FI000105187B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 105187 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **30.06.2000**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C07F 5/06, C08F 4/52, C25D 3/44

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **931814**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **22.04.1993**

(24) Alkupäiva - Löpdag **22.04.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **23.10.1993**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

22.04.1992 DE 4213202 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 •**Witco GmbH**, Ernst-Schering-Strasse 14, 4709 Bergkamen, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •**Gürtzgen,Stefan**, Am Lohsiepen 6, 5600 Wuppertal 21, SAKSA, (DE)
2 •**Schneider,Jürgen**, Bussardstrasse 24, 4750 Unna, SAKSA, (DE)
3 •**Schrader,Rolf**, Auf dem Rott 61, 4750 Unna, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä trimetyylialumiinin valmistamiseksi metyylialumiinikloridien reaktiolla natriumin kanssa kiintoainereaktoreissa
Förfarande för framställning av trimetylaluminium genom reaktion av metylaluminiumklorider med natrium i fastämnesreaktorer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 2954389 (260-448)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää trimetyylialumiinin valmistamiseksi metyylialumiinikloorideista ja natriumista tai magnesiumista. Menetelmän mukaan komponentit saatetaan reagoimaan kiintoainereaktorissa. Keksintö koskee myös menetelmällä valmistetun trimetyylialumiinin käyttöä katalysaattorina polyolefiinien valmistuksessa sekä elektrolyyttikomponenttina galvaanisessa aluminoinnissa.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av trimetylaluminium av metylaluminiumklorider och natrium eller magnesium. Enligt förfarandet omsätts komponenterna i en reaktor för fast material. Uppfinningen avser även användningen av det med förfarandet framställda trimetylaluminiumet som katalysator vid framställning av polyolefiner samt som elektrolytkomponent i galvanisk aluminisering.

Menetelmä trimetyylialumiinin valmistamiseksi metyylialumiinikloridien reaktiolla natriumin kanssa kiintoainereaktoreissa

Trimetyylialumiini (TMA) saavuttaa lisääntyvässä määrin kiinnostusta monipuolisten käyttömahdollisuuksiensa ansiosta puolijohde-elektroniikan, galvaanisen aluminoinnin samoin kuin polyolefiinien valmistuksen yhteydessä katalyysin alalla.

Kirjallisuudessa kuvataan lukuisia menetelmiä TMA:n valmistamiseksi. Esimerkkeinä mainittakoon US-patenttijulkaisu 2 744 127; US-patenttijulkaisu 2 839 556; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 7 (1967) 269; K. Ziegler, Organomet. Chem., ACS Monograph nro 147 (1960) 197.

Teollisessa mitassa TMA:ta valmistetaan tavallisesti pelkistämällä metyylialumiiniklorideja, edullisesti dimetyylialumiinikloridia (DMAC), sulatetulla metallisella natriumilla inerttiin hiilivetyyn, kuten tetraliiniin, n-dekaaniin, n-heptaaniin jne., dispergoituina reaktioyhtälön (1) mukaisesti.

$$3\ Me_{3-x}AlCl_x + 3x\ Na \rightarrow (3-x)\ Me_3Al + x\ Al + 3x\ NaCl \quad (1)$$

Käytettäviin metyylialumiinikloridеihin kuuluvat dimetyylialumiinikloridi (DMAC) samoin kuin metyylialumiiniseskvikloridi.

Passivoitumisilmiöiden vuoksi, jotka ovat seurausta reaktion sivutuotteiden (NaCl, Al) saostumisesta natriumin pinnalle, saannot ovat kuitenkin keskinkertaisia (47 - 85 %) ja saadussa TMA:ssa on epäpuhtauksina DMAC-lähtöainejäännöksiä ja usein suurina määrinä suspendointiapuaineena käytettyä inerttiä hiilivetyä. Lisäksi ympäristökuormitus- ja työturvallisuussyistä pyritään kokonaan luopumaan helposti syttyvistä ja toksikologisesti haitallisista liuotteista.

