

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2007 (13.12.2007)

PCT

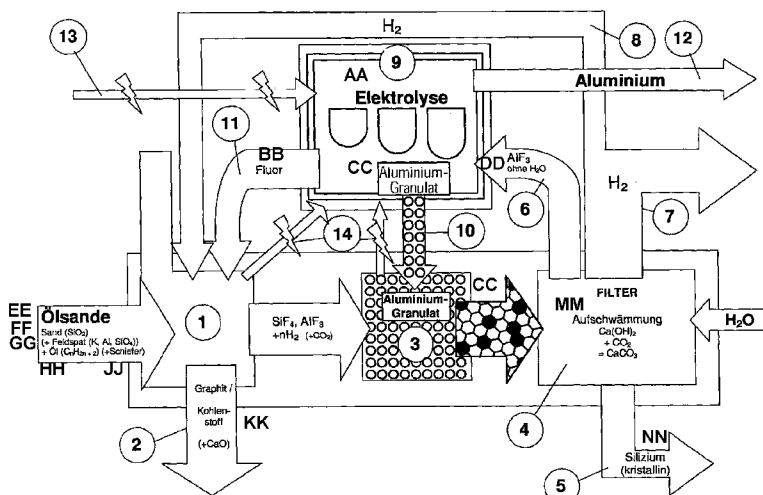
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/141017 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 3/22 (2006.01) **C01B 21/068** (2006.01)
C01B 33/021 (2006.01) **C01B 33/04** (2006.01)
C01B 31/36 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/005034
- (22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2007 (06.06.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2006 029 282.0 10. Juni 2006 (10.06.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **KUNKEL, Klaus** [DE/DE]; Tussmannstrasse 61, 40477 Düsseldorf (DE).
- (71) Anmelder und
(72) Erfinder: **PLICHTA, Peter** [DE/DE]; Bruhnstrasse 6a, 40225 Düsseldorf (DE).
- (74) Anwälte: **HEIM, Hans-Karl** usw.; Weber & Heim, Irmgardstrasse 3, 81479 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CRYSTALLINE SILICON AND GASEOUS HYDROGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KRISTALLINEM SILIZIUM UND GASFÖRMIGEM WASSERSTOFF



- AA ... ELECTROLYSIS
BB ... FLUORINE
CC ... GRANULATED ALUMINIUM
DD ... WITHOUT
EE ... OIL SANDS
FF ... SAND
GG ... FELDSPAR
HH ... OIL
JJ ... SHALE
KK ... GRAPHITE/CARBON
MM ... SLURRY
NN ... SILICON (CRYSTALLINE)

(57) Abstract: The large reserves of oil-containing sands and shales are utilized for producing crystalline silicon, photosilicon or the fuel silane, or silicon nitride, silicon carbide. Decomposition of the hydrocarbon of the minerals into hydrogen and pure carbon/graphite so as to provide primary energy because the gases fluorine and hydrogen are used to form hydrogen fluoride in a highly exothermic reaction enables the sands and silicon-containing shales to be converted into silicon fluoride and/or calcium fluoride. In a novel cyclic process, the SiF₄ can be reacted with granular aluminium to produce crystalline silicon, with aluminium fluoride being formed in once again a highly exothermic reaction. AlF₃ is then decomposed again into aluminium and fluorine by electrolysis. Since cooling is necessary both in the preparation of aluminium fluoride and in the fluorination by HF and in the pyrolysis, electricity can be generated here by means of hot pressurized steam, which makes the aluminium recovery process cheaper. Overall, silicon is formed as crystal platelets which are converted either into photosilicon or into monosilane.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/141017 A2



IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Es werden die großen Vorräte an ölhaltigen Sanden und Schiefen zur Herstellung von kristallinem Silizium, Fotosilizium oder dem Treibstoff Silane, oder Siliziumnitrid, Siliziumcarbid genutzt. Indem der Kohlenwasserstoff der Mineralien, Primärenergie liefernd, dahingehend in Wasserstoff und reinen Kohlenstoff/Grafit zerlegt wird, weil mit den Gasen Fluor und Wasserstoff unter stärkster exothermischer Reaktion Fluorwasserstoff zum Einsatz kommen, können die Sande und siliziumhaltigen Schiefer in Siliziumfluorid und/oder Kalziumfluorid umgewandelt werden. In einem neuen zyklischen Verfahren kann das SiF_4 mit Aluminiumgries in kristallines Silizium veredelt werden, wobei wiederum unter höchster exothermischer Reaktion Aluminiumfluorid entsteht. AlF_3 wird nun durch Elektrolyse wieder in Aluminium und Fluor zerlegt. Da sowohl bei der Aluminiumfluoriddarstellung sowie bei der Fluorierung durch HF und bei der Pyrolyse gekühlt werden muss, kann hierbei mit heißem gespannten Wasserdampf Elektrizität gewonnen werden, was den Aluminiumgewinnungsprozess preiswerter macht. Insgesamt entsteht also Silizium in Kristallblättchen, die entweder in Photosilizium umgewandelt werden oder in Monosilan.

Verfahren zur Herstellung von kristallinem Silizium und gasförmigem Wasserstoff

Die Vorräte an ölhaltigen Sanden (SiO_2) und Schiefern ($\text{SiO}_2 + [\text{CO}_3]^{2-}$) übersteigen bekanntlich die Weltölvorräte um ein Mehrfaches. Die zur Anwendung kommenden technischen Verfahren, Öl und Minerale zu trennen, sind uneffektiv und zu teuer.

Die zur Erzeugung von Wärme benötigten Verbrennungsstoffe erzeugen CO_2 . Bisher ist niemand auf die Idee gekommen, den in den Gemischen vorhandenen Sand selbst als Energieträger zu nutzen und aus den Produkten neue Rohstoffe zu gewinnen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, solche möglichen Rohstoffe zu benennen und ihre technische Darstellung zu beschreiben.

Die beim Verfahren zum Einsatz kommenden chemischen Überlegungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die in den Sanden und Schiefern vorhandenen Kohlenwasserstoffe direkt an der Reaktion teilnehmen, sowie auch das SiO_2 reaktionstechnisch chemisch verändert wird.

