkörnern zu beeinflussen. Es versteht sich von selbst, daß aus dem fluidisierten Bett kopfseitig gasförmige und kondensierbare Kohlenwasserstoffe abgezogen werden.

Im Rahmen der Erfindung können die verschiedensten Kohlenwasserstoffe für die Bildung des Ölkoks auf den Quarzsandkörnern eingesetzt werden. Nach bevorzugter Ausführungsform werden als Einsatzstoffe schwere Erdölkraktionen und Steinkohlenteere und -teerpeche eingesetzt.


Die erreichten Vorteile sind darin zu sehen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Vorprodukt gewonnen wird, welches ohne weiteres für die Herstellung von Silicium und/oder Siliciumcarbid eingesetzt werden kann, und zwar dort, wo bisher eine aufwendige und sorgfältige Mischung von Quarzsand einer




seits und Kokspulver andererseits erforderlich war. Im Ergebnis kann die Herstellung von Silicium bzw. Siliciumcarbid selbst durch Verwendung des erfindungsgemäßen Vorproduktes vereinfacht werden. Insbesondere lassen sich aus dem erfindungsgemäßen Vorprodukt sehr reine Endprodukte Silicium bzw. Siliciumcarbid herstellen, reine Ausgangsstoffe vorausgesetzt.

Zur Herstellung von Silicium wird das gleichsam Mikropellets darstellende Vorprodukt in einen üblichen Elektroofen eingebracht, der beispielsweise seine üblichen drei Elektroden aufweist. In diesem Elektroofen reagieren dann Silicium und Kohlenstoff nach der Formel $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \longrightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$ zu Silicium. In einem Elektrodenofen kann die Reaktion zu Siliciumcarbid nicht geführt werden, weil das Siliciumcarbid fest ist, gleichsam an die Elektroden anwächst und folglich nicht ohne weiteres aus dem Ofen entnommen werden kann. Die Herstellung von Siliciumcarbid erfolgt nach der Formel $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \longrightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$. Diese Reaktion wird im allgemeinen auf einem horizontalen Herd durchgeführt, der eine Schüttung der Reaktionspartner, im vorliegenden Falle also der Mikropellets erhält. Durch die aufgebrachte Schicht wird elektrische Energie hindurchgeschickt, wobei die Reaktion wie angegeben abläuft. Allerdings ist es erforderlich, eine Abdeckung mit Kohlenstoff vorzunehmen, um den Luftsauerstoff von der Reaktion fernzuhalten. Entsprechend könnte man auch im Vakuum arbeiten. Bei dieser Verfahrensweise entsteht gleichsam ein Stab oder Strang von weitgehend kristallinem Siliciumcarbid.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einer Zeichnung, die eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt, ausführlicher erläutert.



Die einzige Figur zeigt einen Reaktor mit Vorerhitzer, in dem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. In den Reaktor 1 werden zunächst Quarzsandkörner 2 mit einer Temperatur von 600 bis 800° C eingeblasen. Mit Hilfe von Wasserdampf 3 und Gasen 4 wird aus diesen ein fluidisiertes Bett 5 erzeugt und aufrechterhalten, dessen Temperatur im Bereich von 500 bis 700° C liegt. In dieses fluidisierte Bett 5 werden über 250° C heiße flüssige Kohlenwasserstoffe eingedüst. Die Kohlenwasserstoffe kracken dabei auf die Quarzsandkörner auf und bilden eine Ölkoksschicht, und zwar in zumindest stöchiometrischer oder in überstöchiometrischer Menge. Die dadurch schwerer gewordenen Teilchen sinken nach unten ab und werden am unteren Ende 7 des Reaktors aus diesem abgezogen. Der überwiegende Energiebedarf für den Krackprozeß wird dabei durch die fühlbare Wärme der Quarzsandkörner 2 aufgebracht. Vor dem Einführen in den Reaktor werden diese über einen Vorerhitzer 8 geführt. Hierzu wird ein Teil der aus dem Reaktor 1 abgezogenen Produkte dem Vorerhitzer zugeführt und in diesem erfolgt ein partielles Abbrennen des Kohlenstoffes auf den Quarzsandkörnern 2. Die Aufheizung der Quarzsandkörner kann auch durch heiße Abgase herbeigeführt werden. Über den Vorerhitzer 8 werden ferner frische Quarzsandkörner 2 aufgegeben. Die von Kohlenstoff überzogenen Produkte werden nach dem Ausschleusen aus dem fluidisierten Bett 5 vor Erreichen des Vorerhitzers 8 zumindest teilweise abgezogen. Über die Leitung 9 werden oberhalb des fluidisierten Bettes 5 gasförmige und kondensierbare Kohlenwasserstoffe abgezogen. Als Kohlenwasserstoffe 6 finden schwere Erdölfraktionen und Steinkohlenteere bzw. Steinkohlenteerpeche Verwendung, als Gase für das fluidisierte Bett neben Wasserdampf, Stickstoff sowie in bezug auf die Reaktion neutrale und/oder ausreagierte Gase.