Natriumylimäärän käyttö edistää kompleksisten alkyylien muodostumista, mikä pienentää edelleen saantoa:

$$4\ Me_3Al + 3\ Na \rightarrow 3\ NaAlMe_4 + Al \qquad (2)$$

Lisäksi havaitaan sisällytetyn natriumin aiheuttamia karstoittumia reaktorissa samoin kuin jätteenkäsittely- ja turvallisuusongelmia. US-patenttijulkaisussa 5 015 750 kuvataan menetelmää, jolla saadaan TMA:ta metyylialumiinikloridеista ja natriumista noin 90 %:n saannolla **ilman** natriumylimäärän käyttöä. Tuote sisältää vain noin 0,03 % klooria ja synteesi vaatii selvästi vähemmän suspendointiapuainetta kuin vertailukelpoiset prosessit. Mainitunlaisia positiivisia tuloksia saavutetaan kuitenkin vain, kun läsnä on 1 - 10 % katalyyttejä, kuten alkali- tai maa-alkalimetallifluorideja, jotka puolestaan täytyy ottaa huomioon jätteiden käsittelyn yhteydessä.

Lisäksi ehdotetun menettelytavan yhteydessä DMAC ja natrium annostellaan rinnakkain. Tällöin natrium annostellaan kaasutilan kautta nesteen pinnalle. Jos natrium jakautetaan esimerkiksi sekoittimen avulla reaktorin seinämälle nestepinnan yläpuolelle, reagoi natrium heti kaasufaasissa olevan DMAC:n kanssa. Tässä aina toistuvassa prosessissa muodostuu suuria kerrostumia.

Nyt on yllättävästi havaittu, että nämä menetelmätekniset epäkohdat voidaan voittaa käyttämällä kiintoainereaktoreja. Tämä ei ollut odotettavissa näille reaktoreille ominaisen alhaisen sekoitusnopeuden vuoksi, koska natriumin tai magnesiumin riittävän yhtenäisellä jakautumisella reaktioseokseen on tunnetusti erityinen vaikutus lopputuotteen laatuun.

Tämä keksintö koskee siten menetelmää trimetyylialumiinin valmistamiseksi metyylialumiinikloridеista ja natriumista tai magnesiumista, jolle menetelmälle on tun-

nusmerkillistä, että komponentit saatetaan reagoimaan kiintoainereaktorissa.

Keksintö koskee lisäksi menetelmää trimetyylialumiinin valmistamiseksi, jolle on tunnusmerkillistä, että metyylialumiinikloridien, edullisesti dimetyylialumiinikloridin, ja natriumin tai magnesiumin annetaan reagoida 4 - 8 tuntia lämpötilassa 100 - 190 °C paineen 0 - 5 baaria vallitessa kiintoainereaktorissa ja poistetaan muodostunut trimetyylialumiini tislaamalla.

Keksinnön muut kohteet esitetään patenttivaatimuksissa.

Kiintoainereaktoreita ovat tämän keksinnön mielessä reaktorit, jotka rakenteensa perusteella soveltuvat runsaasti kiintoainetta sisältävien seosten tai kuivaseosten sekoittamiseen.

Reaktorien, jotka pystyvät suoriutumaan tästä tehtävästä, täytyy täyttää seuraavia erityisehtoja:

Sekoituselimen täytyy olla teholtaan ja rakenteeltaan sopiva tähän erityistehtävään, ts. sekoittimen akselilla olevien sekoituselementtien lukumäärän ja järjestelyn täytyy taata reaktorin sisällön riittävä sekoitus; erityisen tärkeää on tässä yhteydessä, että reaktorin seinämä samoin kuin sekoittimen akselin pinnat pidetään vapaina kiintoainekerrostumista ja -karstoista, sillä muuten ei pystytä saavuttamaan homogeenista sekoittumista. Keksinnön mukaisesti edullisesti käytettävän laitteen, Discotherm DTB 20:n (valmistaja List, Sveitsi) ollessa kyseessä tämä ominaisuus saavutetaan reaktorin vuoraukseen lisäksi kiinteästi asennetuilla koukuilla, jotka sen ansiosta, että niiden etäisyys pyöriviin sekoituselementteihin on pieni, saavat aikaan reaktion aikana muodostuvien agglomeraattien rikkoutumisen uudelleen näillä alueilla esiintyvän korkean leikkausrasituksen vuoksi. Etua on lisäksi siitä, että reaktorin seinämän lisäksi myös sekoitusakse-

lia voidaan kuumentaa, koska se vähentää karstaa ja kerrostumia.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä lähtöaineena käytettävä dimetyylialumiinikloridi samoin kuin metyylialumiiniseskvikloridi ovat kaupallisesti saatavissa olevia tuotteita.