Ölhaltige Sande/Schiefer als Ausgangssubstanzen werden zur Darstellung von großen Mengen gasförmigen Wasserstoffes und kristallinem Siliziums, das für die Herstellung von Photosilizium oder als Ausgangssubstanz zur Darstellung von Silanen, Siliziumnitrid und Siliziumcarbid benutzt werden kann, eingesetzt. Ölhaltige Sande umfassen hierbei auch Mischungen von Quarzsand mit Ölen bzw. Teerprodukten, die gegebenenfalls auch durch Verunreinigungen entstanden sind.

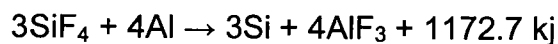
Die Lösung der Aufgabe, gemäß den Ansprüchen 11 bis 17, wird zeigen, dass es möglich ist, bei dem zur Anwendung kommenden Verfahren SiF_4 aus Silikaten zu gewinnen, um damit kristallines Silizium darzustellen und abzutrennen, sowie durch Veränderung des Verfahrens auch Siliziumnitrid und Siliziumcarbid darzustellen und dem Stoffge-

misch zu entnehmen. Das Verfahren soll nunmehr in einzelnen Ziffern diskutiert werden.

A1) Mit Patent a) DE 21 53 954 und b) DE 195 33 765 ist bekannt, dass bei der Verbrennung von Fluor mit Wasserstoff der entstandene Fluorwasserstoff silikat-haltiges Gestein komplett in gasförmige Bestandteile SiF_4 , AlF_3 (siehe a) usw. verwandelt. Das entstandene Siliziumfluorid wird bei diesem Verfahren (siehe b) mit Natronlauge unschädlich gemacht.

A2) Ölhaltige Sande lassen sich mit dem beim Verbrennen gebildeten sehr heißen Fluorwasserstoff (über 3.000°C) behandeln, so dass in der Hauptsache Siliziumfluorid entsteht.

A3) Das gasförmige Siliziumtetrafluorid kann in Form des Salzes $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{SiF}_6]$ mit Aluminiumgries nach der Gleichung:



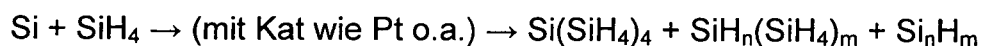
unter Luftabschluss reagieren, wobei das Silizium in Kristallblättchen anfällt und über feine Siebe abtrennbar wird.

A4) Das so entstehende Aluminiumfluorid ist bekanntlich weder in Säuren noch in Laugen löslich und wird mit dem in A1) angefallenen AlF_3 vereinigt. Nach Abtrennung kann es durch Elektrolyse wieder in Aluminium und Fluor zerlegt werden.

A5) Das Mineralöl der Sande ist bei den hohen Temperaturen inzwischen zu "Leuchtgas" pyrolysiert. Dieses Gasgemisch wird weitgehend frei von CO und CO_2 sein, indem beim Verbrennen des Fluors mit einem leichten Wasserstoffüberschuss gearbeitet wird. Das Gas wird also überwiegend aus Wasserstoff bestehen, der von der Kohlenstoffkette stammt. Der Kohlenstoff selbst schlägt sich bei der gegebenen Arbeitstemperatur als graphitähnlicher Rückstand nieder.

A6) Die am Ofen bei der thermischen Reaktion des Hauptprozesses frei werdende Wärme kann als stark komprimierter Wasserdampf die Turbine eines Dynamos antreiben. Die elektrischen Ströme der Generatoren werden gebündelt.

- A7) Die wichtigsten in der Technik zum Einsatz kommenden Keramiken – Siliziumnitrid (mit seiner bemerkenswerten Wärmeleitfähigkeit) und Siliziumcarbid (mit seiner diamantähnlichen Härte) – lassen sich bei gleichem Reaktionsstart durch andere Reaktionsbedingungen erreichen, wie sie in Ziffer A8) bis A10) erläutert werden.
- A8) In der Gleichung unter Ziffer A3) stehen auf der rechten Seite 3 Mole Silizium sowie 1172 kJ. Bei Bedarf lässt sich nun dieses kristalline Silizium nach Zündung direkt mit reinem kaltem Stickstoff zu Siliziumnitrid umsetzen, weil die Reaktion stark exotherm ist. (Si_3N_4 ist ein festes Edelgas [Plichta].) Die hierbei anfallende Wärme kommt zum Einsatz, wie in Ziffer A6) beschrieben.
- A9) Auch der in Ziffer A5) anfallende kohlenstoffhaltige Rückstand lässt sich exotherm mit dem gewonnenen kristallinen Silizium zu Siliziumcarbid umsetzen.
- A10) Das zur Verfügung stehende kristalline Silizium ist oberflächenaktiv und könnte katalytisch mit Wasserstoff behandelt werden, wobei Monosilan entsteht. Dieses Monosilan kann dem Reaktionsraum entnommen werden und an anderer Stelle ein weiteres Mal einer katalytischen Druckreaktion unterzogen werden. Hier lassen sich nach der Gleichung



längerkettige Silane darstellen, die sowohl in der Technik der Brennstoffzelle, bei Motoren auf Keramikbasis, als auch bei Scramjetantrieben zur Anwendung kommen können.

Die Erfindung wird in einem ersten Grundgedanken so realisiert, dass in einem Verfahren zum Einsatz kommende ölhaltige Sande und Schiefer und ihre Gemische als Ausgangssubstanzen zur Darstellung von kristallinem Silizium und Wasserstoffgas sowie zur Herstellung von Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Monosilan und höheren Silanen verwendet werden, indem die Ausgangssubstanzen in Edelstahllautoklaven mit dem Einsatz kommendem Fluor und Wasserstoff dahingehend behandelt werden, dass der entstandene sehr heiße Fluorwasserstoff das silikathaltige Gestein in gasförmige Bestandteile wie Siliziumtetrafluorid und Aluminiumtrifluorid verwandelt, um das sehr heiße gasförmige SiF_4 in Form seines Salzes Kaliumhexafluorsilikat mit Aluminiumgries unter Freisetzung von sehr viel Wärme in kristallines Silizium in Form von Kristallblättchen umzuwandeln, wobei das gleichzeitig anfallende amorphe Aluminiumfluorid mit Hilfe

