

BMU-Umweltinnovationsprogramm

Abschlussbericht

Zum Vorhaben:

Produktionsanlage für Trimethylgallium

KfW-Aktenzeichen: NKa3 – 003016

Fördernehmer:

Umicore AG & Co KG, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau

Umweltbereich:

Ressourceneffizienz

Laufzeit des Vorhabens:

05.11.2014 – 31.12.2017

Autor/Ansprechpartner:

Dr. Ralf Karch, Umicore AG & Co KG, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau,
(Tel.: 06181-59-4951)

**Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und
nukleare Sicherheit**

Datum der Erstellung:

28.3.2019

Berichts-Kennblatt

Aktenzeichen UBA: III 1.1 – 90 030/6	Projekt-Nr.: 3016
Titel des Vorhabens: Produktionsanlage für Trimethylgallium	
Autor/-en (Name, Vorname): Karch, Dr. Ralf	Vorhabenbeginn: 05.11.2014
	Vorhabenende: 31.12.2017
Zuwendungsempfänger/-in (Name, Anschrift): Umicore AG & Co KG, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau	Veröffentlichungsdatum: Dezember 2020
	Seitenzahl: 27
Gefördert im BMU-Umweltinnovationsprogramm des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit	
Kurzfassung (max. 1.500 Zeichen): Das vorliegende Projekt stellt die Installation einer Fertigung für Trimethylgallium (TMG) dar, einem wesentlichen Vorprodukt für die Herstellung bestimmter Halbleitermaterialien, z.B. zur Herstellung von anorganischen LEDs. Die Anlage basiert auf einem neu entwickelten und patentgeschützten Verfahren, welches eine hohe Atomökonomie und damit verbunden niedrige Verluste und Abfallmengen gegenüber alternativen Herstellwegen aufweist. Die Anlage wurde zwischen 2015 und 2017 gebaut und erfolgreich in Betrieb genommen; Kunden werden mit hochreinem TMG beliefert. Das ursprüngliche Projektziel einer nahezu quantitativen Galliumausbeute konnte für Roh-Trimethylgallium bereits realisiert werden. An Lösungen diesem Ziel auch für reinst-TMG noch näher zu kommen als es während der Projektlaufzeit erreicht wurde, wird gearbeitet. Die Reaktion zur Herstellung von TMG läuft wie geplant ohne organische Lösemittel, sondern in einer Salzschnmelze; allerdings konnte das Ziel komplett auf organische Lösemittel zu verzichten derzeit noch nicht ganz erreicht werden, da damit momentan noch kleine Mengen pyrophorer Reststoffe deaktiviert werden müssen.	
Schlagwörter: Trimethylgallium, Gallium, organometallische Verbindungen, Atomökonomie, Ressourceneffizienz, Halbleiter, LED	
Anzahl der gelieferten Berichte Papierform: Elektronischer Datenträger: pdf-Datei	Sonstige Medien: Vorträge GBC Workshop on Resource Efficiency, DECHEMA electronic days, youtube Umicore Channel Veröffentlichung im Internet geplant auf der Webseite: www.umweltinnovationsprogramm.de

Report Coversheet

Reference-No. German Environment Agency: III 1.1 – 90 030/6	Project–No.: 3016
Report Title: Installation of a production unit for Trimethylgallium	
Author/Authors (Family Name, First Name): Karch, Dr. Ralf	Start of project: 05/11/2014
	End of project: 31/12/2017
Performing Organisation (Name, Address): Umicore AG & Co KG, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau	Publication Date: December 2020
	No. of Pages: 27
Funded in the Environmental Innovation Programme of the Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety.	
Summary (max. 1.500 characters): The present project addressed the installation of production unit for Trimethylgallium (TMG), an essential precursor for the manufacturing of semi-conductors e.g. for the lighting industry (LED), based on a newly developed and patented process. This new highly atom-economic process results in lower losses and waste streams compared with alternative manufacturing processes. The production line was installed and commissioned between 2015 and 2017; customers are supplied with TMG of very high purity. The original target of nearly quantitative Ga-yield is already achieved for raw Trimethylgallium. Solutions to get even closer to this goal for TMG of very high purity than was achieved during the project period are being worked on. The reaction for the production of TMG runs as planned without organic solvents, but in a molten salt bath; however, the goal of complete omission of use of organic solvents has not yet been fully achieved, as small amounts of pyrophoric residues still have to be deactivated with organic solvent.	
Keywords: Trimethylgallium, Gallium, organometallic compounds, atom economics, resource efficiency, semiconductors, LED	

1. Kurzfassung / Summary

- **Beschreibung/Description**

Der Geschäftsbereich Precious Metals Chemistry der Umicore AG & Co KG ist ein Spezialchemiebereich der Umicore, einer global aktiven Materialtechnologiegruppe, fokussiert auf die Herstellung metallbasierter Chemikalien, Prozesse und Materialien mit starkem Augenmerk auf der Belieferung nachhaltiger Märkte wie Emissionskontrolle, Recycling oder Energiematerialien.

Das vorliegende Projekt stellt die Installation einer world-scale Fertigung für Trimethylgallium dar, einem wesentlichen Vorprodukt für die Herstellung bestimmter Halbleitermaterialien, z.B. zur Herstellung von anorganischen LEDs. Die Anlage basiert auf einem neu entwickelten und patentgeschützten Verfahren, welches eine hohe Atomökonomie und damit verbunden niedrige Verluste und Abfallmengen in Kombination mit einer verbesserten Wirtschaftlichkeit gegenüber alternativen Herstellwegen aufweist.

Das Projekt konnte realisiert werden, die Anlage wurde zwischen 2015 und 2017 gebaut und in Betrieb genommen. Die ursprünglichen Projektziele einer nahezu quantitativen Galliumausbeute (> 99%), sowie eines kompletten Verzichts auf organische Lösemittel konnten fast, aber noch nicht ganz erreicht werden.

The Business Unit Precious Metals Chemistry of Umicore AG & Co KG is a specialty chemicals division of Umicore, a globally active materials technology group focusing on metal based chemicals, processes and materials with a strong aspect on sustainable markets like emission control, recycling or energy materials.

The present project addressed the installation of a world-scale production unit for Trimethylgallium, an essential precursor for the manufacturing of semi-conductors e.g. for the lighting industry (LED), based on a newly developed and patented process. This new highly atom-economic process results in lower losses and waste streams in combination with lower specific manufacturing costs compared with alternative manufacturing processes.

The project was realized, the production line was installed and commissioned between 2015 and 2017. The original targets of quantitative Ga-yield (> 99%), and complete omission of use of organic solvents were nearly but not yet totally achieved.

- **Anwendbarkeit der Technik/Applicability**

Die Produktionsanlage zur Herstellung von Trimethylgallium wurde von Mai bis Dezember 2017 in Betrieb genommen. Die Produktqualität erreichte die erwünschten hohen Ziele, so

dass das Produkt in verschiedenen Anwendungen bereits qualifiziert werden konnte und der Markt mit spezifikationsgerechtem Produkt aus der Anlage versorgt werden kann. Allerdings war es zur Erreichung der Zielqualität notwendig kleinere Ausbeuteverluste in Kauf zu nehmen. Es sind Maßnahmen in Bearbeitung, um diese weiter zu minimieren.

The new production line to manufacture Trimethylgallium was implemented between May and December 2017. The achieved product quality met the expected very high quality targets, was qualified in major applications and currently supplies the market already with significant volumes of the product TMG. To achieve the quality targets it was necessary to accept a slightly lower yield than originally anticipated. Currently measures are under investigation to further minimize this loss.

- **Wesentliche Vorteile für die Umwelt/Main environmental benefits**

In der von Umicore entwickelten Produktionsanlage wird Trimethylgallium in sehr hoher Ausbeute unter Nutzung eines atomökonomischen Verfahrens erzeugt. Somit sind die Verluste an Gallium und die erzeugte Abfallmenge niedriger als bei Referenzverfahren, aber im Vergleich zur originären Projektplanung leicht erhöht. Mittelfristig wird angestrebt die ursprünglichen Ziele voll zu erreichen.