Magnesiumina käytetään kaupallisesti saatavissa olevia jauhelaatuja, edullisesti sellaisia, joiden puhtausaste on >99 % ja hiukkaskoko ≤100 µm, erityisesti <75 µm.

Reaktion toteuttamiseksi panostetaan metyylialumiinikloridit inerttikaasulla huuhdottuun kiintoainereaktoriin ja kuumennetaan sekoittaen reaktiolämpötilaan 100 - 190 °C, edullisesti 120 - 150 °C, annostellaan joukkoon kiinteässä tai edullisesti sulatetussa muodossa oleva natrium jatkuvasti tai annoksittain ja annetaan reaktion edetä lämpötilassa 120 - 150 °C 3 - 6 tuntia, edullisesti noin 4 tuntia. Lämpötilan perusteella muodostuva kokonaispaine (metyylialumiinikloridien ja trimetyylialumiinin, kp. 126 ja 127 °C, osapaineiden summa) pidetään yllä reaktion ajan. Muodostunut trimetyylialumiini erotetaan sitten tislaamalla, jolloin trimetyylialumiinin täydellisen poistamisen kannalta paine on edullisesti $\leq 10^{-3}$ baaria.

Tämän vaiheen aikana tapahtuu kosteuden poistuminen reaktioseoksesta kiintoainepitoisuuteen noin 100 % asti. Jauhemainen jäännös poistetaan suurelta osin tyhjennysosan kautta (kuvio 1). Sen jälkeen jäljellä olevat jäännökset eivät vaikuta reaktioon negatiivisesti, niin että ne voidaan jättää reaktoriin ja täyttää se uudelleen ilman lisäpuhdistusta niin usein kuin halutaan.

Tislauksella saatavalla trimetyylialumiinilla on korkea puhtausaste, eikä se yleensä tarvitse mitään jälkikäsittelyä, koska reaktio toteutetaan keksinnön mukaisesti ilman muuten tarvittavaa suspendointiainetta.

Suspendointiaineiden käyttö mukana on kyllä mahdollista, mutta käytettävien kiintoainereaktoreiden yhteydessä yleensä vain haitallista, koska se toisaalta vaikuttaa haitallisesti tislaustuotteen puhtauteen ja toisaalta johtaa suurempien jäännösmäärien syntymiseen, jotka vielä aiheuttavat jätteiden käsittelyssä lisäkustannuksia.

Käytettävä natriumylimäärä on keksinnön mukaisesti korkeintaan 10 mol-% stoikiometrisista määristä laskettuna. Suuremmat ylimäärät ovat teknisesti epäedullisia tapahtuvien sivureaktioiden samoin kuin tislausjäännökseen jäävän metallisen natriumin jäännöspitoisuuden vuoksi. Käytettävä magnesiumylimäärä on korkeintaan 60 mol-%, edullisesti 20 - 50 mol-% stoikiometrisista määristä laskettuna. Lyhyempien reaktioaikojen saavuttamiseksi pitäisi ylimäärän olla edellä esitetyllä alueella.

Keksinnön mukaisesti on edullista käyttää juoksevaa natriumia 0 - 5 mol-%:n ylimäärä stoikiometrisista määristä laskettuna.

Käytettäessä metallista magnesiumia menetellään sillä tavalla, että inerttikaasulla huuhdottuun kiintoainereaktoriin panostetaan magnesiumjauhe, kuumennetaan se sekoittaen reaktiolämpötilaan 100 - 190 °C, edullisesti 140 - 180 °C, ja annostellaan joukkoon dimetyylialumiinikloridi edullisesti jatkuvasti. Reaktion annetaan jatkua 3 - 6 tuntia muodostuvan kokonaispaineen vallitessa ja reaktiotuote eristetään edellä esitetyissä olosuhteissa.