einer Abschwemm- und feinen Sieben abgetrennt wird und das dabei so gewonnene Aluminiumtrifluorid mit dem ursprünglich schon entstandenen AlF_3 vereinigt wird, um dann durch Schmelzflusselektrolyse wieder in metallisches Aluminium zurückverwandelt – vom Fluor befreit – zu sein, das selber wieder in den ursprünglichen Prozess zum Einsatz kommen kann, so dass das abgetrennte kristalline Silizium durch Zonenschmelzverfahren gereinigt werden kann, oder direkt mit reinem kaltem Stickstoff unter Abgabe von Wärme in Siliziumnitrid chemisch verwandelt werden kann, wobei statt Stickstoff beim zum Einsatz kommenden Kohlenstoff, der selbst bei der Reaktion entsteht, Siliziumcarbid gebildet wird, das wie Siliziumnitrid in der Keramikindustrie eine Rolle spielt, wobei auch das kristalline Silizium katalytisch mit Wasserstoff und/oder Monosilan zu Monosilan oder höheren Silanen veredelt werden soll, wodurch das zum Einsatz kommende Mineralöl der Sande die Rolle der Primärenergie liefernden Faktors übernimmt und hierbei selber pyrolytisch bei Temperaturen über 1.000° Celsius weitgehend in Wasserstoff und eine graphitähnliche Masse zerlegt wird, so dass es möglich ist, der Reaktion den gewonnenen Wasserstoff der Kohlenwasserstoffkette zu entziehen und in bestehende Rohrleitungssysteme der Erdgasindustrie einzuspeisen, während das kristalline Silizium (s.o.) in der Zukunft eine führende energiewirksame Rolle übernehmen kann, weil nämlich die oben erwähnten Silane bei Temperaturen über 350° C atomaren Wasserstoff liefern, der eine Halbwertszeit von einer halben Sekunde hat und somit den stärksten reduzierenden chemischen Wirkstoff bildet, während die dabei anfallenden Siliziumradikale energetisch mit der Oxidationskraft von atomarem Sauerstoff verglichen werden, was in atmosphärischen Gewittern leicht beobachtet werden kann.

Das Verfahren wird weitergebildet, dass bei Schiefen ein hoher Calciumcarbonatgehalt Calciumfluorid liefert, was bei der Fluorherstellung einsetzbar ist. Das anfallende CO_2 ist für den weiteren Reaktionsverlauf nicht hinderlich.

Das Verfahren wird weiterhin erweitert, dass das durch die Verbrennung erzeugte Fluorsilan eben nicht aus teurem Rohsilizium gewonnen wird – wie etwa Chlorsilane in der Siliconöl-Industrie –, sondern wie in der Aufgabenstellung und in Patentanspruch 1, aus Sand. Die Primärenergie, um es noch einmal zu betonen, liefert der Kohlenwasserstoffgehalt der Ölsande und Ölschiefer.

In einer zusammenfassenden Betrachtung wird im ersten Grundgedanken Folgendes erkennbar.

Die Rohölvorräte sind berechenbar zeitlich begrenzt. Bevor etwa die Autoindustrie, die Luftfahrt, die Waffenindustrie und die Raumfahrt ihre Verbrennungsmaschinen auf Silane umstellen, das bekanntlich den Luftstickstoff in einer heißen Kammer mit verbrennt und dabei atomaren Wasserstoff liefert, muss eine Möglichkeit gefunden werden, von den hohen Erdölpreisen herunterzukommen. Die sehr großen Vorräte an ölhaltigen Sanden und Schiefen liefern die Voraussetzung dafür. Indem der Kohlenwasserstoff der Mineralien, Primärenergie liefernd, dahingehend in Wasserstoff und Kohlenstoffrückstände zerlegt wird, weil mit den Gasen Fluor und Wasserstoff unter stärkster exothermischer Reaktion Fluorwasserstoff zum Einsatz kommt, können die Sande und siliziumhaltige Schiefer in Siliziumfluorid umgewandelt werden. Das SiF_4 kann nun mit Aluminiumgries in kristallines Silizium umgewandelt werden, wobei wiederum unter höchster exothermischer Reaktion Aluminiumfluorid entsteht. AlF_3 wird durch Elektrolyse wieder in Aluminium und Fluor zerlegt. Da bei der Aluminiumfluoriddarstellung gekühlt werden muss, ~~kann hierbei mit heißem gespannten Wasserdampf Elektrizität gewonnen werden~~, was den Aluminiumgewinnungsprozess preiswerter macht. Insgesamt entsteht so Silizium in Kristallblättchen, die entweder in Photosilizium umgewandelt werden oder in Monosilan oder in höhere Silane. Der Reaktionsprozess kann auch dahingehend gesteuert werden, dass auf die Produktion von Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid umgestellt wird. Der Wasserstoff kann als brennbares Gas, weitgehend frei von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff in bestehende Gasversorgungsnetze geleitet werden.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen zyklischen Prozess vorzulegen, bei dem neben dem Ölsand nur noch eine bestimmte Menge an Fluor und Aluminium zum Einsatz kommt.

Die zur Erzeugung von Wärme benötigten Verbrennungsstoffe erzeugen CO_2 . Bisher ist nicht der Gedanke aufgegriffen worden, den in den Gemischen vorhandenen Sand selbst als Energieträger zu nutzen und aus den Produkten neue Rohstoffe zu gewinnen, wobei das in den Sanden und Schiefen vorhandene Ölpech selbst zum Lieferanten von gasförmigem Wasserstoff wird.

Die Lösung der Aufgabe, gemäß den Ansprüchen 1 bis 10, 18, 19, wird zeigen, dass diese Menge ständig recycelt wird, so dass nur noch ein Teil des Gleichstroms zur Verfügung gestellt werden muss, um eine permanente Elektrolyse zur Gewinnung von Aluminium und Fluor zu gewährleisten und dass es möglich ist, bei dem zur Anwendung kommenden Verfahren SiF_4 aus Silikaten zu gewinnen, um damit kristallines Silizium darzustellen und abzutrennen. Gleichzeitig entstehen bei der ungeheuren Hitze des verbrannten Wasserstoff/Fluorgemisches zu SiF_4 durch Pyrolyse der Kohlenwasserstoffkette des Ölpechgemisches unter Luftabschluss große Mengen heißen Wasserstoffgases, das dem zyklischen Verfahren teilweise entnommen wird, und/oder in den Kreislauf des zur Anwendung kommenden Wasserstoffs wieder eingespeist wird.