Darüber hinaus stellt die Installation der Anlage sicher, dass der europäischen LED-Industrie (und andere TMG-Nutzer, wie spezielle Photovoltaik-Technologien und andere Elektronikindustrie) eine nachhaltige Versorgung mit diesem essentiellen Rohstoff gesichert wird.

The production line generates Trimethylgallium in very high yield using an atom-economic process. Thus volumes of waste and also losses of Gallium are reduced compared with other processes, but slightly increased compared to the original project plan. Mid-term it is anticipated to reach those targets completely.

Additionally the installation of the production plant for TMG secures the supply chain for Europe's LED-industry (and other TMG-consuming industries like photovoltaics and further electronic industries) into this essential raw material.

- **Medienübergreifende Aspekte/Cross-media aspects**

Es ist geplant die Anlage auch für die Herstellung von Trimethylgallium, ebenfalls ein Vorprodukt für die Herstellung Gallium-basierter Halbleiter, zu verwenden.

Im Vergleich zum ursprünglichen Projektziel sind die Abfallmengen bezogen auf ausgebrachtes Trimethylgallium marginal erhöht, da die isolierte Ausbeute an hochreinem Trimethylgallium durch einen adaptierten Reinigungsprozess reduziert werden musste. Hierdurch wird auch der Einsatz geringer Mengen organischer Lösemittel für Entsorgungszwecke erforderlich. An Gegenmaßnahmen wird aktuell gearbeitet.

Emissionen in Wasser und Boden finden nicht statt. Andere Umweltauswirkungen auf Luft, Energieverbrauch etc. sind auf Basis der Anlagengröße als gering zu erachten.

It is planned to use this plant also for production of Triethylgallium, another raw material for manufacturing of gallium-based semiconductors.

Compared with the original process targets waste is marginally increased due to slightly reduced yields on Trimethylgallium caused by adapted purification requirements which resulted in a waste stream dissolved in small amounts of organic solvents. Mitigation measures are currently in test-phase.

There is no emission to water or soil. Other environmental impact (air, energy consumption) is small due to the size of the operations.

- **Kostendaten/Economics**

Das Projekt wurde mit ca. 1,5 Mio. € aus dem Umweltinnovationsprogramm (UIP) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit gefördert, was einen substantiellen Anteil der Gesamtinvestitionssumme darstellt.

Die Gesamtprojektkosten lagen etwas höher als ursprünglich geplant. Die erreichbaren spezifischen Kosten pro kg/TMG liegen nahe bei den ursprünglichen Zielwerten und werden sich bei zunehmender Anlagenauslastung kontinuierlich reduzieren.

The project was funded with ca. 1.5 M€ from the Environmental Innovation Program of the German Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation, Building and Nuclear Safety, which corresponds to a substantial part of the overall investment.

The overall project cost was slightly higher, than originally planned. The specific cost per kg/TMG seem to be within expectation of original target levels and will continuously decrease with increasing usage.

- **Referenzliteratur/Reference Literatur**

- Patente/Patents

- WO13083449, PROCESS FOR PREPARING TRIALKYLGALLIUM COMPOUNDS, **Umicore AG & Co KG**

- WO13083450, PROCESS FOR PREPARING TRIALKYLGALLIUM COMPOUNDS, **Umicore AG & Co KG**

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
1.1. Kurzbeschreibung des Unternehmens (Geschäftstätigkeit und ggf. der Projektpartner)	7
1.2. Ausgangssituation	7
2. Vorhabensumsetzung	9
2.1. Ziel des Vorhabens	9
2.2. Darstellung der technischen Lösung	9
2.3. Darstellung der Umsetzung des Vorhabens (Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte von der Planungsphase bis zur Inbetriebnahme, Darstellung evtl. Hemmnisse)	13
2.4. Behördliche Anforderungen (Genehmigungen)	17
2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten	17
3. Ergebnisse	18
3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung	18
3.2. Stoff- und Energiebilanz	19
3.3. Umweltbilanz	19
3.4. Konzeption, Durchführung und Ergebnisse des Messprogramms	21
3.5. Wirtschaftlichkeitsanalyse	21
3.6. Technischer Vergleich zu konventionellem Verfahren	22
4. Empfehlungen	24
4.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung	24
4.2. Modellcharakter (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/ Anlage/ Produkt)	25
4.3. Zusammenfassung	25
5. Literatur	26
6. Anhang	27

1. Einleitung

1.1. Kurzbeschreibung des Unternehmens (Geschäftstätigkeit und ggf. der Projektpartner)

Umicore AG & Co KG ist das deutsche Tochterunternehmen der Umicore S.A. mit Sitz in Brüssel/Belgien. Der Gesamtkonzern beschäftigt weltweit ca. 10 000 Mitarbeiter, davon etwa 1800 in Deutschland, bei einem Konzernumsatz von ca. 13,7 Mrd. €, davon ca. 3,3 Mrd. € ohne Edelmetalle (Zahlen des Geschäftsjahrs 2018).

Umicore ist ein global tätiges Recycling- und Materialtechnologie-Unternehmen. Das Unternehmen erzielt den überwiegenden Teil seiner Umsätze mit umweltfreundlichen Technologien wie Autoabgaskatalysatoren, Materialien für wieder aufladbare Batterien (Lithiumionenakkumulatoren) sowie dem Recycling von Metallen, insbesondere Edelmetallen.

Der Geschäftsbereich Precious Metals Chemistry der Umicore AG & Co KG entwickelt und produziert metallbasierte Spezialchemikalien der Edelmetalle, wie auch einer Vielzahl weiterer Sondermetalle, wie Kobalt, Wolfram, Arsen etc. Die Produkte des Geschäftsbereichs finden Anwendung als homogene Katalysatoren in der chemischen und pharmazeutischen Industrie, als Vorprodukte für die Herstellung heterogener Katalysatoren und galvanischer Bäder, als Präkursoren für die Gasphasenepitaxie in der Halbleiterindustrie, sowie als pharmazeutische Wirkstoffe in der Krebstherapie. Weiterhin entwickelt der Geschäftsbereich Katalysatoren für Brennstoffzellen, die in der nächste Generation der Elektromobilität zum Einsatz gelangen sollen.

1.2. Ausgangssituation

Das vorliegende Projekt umfasste die Errichtung einer Produktionsanlage für Trimethylgallium (TMG) am Standort Hanau der Umicore AG & Co KG unter Federführung des Geschäftsbereichs Precious Metals Chemistry.

TMG ist eine farblose, pyrophore Flüssigkeit, die als zentrales Vorprodukt bei der Herstellung sogenannter III/V-Halbleiterschichten Verwendung findet. Hierbei wird die Flüssigkeit – gemeinsam mit anderen Präkursoren - verdampft und auf geeigneten Trägermaterialien durch thermische Zersetzung unter hochreinen Bedingungen abgeschieden (Gasphasenepitaxieverfahren). Die hierbei erzeugten Halbleiterschichten finden Verwendung in einer Vielzahl verschiedener Anwendungen u.a. bei hocheffizienten Solarzellen und elektronischen Bauteilen wie Transistoren und Laserdioden. Die volumenmäßig größte Verwendung findet Trimethylgallium in der Herstellung von Leuchtdioden (LED), die zunehmend die traditionelleren Beleuchtungstechnologien substituieren.

Die qualitativen Anforderungen an das Produkt sind extrem hoch. Die Entfernung von metallischen Verunreinigungen bis in den ppb-Bereich und von Verunreinigungen mit Sauerstoff- und Kohlenstoffspuren bis zum sub-ppm Bereich ist zwingend erforderlich, da sich diese auf die

elektronischen Eigenschaften der verschiedenen Halbleiterschichten der Zielanwendungen negativ auswirken.