Reaktio toteutetaan edullisesti lämpötilassa 120 - 180 °C. On havaittu, että käytettäessä stoikiometrisia määriä natriumia tai magnesiumia tarvitaan yleensä korkeampia lämpötiloja ja/tai pitempiä reaktioaikoja optimaalisen reagoinnin aikaansaamiseksi. Käytettäessä magnesiumia ovat reaktiolämpötilat ja -ajat natriumin yhteydessä edullisen alueen yläpuolella.

Esimerkki 1

Inertillä typpikaasulla huuhdottuun reaktoriin (Discotherm DTB 20) laitettiin 9,04 kg dimetyylialumiinikloridia (DMAC) ja kuumennettiin lämpötilaan 120 °C. Reaktorin sekoitusakselin pyöriessä (8 kierrosta/min) lisättiin 140 minuutin aikana 2,46 kg sulatettua natriumia kymmenenä annoksena. Reaktorissa vallitseva lämpötila oli natriumin lisäämisen aikana 121 - 131 °C. Sen jälkeen reaktorin sisältö kuumennettiin lämpötilaan 150 °C ja pidettiin 4 tuntia tässä lämpötilassa. Annostelun ja jälkireaktion aikana reaktoriin muodostui ylipaine korkeintaan 3 baaria. Muodostuneen trimetyylialumiinin (TMA) poistamiseksi reaktioseoksesta reaktorissa vallitseva paine alennettiin sitten reaktiolämpötilassa normaalipaineeseen, missä yhteydessä haihtuva TMA-höyry nesteytettiin reaktoriin kytketyssä jäähdyttimessä ja johdettiin esiastiaan. Loppu TNA eristettiin tekemällä alipainehöyrystys lämpötilassa 140 - 150 °C paineen ollessa korkeintaan 1 mbaari.

Saanto: 4,1 kg TMA-tislettä = 87,3 % teoreettisesta

Klooripitoisuus (% Cl): 0,0

Alumiinipitoisuus (% Al): 37,1

Kuiva jäännös (kiintoainepitoisuus noin 100 %) jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja poistettiin tyhjennysosan kautta.

Esimerkki 2

Toteutettiin, kuten esimerkki 1, sillä muutoksella, että natrium lisättiin jatkuvasti.

Saanto: 4,3 kg TMA-tislettä = 91,6 % teoreettisesta

% Cl: 0,0

% Al: 37,2

Esimerkki 3

Toteutettiin, kuten esimerkki 1, sillä muutoksella, että toteutettiin sykli, jossa käsiteltiin 5 toisiaan välittömästi seuraavaa yksittäispanosta (puhdistamatta reaktoria välillä).

Viidennen yksittäispanoksen tulos:
Saanto: 4,15 kg TMA-tislettä = 88,4 % teoreettises-
ta
% Cl: <0,05
% Al: 37,1

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä trimetyylialumiinin valmistamiseksi metyylialumiinikloridеista ja natriumista tai magnesiumista, t u n n e t t u siitä, että komponentit saatetaan reagoimaan kiintoainereaktorissa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä trimetyylialumiinin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että metyylialumiinikloridien ja natriumin tai magnesumin annetaan reagoida 3 - 8 tuntia lämpötilassa 100 - 190 °C kiintoainereaktorissa ja poistetaan muodostunut trimetyylialumiini tislaamalla.

3. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan käyttämällä natriumylimäärää 0 - 10 mol-% laskettuna stoikiometrisista määristä lämpötilassa 120 - 180 °C.

4. Patenttivaatimusten 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio toteutetaan käyttämällä magnesiumylimäärää 0 - 60 mol-% laskettuna stoikiometrisista määristä lämpötilassa 140 - 150 °C.

5. Patenttivaatimusten 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että menetelmä toteutetaan käyttämällä dimetyylialumiinikloridia.

6. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukaisesti valmistetun trimetyylialumiinin käyttö, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään katalyyttinä polyolefiinien valmistuksessa.