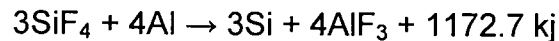
In einem zweiten Grundgedanken schafft daher die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung, insbesondere in zyklisch, großtechnischer Weise, von kristallinem Silizium/Photosilizium oder dem Treibstoff Silane oder den Keramiken Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid und gasförmigem Wasserstoff aus ölhaltigen Sanden und/oder Schiefen unter Einsatz von Aluminium und der Mischung von Fluor und Wasserstoff, die beim Verbrennen 4.000°C heißen Fluorwasserstoff liefert und so in einem Kreislauf immer erneut zum Einsatz kommen, so dass nur eine Teilmenge von elektrischem Strom eingespeist werden muss.

Das zyklische Verfahren soll nunmehr in einzelnen Ziffern nacheinander chemisch technisch näher erläutert werden. Fig. 1 zeigt eine Reihe von produktionstechnischen Großanlagen, die damit beginnt, dass ölhaltige Sande/Schiefer auf mechanischen Transportwegen zur Zersetzungsanlage I gelangen.

- 1) Mit Patent a) DE 21 53 954 und b) DE 195 33 765 ist bekannt, dass bei der Verbrennung von Fluor mit Wasserstoff der entstandene Fluorwasserstoff silikat-haltiges Gestein komplett in gasförmige Bestandteile SiF_4 , AlF_3 (siehe a) usw. verwandelt. Das entstandene Siliziumfluorid wird bei diesem Verfahren (siehe b) mit Natronlauge unschädlich gemacht.
- 2) Ölhaltige Sande lassen sich mit dem beim Verbrennen gebildeten sehr heißen Fluorwasserstoff (über 3.000°C) behandeln, so dass in der Hauptsache Siliziumfluorid entsteht (eins, 1). Hierbei wird sehr viel Wärme frei.

Über einen notwendigen Kühlprozess der Reaktorkammer wird mit Wasserdampf elektrischer Strom produziert.

- 3) Die Hitze pyrolysiert das beteiligte Ölpech zu Kohlenstoff/Graphit, das dem Verfahren entnommen werden kann (zwei, 2). Falls Schiefer mit vorhanden ist, entsteht auch Kalziumoxid CaO, um an anderer Stelle wieder eingesetzt zu werden.
- 4) Das gasförmige SiF₄, eventuell verunreinigt von AlF₃, und Spuren von Kaliumfluorid und weiteren Metallfluoriden, wird nunmehr zusammen mit den großen Mengen heißem Wasserstoffgas nach (drei, 3) überführt. Dort wird es mit Aluminiumgranulat (zehn, 10) nach dem Thermitverfahren in Form des Salzes SiF₄ · 2KF = K₂[SiF₆] nach der Gleichung



unter Luftabschluss in kristallines Silizium überführt. Die in (eins, 1) und (drei, 3) überschüssig frei gewordene Wärme kann dem System durch Produktion von heißem Wasserdampf durch eingebaute Kühlschlangen entzogen und in Drehstrom (vierzehn, 14) verwandelt werden, wobei dieser später bei der Elektrolyse mit eingespeist wird.

- 5) Das in (vier, 4) ankommende Gemisch aus kristallinem Silizium, AlF₃ und H₂ ist frei von Co und Co₂, weil unter Luftabschluss gearbeitet wird. Enthält das Pechölgemisch Schiefer, entsteht neben Kalziumoxid auch CO₂, das in (vier, 4) in wässriger Lösung mit Kalziumhydroxid abgetrennt wird. Das CO₂ kann somit mit dem in (zwei, 2) anfallenden CaO als Kalziumkarbonat gebunden und dem System entnommen werden.
- 6) Die Hauptmenge des Wasserstoffs wird in vorhandene Heizgasrohrleitungssysteme eingespeist (sieben, 7), während die für den Kreislauf benötigte stöchiometrische Menge an H₂ über eine Leitung (acht, 8) wieder (eins, 1) zugeführt wird.
- 7) Das durch Filterpressen vom Wasser befreite, getrocknete, pulverförmige AlF₃ (unlöslich Wasser und Lauge) wird der Schmelzflusselektrolyse unterzogen (neun, 9). Hierzu wird mit dem selbst erzeugten Wasserstoff hergestellter Strom zum Einsatz kommen (dreizehn, 13). Hinzu kommen die gebündelten Ströme (vierzehn, 14) aus (eins, 1) und (drei, 3).

Das durch Filterpressen vom Wasser befreite AlF_3 kann mit Natronlauge in $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (Kryolith) umgesetzt werden. Hieraus lässt sich mit Al_2O_3 elektrolytisch Aluminium herstellen. Aus $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ lässt sich auch Kaliumfluorid bzw. $\text{KF} \cdot 3\text{HF}$ gewinnen, aus dem elektrolytisch Fluorgas gewonnen wird. Um aus AlF_3 direkt Al und F_2 zu machen, bedarf es separater Verfahrensschritte.

Normalerweise haben die Darstellung von kristallinem reinen Silizium und die Produktion von Aluminium nichts gemeinsam, außer dass man für beide Verfahren entweder das Halogen Chlor bzw. fluorhaltige Verbindungen braucht.

Bei dem hier geschilderten Verfahren entsteht aber synthetisches Kryolith (Eisstein), das es an der Küste von Süd-Grönland gibt.

Bei der elektrolytischen Produktion von Rohaluminium wird pro Tonne aufwändig gereinigtem Bauxit (Bayer-Verfahren) etwa 30 kg einer Mischung aus Kryolith und Kalium-Fluorid benötigt, um den Schmelzpunkt des Aluminiumoxids um 1.000°C zu senken. Es werden also große Mengen von Roh-Aluminium mitproduziert, die eben deswegen auf dem Weltmarkt verkauft werden können, weil die Hitze des Thermitverfahrens zum Einsatz kommen kann, was die Produktionskosten senkt.