Umicore ist ein etablierter Hersteller von Materialien und Chemikalien von Sondermetallen, wie den Edelmetallen, Gallium, Indium, Germanium, Kobalt etc. Der Geschäftsbereich Precious Metals Chemistry insbesondere weist langjährige Erfahrungen in der Entwicklung und Herstellung metallorganischer Produkte auf. Verschiedene andere Geschäftsbereiche der Umicore bedienen bereits Märkte der Elektronikindustrie, darunter auch Hersteller von LED-Technologien u.a. mit Germanium-Wafern, sowie weiteren Vorprodukten, sogenannten Targets für physikalische Gasphasenabscheidungsprozesse (PVD). Zusammen mit der konzernweiten Ausrichtung auf Materialien für nachhaltige Technologien und Märkte, wurde die Expansion von Precious Metals Chemistry in die Herstellung von Chemikalien für chemische Gasphasenabscheidungsprozesse (MOCVD-Verfahren) zur Herstellung von LED als sinnvolle Geschäftserweiterung erachtet.

Zum Zeitpunkt der strategischen Entscheidung von Umicore die Produktion von TMG ins Auge zu fassen, hatte sich bereits eine Reihe von Wettbewerbern mit verschiedenen Herstellungsverfahren und Produktionsstätten in USA oder im asiatischen Raum am Markt etabliert. Trotz des durch Substitution traditioneller Beleuchtungstechnologien durch LED absehbar steigenden weltweiten Bedarfs an TMG, war schon zu diesem Zeitpunkt klar, dass es sich um einen umkämpften, kostengetriebenen Markt handeln würde. Diese Annahme hat sich während der Projektumsetzung bestätigt, so sank der Preis für TMG von mehr als 3000 US\$/kg im Jahre 2011, dem Zeitpunkt der ersten Überlegungen seitens Umicore auf unter 500 US\$/kg bis Anfang 2019. Dies resultierte auch in Veränderungen der Wettbewerbslandschaft. Zwei der drei bisherigen Marktführer des Jahres 2011 (u.a. Dow Chemical) haben die eigene Herstellung von TMG mittlerweile eingestellt. Insbesondere im asiatischen Raum (China, Korea) haben sich neue Wettbewerber etabliert, die lokale LED-Hersteller mit Trimethylgallium versorgen und zunehmend auch überregional agieren. Potenzielle neue Wettbewerber, die ebenfalls den Markteintritt planen, haben ihre Projekte zurück- oder eingestellt, bzw. Probleme am Markt Fuß zu fassen. Andere neue Wettbewerber, insbesondere in China, haben sich etabliert – unterstützt auch durch staatliche Fördermittel.

Die Herstellungsverfahren der Wettbewerber sind nicht detailliert offengelegt, man kann auf Basis der verfügbaren Quellen allerdings davon ausgehen, dass die traditionellen Verfahren auf einer großen Anzahl von Prozessschritten beruhen, oft den Einsatz organischer Lösungsmittel bedingen und nur wenig atomökonomisch und somit abfallintensiv sind.

Zum Zeitpunkt des Vorhabenbeginns waren im Wesentlichen zwei Routen (in verschiedenen Ausführungsformen) in der Patenliteratur beschrieben, die in industriellen Prozessen genutzt werden. In beiden Verfahren wird Galliumtrichlorid als Galliumquelle genutzt.

Im „Grignard-Verfahren“ (s. z.B. EP130005) wird zur Herstellung von Trimethylgallium eine Umsetzung mit Methylmagnesiumiodid in einem organischen Ether durchgeführt. Die beschriebenen erzielten Ausbeuten liegen unter 70%. Auch wenn vermutlich industrielle Optimierungen vorgenommen worden sind ist nicht von einer quantitativen Ausbeute auszugehen. Das verwendete organische Lösemittel muss entweder entsorgt oder aufwändig recycelt werden. Gleiches gilt für die vergleichsweise hohen Abfallmengen, die sich in Wesentlichen aus den Ausbeuteverlusten, dem entstehenden Magnesiumchlorid, sowie dem

eingesetzten Lösungsmittel ergeben. Der verfahrensbedingt notwendige Einsatz von etherischen Lösemitteln erfordert einen sehr effizienten Reinigungsprozess, da Sauerstoffspuren in der Endanwendung massiv störend sind, die Entfernung von Ethern aus Trimethylgallium aus chemischen Gründen aber nicht einfach darzustellen ist. Daten hierzu sind öffentlich nicht zugänglich, aber ein negativer Einfluss auf isolierte Ausbeuten kann angenommen werden.

Im „Trimethylaluminium-Verfahren“, für das verschiedene Ausführungsformen beschrieben sind (z.B. EP 1643547 oder EP 1489085) wird Galliumchlorid mit Trimethylaluminium als Methylquelle umgesetzt. Hierbei ist zu beachten, dass bei diesem Verfahren nur eine der an Trimethylaluminium gebundenen Methylgruppen auf Gallium übertragen wird, so dass mindestens drei Äquivalente Trimethylaluminium pro Äquivalent Gallium eingesetzt werden müssen. Das entstehende Nebenprodukt Dimethylaluminiumchlorid muss aufwändig wieder zu Trimethylaluminium umgesetzt werden (z.B. durch Reduktion mit Natrium und entstehendem Nebenprodukt Natriumchlorid und Aluminium) oder entsorgt werden. Auch ist die Erzeugung von Trimethylaluminium selbst aufwändig. Hierzu wird typischerweise Aluminium mit Methylchlorid zu Methylaluminiumsesquichlorid umgesetzt und letzteres durch Reduktion (z.B. mit Natrium) zu Trimethylaluminium umgesetzt, wobei ebenfalls hohe Nebenproduktmengen anfallen.

Das „Trimethylaluminiumverfahren“ wird aktuell als Referenzverfahren erachtet. Es gibt Ausführungsformen für dieses Verfahren, die im Prozessschritt lösemittelfrei arbeiten, die Problematik der Methylgruppeneffizienz, die oben beschrieben wird, bleibt allerdings bestehen.

2. Vorhabensumsetzung

2.1. Ziel des Vorhabens

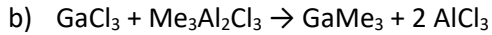
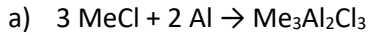
Um auf Basis der obigen Ausgangslage eine nachhaltige wettbewerbsfähige Position zu erzielen hat Umicore ab 2011 an der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von TMG, basierend auf externen Vorarbeiten aus den späten 80er Jahren (s. Patent Messer-Griesheim US5043462), gearbeitet. Dieses Verfahren versucht die oben beschriebenen Schwächen des aktuellen Stands der Technik weitgehend zu eliminieren und gleichzeitig die damit verbundenen (kostenintensiven) Ressourcenineffizienzen zu vermeiden.

Ziel des Projektes war die Errichtung einer Produktionsanlage für TMG mit einer für den Weltmarkt wettbewerbsfähigen Produktionskapazität (bei Vollausslastung) am Standort Hanau der Umicore AG & Co KG.

2.2. Darstellung der technischen Lösung

Das von Umicore umgesetzte Verfahren zur Herstellung von TMG besteht aus zwei chemischen Teilschritten a) der Fertigung des Methylierungsmittels Methylaluminiumsesquichlorid (MASC)

sowie b) der Herstellung von TMG durch Umsetzung von Galliumtrichlorid mit dem in a) erzeugten Methylaluminiumsesquichlorid.



Während Schritt a) weitgehend auf Verfahrensschritte des Stands der Technik aufbaut und der internen Bereitstellung eines Rohstoffs dient, ist Verfahrensschritt b) eine Umicore-interne Weiterentwicklung eines bereits 1989 patentierten Verfahrens der Fa. Messer-Griesheim (US5043462), das nie zur kommerziellen Nutzung gelangte, vermutlich, da die dort beschriebenen Gallium-bezogenen Produktausbeuten im maximalen Bereich von ca. 70% lagen, was einer wirtschaftlichen Umsetzung entgegenstand.

Umicore ist es im Rahmen der Entwicklung, auch in Kooperation mit externen Partnern (Universität Marburg) gelungen, neben internen Arbeiten u.a. in einem durch das hessische Land geförderten Projekt (LOEWE-Projektnr. 302/11-47, „Ressourceneffiziente Herstellung von Gallium- und Indiumverbindungen für die Verwendung in III/V-Verbindungshalbleiterstrukturen für Photovoltaik und LED“ 1.1.2012 – 31.12.2013), dieses Verfahren so zu verbessern, dass eine nahezu quantitative Ausbeute an Trimethylgallium erzielt werden kann. Diese Verbesserung führt neben der Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auch zu einer Reduktion an Neben- und Abfallströmen im Vergleich zu den Mengen, die sich bei einer direkten Realisierung des in o.g. Patentschrift dargestellten Verfahrens ergeben hätten.