7. Patenttivaatimusten 1 - 5 mukaisesti valmistetun trimetyylialumiinin käyttö, t u n n e t t u siitä, että sitä käytetään elektrolyyttikomponenttina galvaanisessa aluminoinnissa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av trimetylaluminium av metylaluminiumklorider och natrium eller magnesium, k ä n n e t e c k n a t därav, att komponenterna omsätts i en fastsubstansreaktor.

2. Förfarande för framställning av trimetylaluminium enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att metylaluminiumklorider och natrium eller magnesium omsätts i en fastsubstansreaktor vid 100 - 190°C under 3 - 8 timmar och att det bildade trimetylaluminiumet avlägsnas genom destillation.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs med 0 - 10 mol-% överskott av natrium, räknat på de stökiometriska mängderna, vid temperaturer av 120 - 180°C.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionen utförs med 0 - 60 mol-% överskott, räknat på de stökiometriska mängderna, av magnesium vid temperaturer av 140 - 150°C.

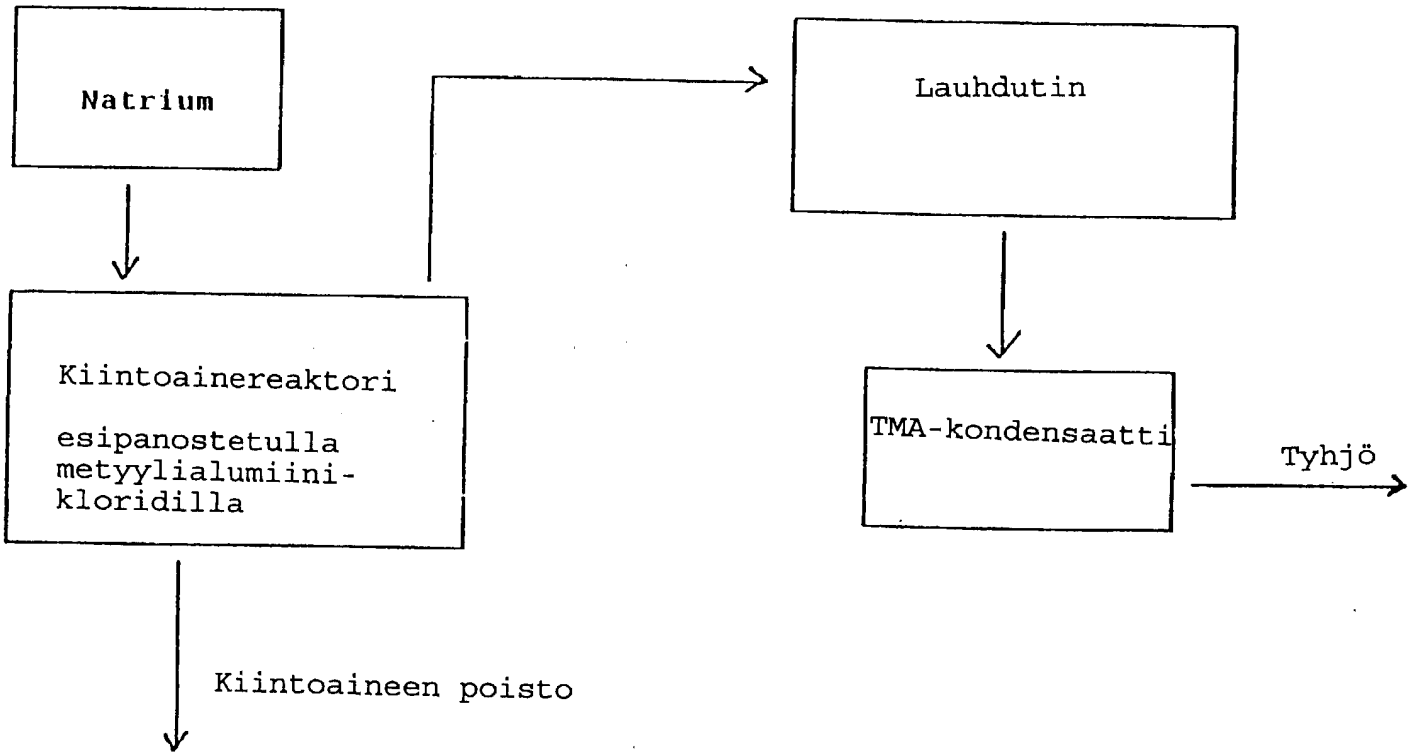
5. Förfarande enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfarandet utförs med dimetylaluminiumklorid.