Kennzeichen des Verfahrens ist das Recyceln des gesamten zum Einsatz kommenden Fluors und Aluminiums, was eben nur mit gewaltigen Strommengen möglich ist. Diese sind nur aus der Primär-Energie des Wasserstoffs zu entnehmen, der bei der Pyrolyse der Erdölprodukte frei wird und der Hitze der Thermitreaktion. Dagegen kann bei der herkömmlichen Herstellung von Aluminium oder Silizium der elektrische Strom nicht aus den Ölsanden/Schiefern bezogen werden, weil ihre Verbrennung viel zu aufwändig und umweltschädigend wäre.

Jeder aus Kohle oder Kohlenwasserstoffen erzeugte Strom ist teuer und liefert bei der Verbrennung Kohlendioxid. Einzig der aus Wasserkraft erzeugte Strom wird letztlich durch Sonnenlicht produziert. So ist es denn ein Kernziel der Erfindung, Photosilizium entsprechend den beschriebenen Verfahrensschritten so preiswert herzustellen, dass eine heute unvorstellbare Menge an Solarzellen den Strom produzieren, der heute noch subventioniert werden muss.

- 8) Das bei der Elektrolyse entstehende Aluminium (zehn, 10) wird zum großen Teil in (drei, 3) zyklisch erneut zum Einsatz kommen. Der nicht benötigte Teil des Alumi-

niums kann entnommen werden. Das entstandene F_2 (elf, 11) wird verlustfrei in (eins, 1) erneut zum Einsatz gebracht.

- 9) In der Gleichung unter Ziffer 4.) stehen auf der rechten Seite 3 Mole Silizium sowie 1172 kJ. Zurzeit wird kristallines Silizium über einen aufwändigen Prozess unter Einsatz von Kohle, hohen elektrischen Kosten und fraktionieren von Chlorsilanen mit anschließender Pyrolyse dargestellt. Der Preis ist sehr hoch, da er weltweit abgesprochen ist. Das neue zyklische Verfahren würde den Kilopreis für Photosilizium auf ein Hundertstel reduzieren.
- 10) Bei Bedarf lässt sich nun dieses kristalline Silizium nach Zündung direkt mit reinem kaltem Stickstoff zu Siliziumnitrid umsetzen, weil die Reaktion stark exotherm ist. (Si_3N_4 ist ein festes Edelgas [Plichta].) Die wichtigsten in der Technik zum Einsatz kommenden Keramiken – Siliziumnitrid (mit seiner bemerkenswerten Wärmeleitfähigkeit) und Siliziumcarbid (mit seiner diamantähnlichen Härte) – lassen sich so gewinnen, denn auch der sehr reine Kohlenstoff aus (zwei, 2) kann hier zum Einsatz gebracht werden.
- 11) Das zur Verfügung stehende kristalline Silizium ist oberflächenaktiv und könnte katalytisch mit Wasserstoff behandelt werden, wobei Monosilan entsteht. Dieses Monosilan kann dem Reaktionsraum entnommen und in einer weiteren Patentanmeldung in langkettige Silane umgewandelt werden. Diese sollen nämlich nicht nur in der Raumfahrt zur Anwendung kommen, da sie in der Hitze atomaren Wasserstoff liefern (Plichta). Der atomare Wasserstoff kann auch in einer Brennstoffzelle zum Einsatz kommen.

Verfahren zur zyklischen großtechnischen Darstellung von kristallinem Silizium/Photosilizium oder dem Treibstoff Silane oder den Keramiken Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid und sehr großen Mengen gasförmigen Wasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass ölhaltige Sande/Schiefer als Mischung von energiereichen Kohlenwasserstoffen und Silikaten (SiO_2), verunreinigt durch Kalium-Aluminiumsilikate und Carbonate so zum Einsatz kommen, dass die Kohlenwasserstoffe, wozu auch Teer gehört, einer Pyrolyse über $1.000^\circ C$ unterzogen werden. Der durch die Hitze frei werdende gasförmige Wasserstoff (H_2) kann zum größten Teil durch Kühlung mit kaltem Wasser über Wasserdampfturbinen in Strom verwandelt und sodann in ein Gasnetz eingespeist werden,

während der übrige Teil des heißen Wasserstoffes mit einer bestimmten Menge gasförmigen Fluors bei einer Hitze von etwa 4.000° C dort verbrannt wird, wo die Öl-/Pechsande pyrolysiert werden, so dass der sehr heiße Fluorwasserstoff sofort mit dem Silizium der ölhaltigen Sande (s.o.) zu gasförmigen Siliziumtetrafluorid und Wasserdampf umgesetzt wird, wobei das heiße SiF_4 , verunreinigt mit HF, direkt in einen Verbrennungsraum geleitet wird, dem kontinuierlich Aluminiumgries zugeführt wird. Wie beim Thermitverfahren verwandelt sich das Aluminium in pulverförmiges Aluminiumfluorid, das gegenüber wässrigen Basen stabil ist und so abgefiltert werden kann, um anschließend in Form des Anions $[\text{SiF}_6]^{2-}$ dahingehend elektrolytisch umgesetzt zu werden, damit wieder Aluminium und Fluor entstehen. Das Verfahren ist also dahingehend zyklisch gekennzeichnet, da bei optimalen Bedingungen immer wieder das gleiche Aluminium und Fluor zum Einsatz kommen, wobei die Menge des elektrischen Gleichstroms durch das Verfahren gewährleistet ist, da bei dem oben angeführten Thermitverfahren stöchiometrisch pro Zeiteinheit 1172 kJ frei werden, so dass hier ein zweites Mal durch Kühlen mit vorgeheiztem Wasser, 300° C heißer Wasserdampf Drehstrom erzeugen kann, wobei das heiße Wasser an Ort und Stelle der Pyrolyse entnommen wird, weil bei der Entstehung des Siliziumtetrafluorides durch die Verbrennung von Wasserstoff Fluor an dritter Stelle sehr viel Hitze erzeugt wird, die ebenfalls als Elektrizitätsmenge in das Pyrolyseverfahren einfließen kann. Da bei diesem zyklischen Verfahren das SiF_4 in kristallines sehr reines Silizium verwandelt wird, ist ein Vergleich mit der heute zum Einsatz kommenden Herstellungsmethode über drei Stufen mit Koks, elektrischem Strom (über 2.000° C) und Pyrolyse von Chlorsilanen lohnend, denn die im zyklischen Verfahren zum Einsatz kommende Primärenergie stammt aus einem Pechöl, das normalerweise gar nicht zu verwenden ist, weil der Sand (und Feldspat bez. Schiefer) stören, während bei der hier zur Anwendung kommenden zyklischen Methode neben Silizium große Mengen Wasserstoff erzeugt werden und reiner Kohlenstoff bzw. Grafit, da heißer Fluorwasserstoff alle Verunreinigungen in den Sanden in gasförmige Bestandteile verwandelt, die später mit Kalklauge abgetrennt und verworfen werden können.