"Verfahren zur Herstellung eines Vorproduktes für
die Erzeugung von Silicium und/oder Siliciumcarbid"

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Siliciumdioxid und Kohlenstoff enthaltenden Vorproduktes für die Erzeugung von Silicium und/oder Siliciumcarbid, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß aus Quarzsandkörnern mit Hilfe von Wasserdampf und Gasen ein fluidisiertes Bett erzeugt und aufrecht-erhalten wird, dessen Temperatur im Bereich von 500 bis 700° C liegt, daß in das fluidisierte Bett über 250° C heiße flüssige Kohlenwasserstoffe eingedüst werden und daß in das fluidisierte Bett ständig frische oder auch schon kohlenstoffbelegte Quarzsandkörner mit einer Temperatur von 600 bis 800° C ein-

geblasen werden,


auf denen die Kohlenwasserstoffe so kracken, daß eine Ölkoksschicht entsteht oder die vorhandene verdickt wird und zwar bis die Kohlenstoffmenge der Ölkoksschichten zumindest der stöchiometrisch für die Umsetzung der umhüllten Quarzsandkörner zu Silicium und/oder Siliciumcarbid erforderlichen Kohlenstoffmenge entspricht,

und daß die dadurch schwerer gewordenen, abgesunkenen Teilchen unten aus dem fluidisierten Bett abgezogen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der überwiegende Energiebedarf für den Crackprozeß durch die fühlbare Wärme der Quarzsandkörner und der bereits mit Kohlenstoff überzogenen Quarzsandkörner aufgebracht wird, die auf die notwendige Temperatur durch das partielle Abbrennen des Kohlenstoffes in einem gesonderten Vorerhitzer oder durch Wärmeabgabe heißer Abgase aufgeheizt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das schon kohlenstoffüberzogene Produkt, das nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes im Überschuß vorhanden ist, nach dem Ausschleusen aus dem fluidisierten Bett vor Erreichen des Vorerhitzers abgezogen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß frische Quarzsandkörner in den Vorerhitzer eingeführt und dort mit dem heißen Material gemischt und zusammen mit diesem auf maximal 800° C aufgeheizt werden.



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem fluidisierten Bett kopfseitig gasförmige und kondensierbare Kohlenwasserstoffe abgezogen werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Einsatzstoffe schwerde Erdölfraktionen und Steinkohlenteere und -teerpeche eingesetzt werden.

Dessins : 1 planches

12 pages dont 1 page de garde

7 pages de description

3 pages de revendications

1 page descriptif

Luxembourg le 16 mai 1951

Le marquant :