6. Användning av trimetylaluminium framställt enligt patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det används som katalyt vid polyolefinframställning.

7. Användning av trimetylaluminium framställt enligt patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att det används som elektrolyt komponent vid galvanisk aluminering.

Kuvio 1

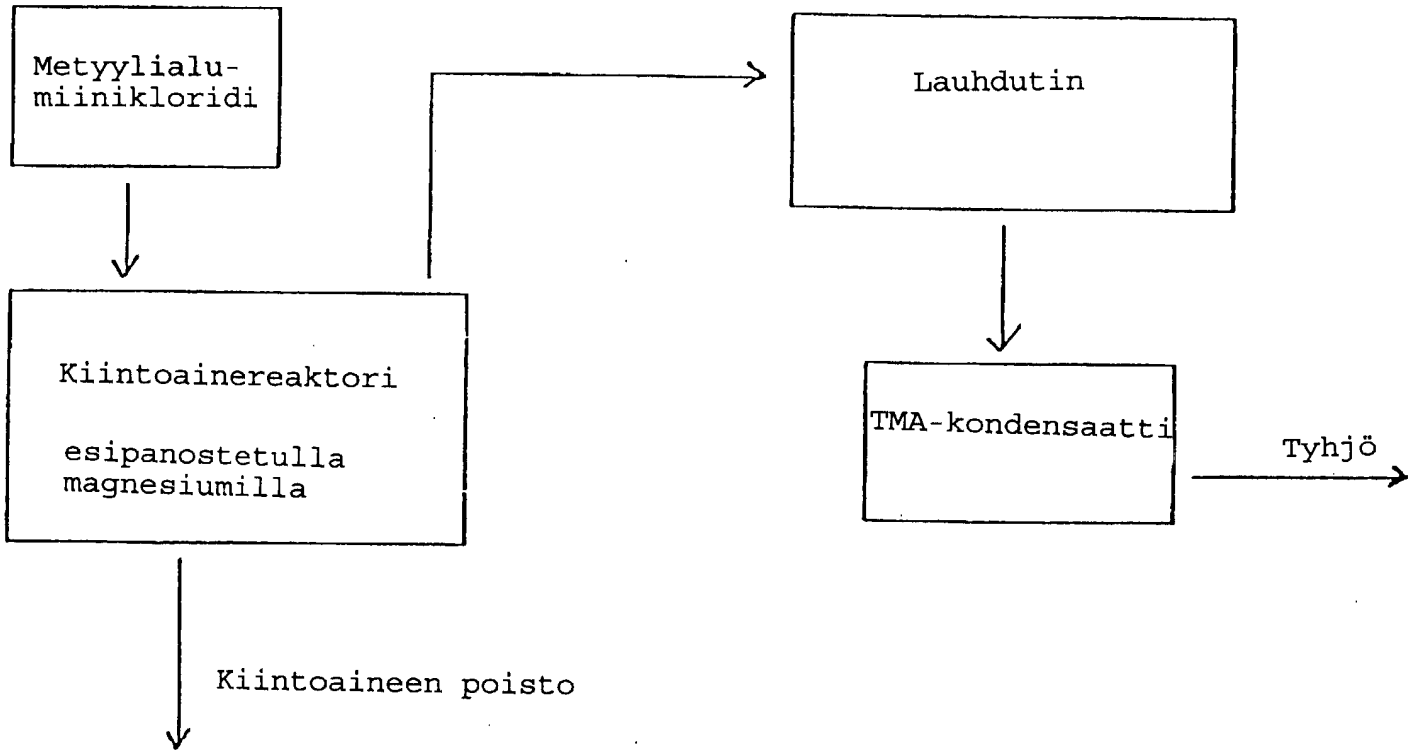
Menetelmäkaavio



105187

Kuvio 2

Menetelmäkaavio



105187