Die großen Vorräte an ölhaltigen Sanden und Schiefen stellen eine Basis dar, zyklisch kristallines Silizium, Photosilizium oder den Treibstoff Silane, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid herstellen zu können. Indem der Kohlenwasserstoff der Mineralien, Primärenergie liefernd, dahingehend in Wasserstoff und reinen Kohlenstoff/Grafit zerlegt wird,

weil mit den Gasen Fluor und Wasserstoff unter stärkster exothermischer Reaktion Fluorwasserstoff zum Einsatz kommt, können die Sande und siliziumhaltigen Schiefer in Siliziumfluorid und/oder Kalziumfluorid umgewandelt werden. In einem neuen völlig zyklischen Verfahren kann das SiF_4 mit Aluminiumgries in kristallines Silizium veredelt werden, wobei wiederum unter höchster exothermischer Reaktion Aluminiumfluorid entsteht. AlF_3 wird nun durch Elektrolyse wieder in Aluminium und Fluor zerlegt. Da sowohl bei der Aluminiumfluoriddarstellung sowie bei der Fluorierung durch HF und bei der Pyrolyse gekühlt werden muss, kann hierbei mit heißem gespannten Wasserdampf Elektrizität gewonnen werden, was den Aluminiumgewinnungsprozess preiswerter macht. Insgesamt entsteht also Silizium in Kristallblättchen, die entweder in Photosilizium umgewandelt werden oder in Monosilan. Der Reaktionsprozess kann auch dahingehend gesteuert werden, dass auf die Produktion von Siliziumnitrid oder Siliziumkarbid umgestellt wird. Der Wasserstoff kann als brennbares Gas, frei von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Stickstoff in bestehende Gasversorgungsnetze geleitet werden. Insgesamt wird über die Primärenergie des Wasserstoffanteils des Ölpechs unter Einsatz einer ~~bestimmten Menge von Aluminium und Fluor so kristallines Silizium und Wasserstoff~~ gewonnen, dass in dem zyklischen Verfahren nur noch eine bestimmte Menge Strom zum Einsatz kommt, der aus selbst produziertem Wasserstoff gewonnen werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung, insbesondere in zyklischer, großtechnischer Weise, von kristallinem Silizium, Photosilizium oder dem Treibstoff Silane oder den Keramiken Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid und gasförmigem Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass ölhaltige Sande oder Schiefer als Mischung von energiehaltigen Kohlenwasserstoffen und Silikaten (SiO_2), gegebenenfalls verunreinigt durch Kalium-Aluminiumsilikate und Carbonate, so zum Einsatz kommen, dass die Kohlenwasserstoffe, wozu insbesondere auch Teer gehört, einer Pyrolyse über 1.000°C unterzogen werden, dass der durch die Hitze frei werdende gasförmige Wasserstoff (H_2) in Strom verwandelt wird und/oder sodann in ein Gasnetz eingespeist werden kann, dass der übrige Teil des heißen Wasserstoffes mit einer bestimmten Menge gasförmigen Fluors bei hoher Hitze über 3.000°C , insbesondere von etwa 4.000°C , verbrannt wird, wobei Öl- und/oder Pechsande pyrolysiert werden, so dass der heiße Fluorwasserstoff mit dem Silizium der ölhaltigen Sande zu gasförmigem Siliziumtetrafluorid und Wasserdampf umgesetzt wird, wobei das heiße SiF_4 , insbesondere verunreinigt mit HF, in einen Verbrennungsraum geleitet wird, dem kontinuierlich Aluminium, insbesondere als Aluminiumgries zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beim Thermitverfahren sich das Aluminium in pulverförmiges Aluminiumfluorid verwandelt, das gegenüber wässrigen Basen stabil ist und so abgefiltert werden kann, um anschließend in Form des Anions $[\text{SiF}_6]^{2-}$ dahingehend elektrolitisch umgesetzt werden kann, damit wieder Aluminium und Fluor entstehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dahingehend zyklisch gekennzeichnet,
dass bei optimalen Bedingungen immer wieder das gleiche Aluminium und Fluor zum Einsatz kommen, wobei die Menge des elektrischen Gleichstroms durch das Verfahren gewährleistet ist, da bei dem oben angeführten Thermitverfahren stöchiometrisch pro Zeiteinheit 1172 kJ frei werden, so dass hier ein zweites Mal durch Kühlen mit vorgeheiztem Wasser 300° C heißer Wasserdampf Drehstrom erzeugen kann, wobei das heiße Wasser an Ort und Stelle der Pyrolyse entnommen wird, weil bei der Entstehung des Siliziumtetrafluorides durch die Verbrennung von Wasserstoff und Fluor an dritter Stelle sehr viel Hitze erzeugt wird, die ebenfalls als Elektrizitätsmenge in das Pyrolyseverfahren einfließen kann, wobei bei diesem zyklischen Verfahren das SiF_4 in kristallines, sehr reines Silizium verwandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei Schiefern ein hoher Kalziumkarbonatgehalt Kalziumfluorid liefert, was bei der Fluorherstellung einsetzbar ist. Das anfallende CO_2 lässt sich mit dem vorher gewonnenen Kalziumoxid ausfällen.
5. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass aus dem erzeugten kristallinen Silizium nach dem Stand der Technik Phosilosilium gewonnen werden kann.
6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren so chemisch verändert werden kann, dass durch Einsatz von Stickstoff unter Energiegewinnung Siliziumnitrid dargestellt werden kann.
7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der bei (eins, 1) anfallende reine Kohlenstoff zur Herstellung von Siliziumkarbid verwendet werden kann.

8. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das nach (vier, 4) durch Schüttelsiebe abgetrennte kristalline Silizium durch Anätzen hochreaktiv gemacht und so katalytisch mit Hilfe von Drucksynthese zu Monosilan (SiH_4) hydriert werden kann. Das Monosilan wird dem Reaktionsraum entnommen und lässt sich nach einem Verfahren in längerkettige Silane umwandeln, die sowohl in der Technik der Brennstoffzelle, bei Motoren auf Keramikbasis ohne mechanische Elemente als auch bei Scramjetantrieben zur Anwendung kommen können.
9. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der bei (sieben, 7) anfallende Wasserstoff zur Stromerzeugung bei der Elektrolyse (neun, 9) angewendet werden kann.
10. Verfahren zur zyklischen großtechnischen Darstellung von kristallinem Silizium/~~Photosilizium oder dem Treibstoff Silane oder den Keramiken Siliziumnitrid~~ oder Siliziumcarbid und sehr große Mengen gasförmigen Wasserstoffs nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass ölhaltige Sande/Schiefer als Mischung von energiehaltigen Kohlenwasserstoffen und Silikaten (SiO_2), verunreinigt durch Kalium-Aluminiumsilikate und Carbonate so zum Einsatz kommen, dass die Kohlenwasserstoffe, wozu auch Teer gehört, einer Pyrolyse über 1.000°C unterzogen werden.
Der durch die Hitze frei werdende gasförmige Wasserstoff (H_2) kann zum größten Teil durch Kühlung mit kaltem Wasser über Wasserdampfturbinen in Strom verwandelt und sodann in ein Gasnetz eingespeist werden, während der übrige Teil des heißen Wasserstoffes mit einer bestimmten Menge gasförmigen Fluors bei einer Hitze von etwa 4.000°C dort verbrannt wird, wo die Öl-/Pechsande pyrolysiert werden,
so dass der sehr heiße Fluorwasserstoff sofort mit dem Silizium der ölhaltigen Sande (s.o.) zu gasförmigen Siliziumtetrafluorid und Wasserdampf umgesetzt wird,
wobei das heiße SiF_4 , verunreinigt mit HF, direkt in einen Verbrennungsraum geleitet wird, dem kontinuierlich Aluminiumgries zugeführt wird.

Wie beim Thermitverfahren verwandelt sich das Aluminium in pulverförmiges Aluminiumfluorid, das gegenüber wässrigen Basen stabil ist und so abgefiltert werden kann, um anschließend in Form des Anions $[\text{SiF}_6]^{2-}$ dahingehend elektrolitisch umgesetzt zu werden, damit wieder Aluminium und Fluor entstehen. Das Verfahren ist also dahingehend zyklisch gekennzeichnet, da bei optimalen Bedingungen immer wieder das gleiche Aluminium und Fluor zum Einsatz kommen, wobei die Menge des elektrischen Gleichstroms durch das Verfahren gewährleistet ist, da bei dem oben angeführten Thermitverfahren stöchiometrisch pro Zeiteinheit 1172 kJ frei werden, so dass hier ein zweites Mal durch Kühlen mit vorgeheiztem Wasser 300° C heißer Wasserdampf Drehstrom erzeugen kann, wobei das heiße Wasser an Ort und Stelle der Pyrolyse entnommen wird, weil bei der Entstehung des Siliziumtetrafluorides durch die Verbrennung von Wasserstoff und Fluor an dritter Stelle sehr viel Hitze erzeugt wird, die ebenfalls als Elektrizitätsmenge in das Pyrolyseverfahren einfließen kann. Da bei diesem zyklischen Verfahren das SiF_4 in kristallines sehr reines Silizium verwandelt wird, ist ~~ein Vergleich mit der heute zum Einsatz kommenden Herstellungsmethode über drei Stufen mit Koks, elektrischem Strom (über 2.000° C) und Pyrolyse von Chlorsilanen lohnend, denn die im zyklischen Verfahren zum Einsatz kommende Primärenergie stammt aus einem Pechöl, das normalerweise gar nicht zu verwenden ist, weil der Sand (und Feldspat bez. Schiefer) stören, während bei der hier zur Anwendung kommenden zyklischen Methode neben Silizium große Mengen Wasserstoff erzeugt werden und reiner Kohlenstoff bzw. Grafit, da heißer Fluorwasserstoff alle Verunreinigungen in den Sanden in gasförmige Bestandteile verwandelt, die später mit Kalklauge abgetrennt und verworfen werden können.~~