Das von Umicore zunächst im Labormaßstab entwickelte Verfahren zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass das eingesetzte Galliumchlorid nahezu quantitativ zu TMG umgesetzt werden und damit ein verfahrensbedingter Verlust des kritischen Rohstoffs Gallium weitgehend vermieden werden kann. Auch die Verwendung des Methylierungsmittels (MASC) kann im Umicore-Verfahren – im Vergleich zum bekannten Stand der Technik – vergleichsweise hoch atomökonomisch erfolgen, womit sich die Abfallmengen pro erzeugter Einheit des Zielproduktes signifikant reduziert. Prinzipiell ist es möglich alle Methylgruppen des eingesetzten Alkylierungsmittels Methylaluminiumsesquichlorid auf Gallium zu übertragen. Aus Gründen der Erzielung einer hohen Direktausbeute an Trimethylgallium wird aus ökonomischen Gründen aktuell ein Überschuss an Methylgruppenäquivalenten (aktuell ca. 20%) eingesetzt.

In der aktuellen Ausführungsform reduziert sich die Abfallmenge (Gewicht) gegenüber dem besten Stand der Technik um ca. 25% (im aktuellen Verfahrensstatus) und kann sich bis zu ca. 45%, im Vergleich zum angenommenen besten Stand der Technik, reduzieren, wenn die geplante Verfahrensweise vollkommen umgesetzt sein wird. Allerdings sind die Zusammensetzungen der Abfälle des Projektverfahrens im Vergleich zum Stand der Technik völlig unterschiedlich, wobei der Abfallstrom des Projektverfahrens vergleichsweise unkritische Komponenten (Salze, sowie in geringen Restlösemittelmengen suspendierte aluminiumhaltige Stoffe) enthält, während der Stand der Technik noch hohe Anteile an pyrophoren Reaktivkomponenten enthält, deren

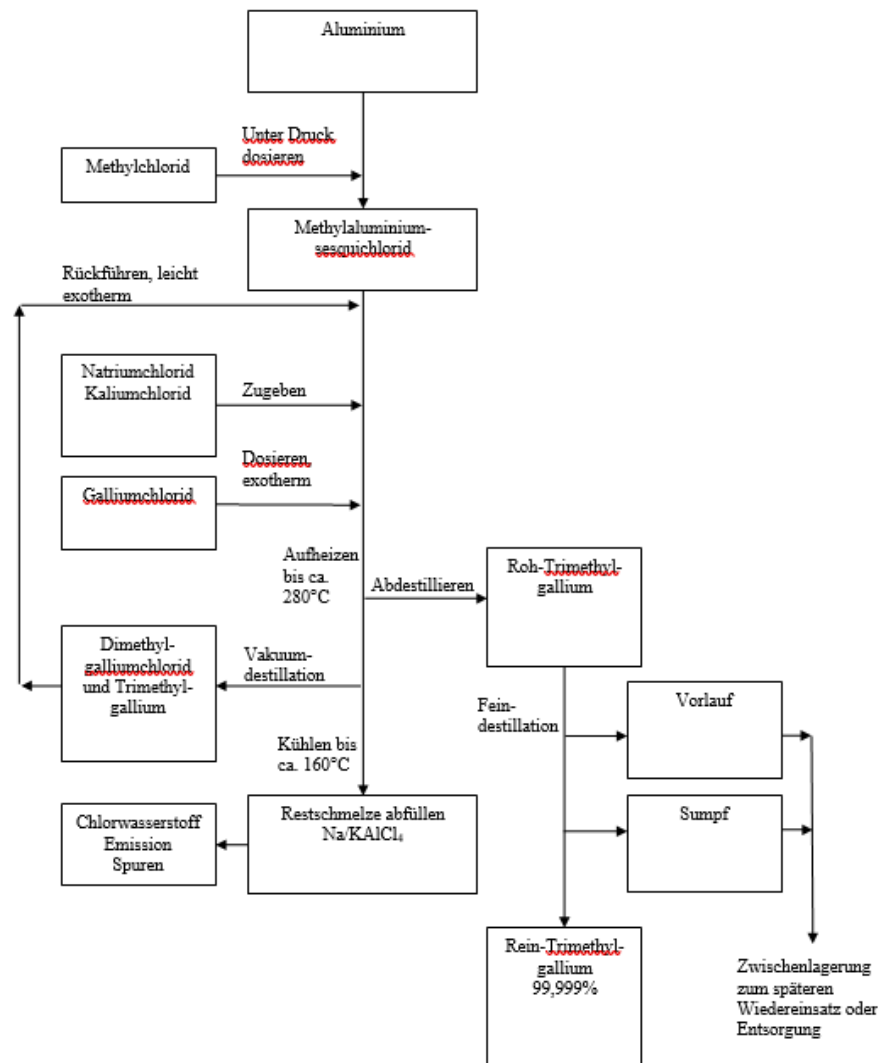
Deaktivierung (oder aufwändige Rückführung) in o.g. Betrachtung nicht einbezogen wurde (und die reale Abfallmenge im Stand der Technik noch erhöht).

Durch die Verwendung einer anorganischen Salzschnmelze (bestehend aus gut verfügbaren, einfachen Salzen wie Natrium- und Kaliumchlorid) als Reaktionsmedium kann auf organische Lösemittel im Reaktionsschritt verzichtet werden. Durch die niedrige Schmelztemperatur von ca. 120°C der entstehenden Salzschnmelze sind auch keine außergewöhnlichen Prozesstemperaturen und damit sehr hohe Energieeinträge notwendig.

Die abgeschätzten relativen Abfallmengen der Wettbewerbsverfahren liegen mindestens um einen Faktor 1,4 bis zu einem mehrfachen über denen des vorgestellten Verfahrens, wobei die im obigen Stand der Technik dargestellte Herstellung der Alkylierungsspezies Trimethylaluminium im Referenzverfahren noch gar nicht berücksichtigt ist. Auch ist die Zusammensetzung des Reaktionsabfalls des Umicore Verfahrens (im Wesentlichen bestehend aus Aluminium-, Kalium- und Natriumchlorid mit leichten Resten an Methylaluminiumsesquichlorid) relativ unkritisch, d.h. nicht pyrophor oder toxisch und kann ohne weitere Deaktivierung entsorgt werden. An dieser Stelle ist anzumerken, dass in der aktuellen Fahrweise durch die notwendige Aufreinigung des Zielproduktes noch ein geringer Nebenstrom an verunreinigtem Trimethylgallium entsteht, welches durch Versetzen mit einem organischen Lösemittel vor Entsorgung deaktiviert werden muss. Hierdurch entsteht entgegen dem ursprünglichen Projektziel noch ein Strom an Abfällen, die fossile Lösemittel enthalten. Aktuell wird an einer Minimierung dieses Nebenstroms gearbeitet, eine vollständige Eliminierung ist aus heutiger Sicht aber unwahrscheinlich.

In Summe gehen beim entwickelten Verfahren ökonomische und ökologische Vorteile Hand in Hand. Das entwickelte Verfahren wurde auch in mehreren Patentanmeldungen von Umicore hinterlegt (WO13083449, WO13083450), die in der Zwischenzeit in verschiedenen Regionen erteilt wurden.

Eine schematische Verfahrensübersicht ist im Folgenden dargestellt. Den Hauptabfallstrom stellt die anfallende Restschmelze dar.



Auch durch die Gegenüberstellung der Prozessschritte des Umicore-Verfahrens im Vergleich zum gewählten Referenzverfahren („Trimethylaluminiumverfahren“) werden die Vorteile des Umicore-Verfahrens, schon anhand der reduzierten Zahl an Prozessschritten, deutlich.