Charles Munchen

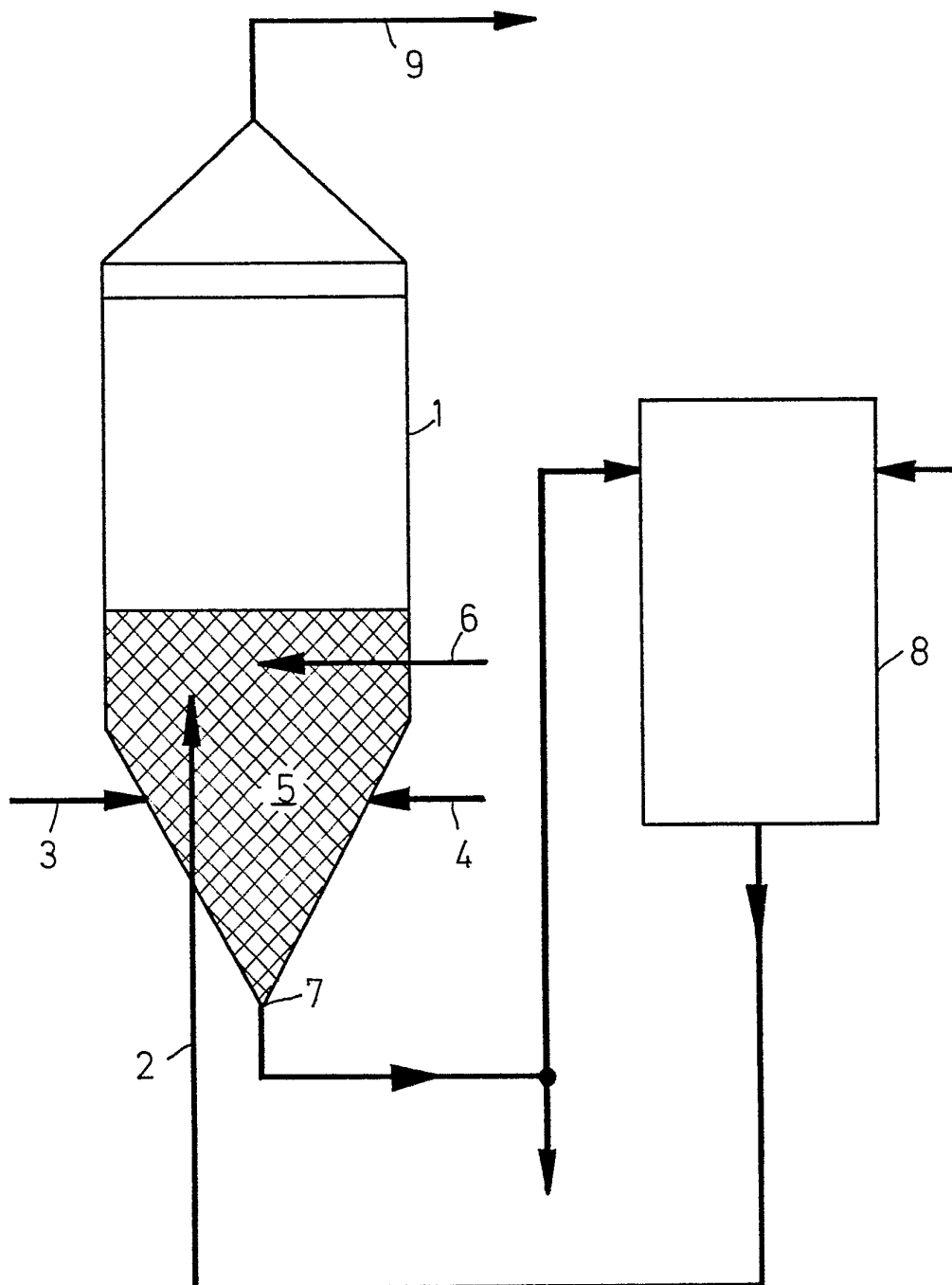
Charles Munchen

Z u s a m m e n f a s s u n g:

"Verfahren zur Herstellung eines Vorproduktes für
.. die Erzeugung von Silicium und/oder Siliciumcarbid"

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Siliciumdioxid und Kohlenstoff enthaltenden Vorproduktes für die Erzeugung von Silicium und/oder Siliciumcarbid. Aus Quarzsandkörnern wird mit Hilfe von Wasserdampf und Gasen ein fluidisiertes Bett erzeugt und aufrechterhalten, dessen Temperatur im Bereich von 500 bis 700° C liegt. In das fluidisierte Bett werden über 250° C heiße flüssige Kohlenwasserstoffe eingedüst. Außerdem werden in das fluidisierte Bett ständig frische oder auch schon kohlenstoffbelegte Quarzsandkörner mit einer Temperatur von 600 bis 800° C eingeblasen. Auf diesen Quarzsandkörnern kracken die Kohlenwasserstoffe so, daß eine Ölkoksschicht entsteht oder die vorhandene verdickt wird, und zwar bis die Kohlenstoffmenge der Ölkoksschichten zumindest der stöchiometrisch für die Umsetzung der umhüllten Quarzsandkörner zu Silicium und/oder Siliciumcarbid erforderlichen Kohlenstoffmenge entspricht. Die dadurch schwerer gewordenen abgesunkenen Teichen werden unten aus dem fluidisierten Bett abgezogen (einzige Figur).





Charles K. Kuenen.