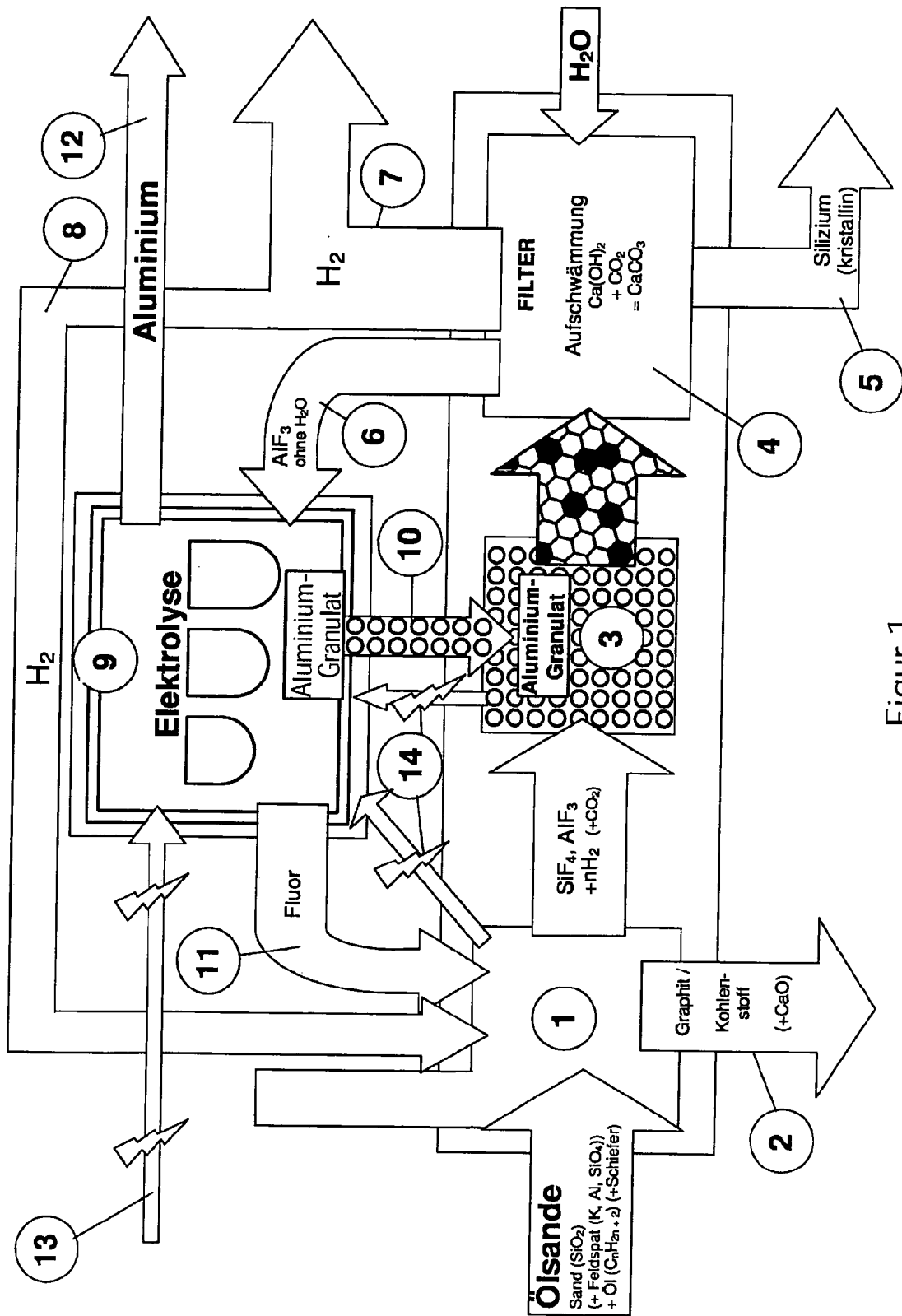
11. Verfahren zum Einsatz ölhaltiger Sande und Schiefer und ihre Gemische als Ausgangssubstanzen zur Herstellung von kristallinem Silizium und Wasserstoffgas, sowie gegebenenfalls zur Herstellung von Siliziumnitrid, Siliziumcarbid, Monosilan und höheren Silanen, indem die Ausgangssubstanzen mit zum Einsatz kommendem Fluor und Wasserstoff dahingehend behandelt werden, dass der entstandene heiße Fluorwasserstoff, das silikathaltiges Gestein in gasförmige Bestandteile wie Siliziumtetrafluorid und Aluminiumtrifluorid verwandelt,

um das heiße gasförmige SiF_4 in Form seines Salzes Kaliumhexafluorsilikat mit Aluminium oder Aluminiumgries unter Freisetzung von Wärme in kristallines Silizium in Form von Kristallblättchen umzuwandeln.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass das gleichzeitig anfallende amorphe Aluminiumfluorid mit Hilfe einer Abschwemmethode und feinen Sieben abgetrennt wird
und das dabei so gewonnene Aluminiumtrifluorid mit dem ursprünglich schon entstandenen AlF_3 vereinigt wird, um dann durch Schmelzflusselektrolyse wieder in metallisches Aluminium zurückverwandelt – vom Fluor befreit – zu sein,
das selber wieder in den ursprünglichen Prozess zum Einsatz kommen kann.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das abgetrennte kristalline Silizium durch Zonenschmelzverfahren gereinigt ~~werden kann,~~
oder direkt mit reinem kaltem Stickstoff unter Abgabe von Wärme in Siliziumnitrid chemisch verwandelt werden kann,
wobei statt Stickstoff beim zum Einsatz kommenden Kohlenstoff, der selbst bei der Reaktion entsteht, Siliziumcarbid gebildet wird,
das wie Siliziumnitrid in der Keramikindustrie eine Rolle spielt, wobei auch das kristalline Silizium katalytisch mit Wasserstoff und/oder Monosilan zu Monosilan oder höheren Silanen veredelt werden soll.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass das zum Einsatz kommende Mineralöl der Sande die Rolle des Primär-energie liefernden Faktors übernimmt und hierbei selber pyrolytisch bei Temperaturen über 1.000°C weitgehend in Wasserstoff und eine graphitähnliche Masse zerlegt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass es möglich ist, der Reaktion den gewonnenen Wasserstoff der Kohlenwasserstoffkette zu entziehen und in bestehende Rohrleitungssysteme der Erdgas-

industrie einzuspeisen, während das kristalline Silizium (s.o.) in der Zukunft eine führende energiewirksame Rolle übernehmen kann, weil nämlich die oben erwähnten Silane bei Temperaturen über 350° C atomaren Wasserstoff liefern, der eine Halbwertszeit von einer halben Sekunde hat und somit den stärksten reduzierenden chemischen Wirkstoff darstellt, während die dabei anfallenden Siliziumradikale energetisch mit der Oxidationskraft von atomarem Sauerstoff verglichen werden, was in atmosphärischen Gewittern leicht beobachtet werden kann.

16. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei Schiefern ein hoher Calciumcarbonatgehalt Calciumfluorid liefert, was bei der Fluorherstellung einsetzbar ist, wobei das anfallende CO₂ für den weiteren Reaktionsverlauf nicht hinderlich ist.
17. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
~~dass das durch Verbrennung erzeugte Fluorsilan eben nicht aus teurem Rotsilizium gewonnen wird – wie etwa Chlorsilane in der Siliconöl-Industrie –, sondern~~
aus Sand, wobei die Primärenergie vom Kohlenwasserstoffgehalt der Ölsande und Ölschiefer geliefert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass bei der elektrolytischen Produktion von Rohaluminium aus aufwändig gereinigtem Bauxit (Bayer-Verfahren) eine Mischung aus Kryolith und Kaliumfluorid benötigt wird, um den Schmelzpunkt des Aluminiumoxids um etwa 1.000° C zu senken.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Recyceln des gesamten zum Einsatz kommenden Fluors und Aluminiums unter Einsatz hoher Strommengen realisiert wird, die aus der freiwerdenden Primär-Energie des Wasserstoffes bei der Pyrolyse der ölhaltigen Sande, Schiefer oder Erdölprodukte und der Hitze der Thermitreaktion erzielt werden.



Figur 1