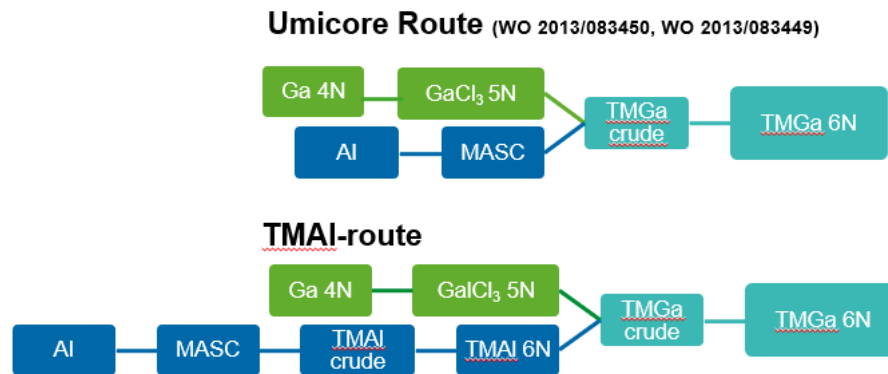


Abb: Vergleich der Prozessketten des Umicore-Verfahrens zur Herstellung von GaMe_3 mit dem Referenzverfahren aus dem Stand der Technik [Erläuterungen zu Abkürzungen im Bild: 4N (99.9%), 5 N (99.99%), 6N (99.999%), Ga (Gallium), GaCl_3 (Galliumchlorid), TMGa (Trimethylgallium), Al (Aluminium), MASC (Methylaluminiumsesquichlorid, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$), crude (roh)]

Im Rahmen des o.g. durch das Land Hessen geförderten Projektes (LOEWE-Projektnr. 302/11-47, „Ressourceneffiziente Herstellung von Gallium- und Indiumverbindungen für die Verwendung in III/V-Verbindungshalbleiterstrukturen für Photovoltaik und LED“ 1.1.2012 – 31.12.2013) wurde das Verfahren in einer kleinen Pilotanlage geprüft und wichtige Prozessparameter für die spätere Fertigungsanlage ermittelt.

Eine detailliertere Verfahrensbeschreibung, findet sich in Kapitel 3.6.

Die TMG-Produktionsanlage wurde am Standort Hanau der Umicore AG & Co KG im Industriepark Wolfgang realisiert. Die angestrebte Zielkapazität wird erst über einen längeren Zeitraum erreicht werden, da eine wirtschaftliche Markterschließung wegen der zugehörigen Qualifikationszeitdauer bei Zielkunden, sowie des aktuellen schwierigen kommerziellen Umfelds des Zielprodukts, einen signifikanten Zeitraum in Anspruch nimmt. Diese Zeit wird für die stetige Verfahrensoptimierung und damit Steigerung der ausgebrachten Produktionsmengen, wie auch der weiteren Erhöhung der Ausbeute genutzt.

2.3. Darstellung der Umsetzung des Vorhabens (Darstellung der einzelnen Arbeitsschritte von der Planungsphase bis zur Inbetriebnahme, Darstellung evtl. Hemmnisse)

Im Folgenden werden die im Projekt vereinbarten Meilensteine übersichtlich mit ihren jeweils erreichten Abschlussterminen dargestellt. In eckigen Klammern dazu - im Vergleich die ursprünglich angenommenen Termine gemäß Projektantrag:

M0	Projektbeginn	05.11.2014	[01.06.2014]
M1.1.	Teilanlage 1 (TMG-Reaktion) genehmigt	11.03.2015	[01.11.2014]
M1.2.	Teilanlage 2 (MASC-Reaktion) genehmigt	30.11.2015	[01.11.2014]
M1.3.	Baustart	23.09.2015	[01.11.2014]
M2	Vergabe Anlagenbau	15.12.2015	[31.01.2014]
M3	Ende Installation Rohrleitungstechnik	12.5.2017	[31.08.2015]
M4	Ende EMSR-Installation	12.5.2017	[31.12.2015]
M5	Ende Installation/Start Inbetriebnahme/Testbetrieb	12.05.2017	[31.05.2016]
M6	Projektende, Inbetriebnahme/Testbetrieb abgeschlossen	31.12.2017	[31.10.2016]

Gegenüber dem ursprünglich geplanten Abschlusstermin vom 31.10.2016 ergab sich eine Verschiebung auf den 31.12.2017. Die Hauptgründe für die Verschiebung lagen zum einen im verspäteten Projektbeginn aufgrund der ausstehenden Freigabe des Projektträgers, sowie verschiedene Verzögerungen bei den einzelnen eingebundenen Teilgewerken (Lieferverzug, längere Implementierungsphasen). Auch der Anfahrbetrieb der Teilprozesse gestaltete sich etwas aufwändiger, einerseits um Fehler zu vermeiden und einen sicheren Anfahrbetrieb zu gewährleisten, andererseits, um kleinere auftretende Probleme unmittelbar zu beheben (Werkstoffprobleme, Defekte an einzelnen Armaturen etc.). Mit Ende 2017 waren beide Teilprozesse (Herstellung von Trimethylgallium und Herstellung von Methylaluminiumsesquichlorid) mehrfach erfolgreich in der Anlage umgesetzt und das Projektziel somit weitgehend erreicht.

Aktuell und in den folgenden Monaten/Jahren wird der Prozess weiter beobachtet und technische und prozessseitige Optimierungen vorgenommen, um die Anlagenkapazität optimal ausnutzen zu können. Diese Optimierungen erfolgen außerhalb des vorliegenden Projektumfangs und können als Regelloptimierung erachtet werden. Auch wird bereits aktuell versucht das Verfahren in der gegebenen Anlage auf ein weiteres Zielprodukt (Triethylgallium) zu erweitern.

Im Folgenden werden die einzelnen Projektphasen anhand der im Projektantrag definierten Teilprojekte kurz erläutert.

Auf Basis eines bereits im Pilotmaßstab verifizierten Entwicklungsverfahrens wurde zu Beginn der Arbeiten ein Anlagenkonzept erstellt, welches als Basis für die detaillierte Verfahrensausarbeitung diente.

Auf Basis dieses Konzeptes wurden die wesentlichen Teilprojekte definiert und geplant.

Unter **Baumaßnahmen** wurden die Gebäudeumbauten, die Anlageneinhausung, sowie die Stahlbauten zusammengefasst. Da die Baumaßnahmen die Voraussetzung für die weitere Installation darstellten war dies der erste wesentliche Arbeitsabschnitt. Es wurde auf ein

bestehendes Gebäude am Standort zurückgegriffen, welches für die Neuinstallation der TMG-Produktionsanlage angepasst wurde. Im Projektverlauf ergaben sich durch dieses Teilprojekt signifikante Verzögerungen bei der Erstellung der Statik. Ein Lieferverzug bei der Einhausung hatte weitere 3 Monate Projektverzug zur Folge.

Das Teilprojekt **Einhausung** stellte eine Umsetzung der sich aus der Sicherheitsbetrachtung des Verfahrens ergebenden Anforderungen dar. Im Rahmen eines umfassenden Sicherheitskonzeptes hat sich Umicore dazu entschieden, die zentralen Reaktoren, sowie die Destillationseinheiten in eine voll-inertisierte Einhausung zu stellen. Hierdurch soll bei Undichtigkeiten (insbesondere im Falle der Vakuumdestillation) oder unvorhergesehenen Vorfällen sichergestellt sein, dass eventuell austretendes Produkt (welches sich bei Kontakt mit Luft unmittelbar und heftig in Brand setzt) sicher und ohne Abbrand langsam in der Einhausung abreagieren kann. Dies soll auch der Tatsache Rechnung tragen, dass das Umicore-Verfahren ein völlig neues Konzept darstellt und somit auf keine Vorerfahrung zurückgegriffen werden kann. Im Rahmen der Inbetriebnahme hat sich dieses Sicherheitskonzept bereits bewährt, da aufgetretene Undichtigkeiten sicher gehandhabt werden konnten. Ein weiterer Vorteil der Einhausung ist der damit mögliche Verzicht auf teure Ex-Auslegung der in der Einhausung verbauten Aggregate.

Das Teilprojekt **Temperierungs- und Lüftungsanlagen** stellte die verschiedenen Thermostaten und Kryostaten für den Betrieb der jeweiligen Anlagenteile zur Verfügung. Diese arbeiten auf Basis ölbetriebener Heizkreisläufe im Primärkreislauf, der die verschiedenen Teilanlagen direkt ansteuert. Auf den Einsatz von wässrigen, oder alkoholischen Wärmeträgermedien wurde im Primärkreislauf verzichtet, da TMG, sowie die Vor- und Zwischenprodukte mit diesen Trägermedien im Falle einer Undichtigkeit sehr heftige bis explosionsartige Reaktionen eingehen würden. Die Lüftungsanlage stellt die Raumluftanforderungen gemäß Anlagenkonzept sicher.

Im Rahmen des Teilprojektes **Behälter und Apparate** wurden die Reaktoren, Vorlagen, Kühler, Destillationseinheiten etc. dimensioniert, ausgelegt, die entsprechenden Materialien auf Basis von Voruntersuchungen ausgewählt und die entsprechenden Aufträge an Lieferanten vergeben.

Das Teilprojekt **Rohrleitungstechnik und Armaturen** führte ebenfalls zu ungeplanten Verzögerungen, hervorgerufen durch notwendige Mehrleistungen und Anpassungen, die erst in der Umsetzungsphase evident wurden, z.B. bei der Rohrleitungsmontage.

Ursprünglich war nur die Erstellung einer reduzierten 3D-Rohrleitungsplanung geplant, im Rahmen des Detailed Engineering ergab sich allerdings die Notwendigkeit einer detaillierteren 3D-Planung, was deutliche Mehrkosten zur Folge hatte. Auch der Einsatz bestimmter Armaturen gestaltete sich problematischer als ursprünglich angenommen. Während des Anfahrbetriebs zeigte sich, dass manche Armaturen Schließprobleme aufwiesen und entsprechend umgebaut werden mussten. Die Probleme wurden gelöst, führten aber, gegenüber der ursprünglichen Planung, zu zeitlichen Verschiebungen und Kostenanstiegen.

Die **EMSR-Technik und Programmierung** wurde auf Basis der Spezifizierung im Rahmen des Detailed Engineering an einen externen Anbieter vergeben und weitestgehend problemlos umgesetzt.

Nach ca. 2,5 Jahren Projektlaufzeit wurde in Q2/2017 ein **Testbetrieb** mit reinen Lösemitteln durchgeführt. Hierbei wurden die verschiedenen Heiz- und Kühlstritte, sowie Pumpvorgänge, Destillationsabläufe etc. nachgestellt und ab Mitte 2017 die **Inbetriebnahme** mit den Zielprozessschritten aufgenommen. Begonnen wurde zunächst mit der Inbetriebnahme der Herstellung von Trimethylgallium (Schritt b, Hauptverfahren). Erfreulicherweise konnte bereits mit der ersten Kampagne qualitativ hochwertiges Zielprodukt erzeugt werden. In Q4/2017 wurde auch die Herstellung von Methylaluminiumsesquichlorid in der Anlage implementiert.

Bei beiden Inbetriebnahmen wurden kleinere Probleme (Undichtigkeiten, ungenügende Temperaturübergänge, Materialprobleme) identifiziert, die sukzessive ausgeräumt wurden, allerdings geringe Verzögerungen verursachten. Während der Inbetriebnahme wurde auch festgestellt, dass die Prozessdurchlaufzeiten gegenüber den Erwartungswerten erhöht sind. Da das Erreichen der maximalen Zielkapazität der Anlage erst in mehreren Jahren angestrebt wird, sind diese Probleme aktuell nicht als kritisch zu erachten und werden auch im Bedarfsfall als lösbar erachtet. Im Gegenteil wurde mit Unwägbarkeiten im Anfahrbetrieb gerechnet, was mit dem sehr langen geplanten Anfahrbetrieb bis zur Erreichung der Zielkapazitäten berücksichtigt wird.

Die offizielle Eröffnungsfeier der Anlage erfolgte im Juni 2017 in Anwesenheit der Bundesumweltministerin Dr. Barbara Hendricks, sowie Vertretern aus Politik und der Geschäftsleitung von Umicore.



Außenansicht Obergeschoss der Anlage



Außenansicht Untergeschoss der Anlage

2.4. Behördliche Anforderungen (Genehmigungen)

Es waren drei BImSchG-Genehmigungen für die Installation der Anlage erforderlich.

Die Genehmigung für die TMG-Teilanlage wurde im Februar 2015 vom Regierungspräsidium Darmstadt erteilt; die Genehmigung für die Methylaluminiumsesquichlorid-Teilanlage im November 2015 und die Genehmigung für die Teilanlage DTM (Deaktivierung von TMG und MAS) im Mai 2017.

Letztere Genehmigung wurde benötigt, da noch reaktive Teilströme aus den Reaktionsprozessen vor einer Entsorgung deaktiviert werden müssen. Diese Ströme sind Reaktionsrückstände aus der Herstellung von Methylaluminiumsesquichlorid, eventuelle Fehlchargen des Zielproduktes TMG, sowie im aktuellen Betrieb noch Destillationsschnitte der Feinreinigung von TMG. Die Deaktivierung erfolgt durch Hydrolyse dieser Reaktivmaterialien und anschließende Entsorgung über externe Verbrennung durch ein Entsorgungsunternehmen.

Somit lagen zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme alle notwendigen Genehmigungsunterlagen vor.

2.5. Erfassung und Aufbereitung der Betriebsdaten

Eine langfristige Auswertung der Betriebsdaten ist zum Berichtszeitpunkt schwer möglich, da für statistische Auswertungen ein deutlich längerer Betrieb notwendig ist und die finale Zielkapazität der Anlage noch nicht erreicht ist.

Durch Optimierung der Anlagennutzung wurde die Chargengröße (bezogen auf Roh-TMG) gegenüber dem ursprünglichen Zielwert deutlich erhöht. Diese Verbesserung wurde im

Pilotbetrieb, der dem hier vorgestellten Projekt vorgelagert und ca. 2 Jahre betrieben wurde, sukzessive geprüft und im Anfahrbetrieb der Produktionsanlage unmittelbar umgesetzt.

Bei der im Berichtszeitraum produzierten Menge TMG lag der Energieverbrauch bei ca. 270 kWh/kg TMG, im Anfahrbetrieb lag dieser noch bei ca. 300 kWh/kg. Da im Anfahrbetrieb viele Einzelschritte geprüft und Fehler korrigiert wurden, ist davon auszugehen, dass sich die Kapazität der Anlage bei gegebenem Energieverbrauch noch erhöhen wird. Die Eigenfertigung MASC war ab Oktober 2017 aufgenommen worden und ist in diesen Zahlen enthalten. Es ist davon auszugehen, dass sich der spezifische Energieverbrauch mit ausgebrachter Menge pro Jahr reduzieren wird.

Die pro kg TMG erhaltene Abfallmenge lag leicht über den Erwartungsmengen des ursprünglichen Antrags.

Zu Emissionsmessungen siehe Abschnitt 3.4.

3. Ergebnisse

3.1. Bewertung der Vorhabendurchführung

Das geplante Produktionsverfahren zur Herstellung von TMG hat sich prinzipiell bewährt, es konnten sowohl die angestrebten Produktqualitäten, als auch eine fast quantitative Ausbeute an Roh-TMG erreicht werden. Die angestrebte nahezu quantitative Ausbeute an reinst-TMG wird aufgrund erhöhten Reinigungsbedarfs aktuell noch nicht ganz erreicht, ist aber in Bearbeitung

Aktuelle Prozesszeiten einer Charge sind gegenüber dem ursprünglichen Erwartungswert etwas erhöht. Eine Optimierung der Prozesszeiten wird erst in Betracht gezogen, wenn sich Kapazitätsengpässe auf Basis des aktuellen Produktionsbetriebs ergeben, da hierfür noch Prozessanpassungen und ggf. auch bauliche Anpassungen der Anlage notwendig sein werden.

Die aktuell erreichte Ausbeute an Reinst-TMG liegt noch etwas unter dem ursprünglichen Erwartungswert von >99%. Im Projektverlauf wurde bei Umicore eine Verunreinigung entdeckt, die zu Beginn des Projektes noch nicht detektiert werden konnte. Die Verunreinigung konnte nach Abschluss des Projektes durch verschiedene Verbesserungen vermieden werden. Bis zur vollständigen Lösung des Problems wurde eine veränderte Aufreinigung des Endproduktes nötig, was zu leichten Verlusten an Trimethylgallium aus destillativen Vor- und Nachläufen führt. Im aktuellen Betrieb ist eine Umsetzung der Verbesserungen noch nicht komplett erfolgt, da dies erst nach kundenseitigen Qualifizierungen und Freigaben möglich ist – was aktuell in Bearbeitung ist. Sobald diese Freigaben vorliegen kann die ursprünglich geplante Rückführung der gesammelten Vor- und Nachläufe umgesetzt und eine nahezu quantitative Gesamtausbeute an Reinst-TMG bezogen auf eingesetztes Galliumchlorid angestrebt werden.

Bei der Implementierung des Projektes ergaben sich signifikante Zeitverzögerungen und Kostensteigerungen. Diese sind z.T. durch Erkenntnisse während der Verfahrensumsetzung zu erklären, teilweise auf Versäumnisse bei der Anlagenplanung (Kostensteigerungen) und in

wesentlichen Teilen (Verzögerungen) durch Abweichungen der Lieferzeiten externer Dienstleister und Lieferanten. Diese Erkenntnisse werden in künftige Projekte des Geschäftsbereichs einfließen. Da z.Zt. keine weitere TMG-Anlage in Planung befindlich ist sind diese künftigen Verbesserungen aber außerhalb des vorliegenden Projektkontextes zu finden.

3.2. Stoff- und Energiebilanz

Die wesentlichen Vorteile des angestrebten Umicore-Verfahrens liegen in der Kombination aus hoher (auf eingesetztes Gallium bezogene) Ausbeute an reinst-TMG unter effizienter Nutzung des Alkylierungs-Reagenzes (Methylaluminiumsesquichlorid) unter Verzicht auf organische Lösemittel und damit verbunden einem geringen Abfallvolumen eines relativ unkritischen Abfalls. Diese Vorteile konnten nur teilweise erreicht werden.

So liegt die Gallium-bezogene Ausbeute an ausgebrachtem reinst-TMG zwar über denen der herangezogenen Referenzverfahren, aber noch nicht ganz bei dem angestrebten nahezu quantitativen Austrag. Entsprechend steigen die Abfallmengen pro erzeugtem kg reinst-TMG auch leicht an – liegen aber immer noch deutlich unter denen der Referenzverfahren.

Die geplante hohe Nutzung des eingesetzten Alkylierungs-Reagenzes (ca. 20% Überschuss, die später in der zu entsorgenden Salzschmelze enden) konnte bestätigt werden. Auch der Verzicht auf organische Lösemittel im Verfahren selbst ist bestätigt.

Allerdings ist durch die aktuell noch reduzierte Ausbeute eine Deaktivierung des zu entsorgenden verunreinigten TMGs, wie auch von Methylaluminiumsesquichlorid aus Anlagenreinigungen notwendig. Hierbei werden sowohl TMG als auch MASC auf einen Gehalt von < 10% mit Toluol verdünnt, um einen nicht-pyrophoren Abfallstrom zu erhalten. Allerdings sind die absoluten Lösemittelmengen aufgrund des geringen Entsorgungsstroms als nur gering zu erachten.

Zusammenfassend führt die aktuell reduzierte Ausbeute an reinst-TMG, hervorgerufen durch notwendigen additiven Reinigungsaufwand, zu den verschiedenen Abweichungen gegenüber der ursprünglichen Zielsetzung. Es sind Maßnahmen in Arbeit, die diese Abweichungen mittelfristig minimieren oder eliminieren sollen.

Der Energieverbrauch der Anlage lag pro kg ausgebrachtem Trimethylgallium bei ca. 270 kWh. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es sich um den Anfahrbetrieb handelt und die Daten somit noch nicht repräsentativ sind.

3.3. Umweltbilanz

Bei dem neu implementierten Verfahren wird auf zwei Wegen ein umweltrelevanter Effekt erzeugt.

Der direkte Umweltvorteil ergibt sich aus dem Vergleich des durch Umicore implementierten Verfahrens mit den Wettbewerbsverfahren, bzw. den zugänglichen Verfahrensdaten, die als

mögliche Näherung an den Stand der Technik angenommen werden und in 2.2. und 3.6. dargestellt sind.

Bei der ursprünglich angestrebten TMG-Ausbeute von > 99 % wird der Verlust an Gallium pro kg erzeugtem TMG um ca. 60 g unter denen eines Verfahrens mit ca. 90%iger Ausbeute liegen. Bei den aktuell erzielten Ausbeuten wird dieser Werte aktuell nicht erreicht, liegt aber weiterhin niedriger als bei den Referenzverfahren.

Wie in 3.6. dargestellt, stellt das Umicore-Verfahren im Vergleich zu bekannten Alternativverfahren ein wesentlich atomökonomischeres Konzept dar. Sowohl die erzielten höheren Gallium-bezogenen Ausbeuten, wie auch die niedrigeren relativen Rohstoffmengen resultieren in deutlich reduzierten Abfallmengen pro kg erzeugten TMG bei gleichzeitig relativ unkritischer Abfallzusammensetzung.

Darüber hinaus ist festzuhalten, dass die Abfallströme des Umicore Verfahrens im Wesentlichen aus einer Mischung unkritischer Salze (Aluminiumchlorid, Natriumchlorid und Kaliumchlorid) mit geringen Restmengen an nicht umgesetzten Methylgalliumspezies [ca. 1-2 g Ga/kg Abfall, entsprechend ca. 0.1-0.2% des eingesetzten Ga] bestehen, während die Nebenproduktströme der anderen Verfahren entweder signifikante Mengen organischer Lösemittel enthalten und/oder deutlich kritischer in der Handhabung sind und somit aufwändig passiviert werden müssen. Die im Umicore-Verfahren entstehende erstarrte Salzschnmelze ist nicht pyrophor und kann ohne weitere Behandlung der Entsorgung (Verbrennung und anschließende Deponierung) zugeführt werden. Im Referenz-„Trimethylaluminiumverfahren“ entsteht eine hohe Menge an stark wasserreaktivem Dimethylaluminium-haltigem Nebenstrom, der entweder aufwändig zu Trimethylaluminium (in separaten Anlagen) umgesetzt werden muss oder aber vor einer Entsorgung deaktiviert werden muss. In beiden Fällen entstehen zusätzliche Nebenströme.

Wie oben dargestellt ist im aktuellen Betrieb aufgrund der notwendigen aufwändigeren Produktreinigung noch ein additiver – ursprünglich nicht geplanter – Abfallweg, bestehend aus verunreinigtem Trimethylgallium in Toluol hinzugekommen. Es handelt sich um vergleichsweise geringe Mengen, allerdings um eine Abweichung gegenüber der Zielsetzung.

Bei der Herstellung von Methylaluminiumsesquichlorid werden die beiden Reagenzien Methylchlorid und Aluminium atomökonomisch zum Zielprodukt umgesetzt. Geringe Mengen (ca. 3%) an überschüssigem Methylchlorid werden am Ende der Reaktion in das Abgas zur thermischen Nachverbrennung geführt. Bei der Synthese von Trimethylgallium entstehen keine flüchtigen Verfahrensprodukte. Geringe Emissionen ergeben sich über die Dampfdrücke der gehandhabten Stoffe. Einzig bei der Deaktivierung anfallender Mengen an verunreinigtem Trimethylgallium, oder Methylaluminiumsesquichlorid mit organischem (nicht getrocknetem) Lösemittel wird durch die Umsetzung mit im Lösemittel enthaltener Restfeuchte Methan freigesetzt, das der thermischen Nachverbrennung zugeführt wird (s.u.).

Stärker organisch kontaminierte Abgase werden über eine vorhandene zentrale thermische Nachverbrennung des Produktionsstandorts geführt, gering belastete Abgase über einen neu installierten Trockenabsorber (auf Basis von Aktivkohle, Aluminiumoxid und anorganischen Basen). Alle Emissionsquellen unterliegen regelmäßigen behördlichen Überwachungen.

Klimaschädliche Prozessgase werden nicht erzeugt, die Deaktivierung der organisch belasteten Abgase über thermische Nachverbrennung führt allerdings zu einer CO₂-Emission. Eine Quantifizierung ist nicht möglich, da diese thermische Nachverbrennungsanlage auch aus anderen angeschlossenen Betrieben gespeist wird. Das TMG-Verfahren selbst erzeugt keine C-haltigen Prozessgase/Nebenprodukte. Allerdings sind durch die Deaktivierungsströme und MeCl-Nebenströme (s.o.) geringe Mengen an C-haltigen Abgasströmen vorhanden

Emissionen in Wasser und Boden finden nicht statt. Andere Umwelteinflüsse auf Luft, Energieverbrauch etc. sind auf Basis der Anlagengröße als gering zu erachten.

Ein strategischer Aspekt (mit indirekter Umweltrelevanz) des Vorhabens ergibt sich aus dem hergestellten Produkt selbst. Trimethylgallium ist ein wesentliches Vorprodukt zur Herstellung GaN-basierter LED-Leuchtmittel.

Aktuell gibt es bedeutende europäische Hersteller von LED-Technologien, allerdings keinen europäischen Hersteller für die benötigten Chemikalien mehr. Selbst in Nordamerika haben große Produzenten die Fertigung aufgrund der Preisentwicklung am Markt eingestellt und ihre Aktivitäten der Neuinstallation aufgegeben; die wesentlichen TMG-Produktionskapazitäten sind und werden in China, zum geringeren Anteil auch in anderen asiatischen Ländern installiert. Um in einer umweltrelevanten Schlüsseltechnologie führend zu sein oder mindestens eine Rolle spielen zu können, ist es nicht ausreichend die Technologie zu beherrschen, sondern mindestens ebenso bedeutend die Supply Chain der wesentlichen Komponenten zu verstehen und diese mitbestimmen zu können. Aus diesem Grund spielt die Installation der Trimethylgalliumfertigung von Umicore auch aus umweltstrategischen Gründen eine wichtige Rolle, die durch die Entwicklung und Installation von Fertigungskapazitäten für weitere Elektronikpräkursoren noch ausgebaut werden soll.

3.4. Konzeption, Durchführung und Ergebnisse des Messprogramms

Die behördlich geforderten Emissionsmessungen wurden durchgeführt und bestätigen die Einhaltung der genehmigten Grenzwerte. Hierbei wurden emittierte Massenströme an Staub (0,00 kg/h), Gesamtkohlenstoff (0,28 kg/h), Wasserstoffchlorid (0,01 kg/h) (gasf.) sowie Chlormethan (<0,02 kg/h) bestimmt. Die ermittelten Werte im Betriebszustand sind in Klammern angefügt.

3.5. Wirtschaftlichkeitsanalyse

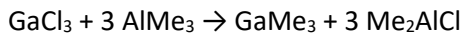
Die Investitionskosten der Anlage lagen bei > 5 M€ und wurden durch das Umweltinnovationsprogramm des BMU mit 1,48 M€ gefördert. Aufgrund der aktuell noch nicht erreichten Zielauslastung kann die ursprünglich angestrebte Amortisationszeit von < 5 Jahren aus heutiger Sicht nicht mehr erreicht werden. Allerdings war es mit Ausbringung des Zielprodukts in der gewünschten Qualität möglich den Markteintritt zu realisieren und Schlüsselkunden zu

bedienen. Langfristig ist die Basis für eine Weiterentwicklung des Marktsegments gelungen. Wegen der intensiven Wettbewerbssituation, insbesondere mit Wettbewerbern aus dem asiatischen Raum, ist eine öffentliche Darstellung der ökonomischen Kenndaten nicht möglich.

3.6. Technischer Vergleich zu konventionellem Verfahren

Wie bereits oben erwähnt, sind die Details der tatsächlich durchgeführten Wettbewerbsverfahren nicht umfänglich zugänglich und daher eine exakte Analyse nicht möglich. Auf Basis zugänglicher Publikationen (z.B. EP1643547, EP1489085, EP130005), sowie nicht öffentlicher wettbewerblicher Informationen, wird TMG heute industriell meist aus Galliumchlorid durch Methylierung mit hochreinem Trimethylaluminium oder einer Methyl-Grignard-Verbindung hergestellt [zu letzterem Verfahren scheinen bei chinesischen Wettbewerbern Verfahrensvarianten etabliert worden zu sein, die aber nicht im Detail zugänglich sind].

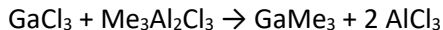
Methylierung mit Trimethylaluminium



Methylierung über Grignard-Verfahren



Vergleich: Umicore-Verfahren – Methylierung über Methylaluminiumsesquichlorid



Beide Wettbewerbsverfahren erreichen gemäß Patentliteratur Gallium-bezogene Ausbeuten von max. 90%, eventuelle interne nicht publizierte Optimierungen von Wettbewerbern können nicht berücksichtigt werden.

Das Verfahren mit Trimethylaluminium als Alkylierungsmittel benötigt einen signifikanten Überschuss an Methylierungsäquivalenten, da nur eine der drei an Aluminium gebundenen Methylgruppen unter den Verfahrensbedingungen auf Gallium übertragen wird. Somit ist die theoretisch maximal erreichbare Methylgruppenausbeute nur 30%, in industrieller Praxis ist ggf. von noch geringeren Werten auszugehen. Da Trimethylaluminium selbst zunächst hergestellt und zur Erreichung der benötigten Reinheit destillativ aufgereinigt werden muss, ist dieser Weg insgesamt entweder mit hohen Abfallmengen oder einer sehr aufwändigen Rezyklierung der Nebenprodukte der Reaktion zurück in den Trimethylaluminiumkreislauf verbunden. In einigen Ausführungsformen wird die Reaktion in Gegenwart organischer Lösemittel, z.B. Mesitylen, durchgeführt, was eine zusätzliche Umweltbelastung darstellen kann. Dieses

„Trimethylaluminiumverfahren“ wird aus ökonomischen Gründen als das Referenzverfahren erachtet.

Das Verfahren mit einem Methylgrignard als Methylierungsmittel kann zwar deutlich bessere Methylierungsäquivalente aufweisen, wird aber zwingend in einem koordinierenden etherischen Lösemittel durchgeführt. Dieses Verfahren birgt das Potenzial von Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen im Zielprodukt, die für den Einsatz in den Zielanwendungen aufwändig entfernt werden müssen. Laut Literatur kann nur durch den Einsatz an teurem Methylmagnesiumiodid (im Vergleich zum günstigeren Methylmagnesiumchlorid) eine Ausbeute von ca. 90% erzielt werden [z.B. EP130005]. Auch im Falle dieser Verfahrensweise kommen mit den verwendeten Ethern organische Lösemittel zum Einsatz, durch erreichte Ausbeute von ca. 90% fallen auch hier höhere Abfallmengen oder aufwändige Rezyklierungsprozesse an. Aus ökonomischen Gründen (Kosten Methylmagnesiumiodid, bzw. dessen Rohstoffe; Einsatz etherischer Lösemittel, die aufwändig entfernt werden müssen; Direktausbeute) wird dieses Verfahren angeführt, allerdings nicht als Referenzverfahren herangezogen.

Im Unterschied zu den bekannten industriellen Verfahren baut das Umicore - Verfahren – basierend auf vorherigen Entwicklungen von W. Sundermeyer et. al. [US5043462] auf Methylaluminiumsesquichlorid als Alkylierungsmittel und die Verwendung einer eutektischen Schmelze aus NaCl, KCl und $AlCl_3$ als rein anorganisches Lösemittel.

Hierbei wird in einem vorgelagerten Schritt zunächst Methylaluminiumsesquichlorid durch Reaktion von Aluminium mit Methylchlorid in einer Druckreaktion synthetisiert. Der Rohstoff ist prinzipiell marktseitig erhältlich, wurde aber zur Sicherung der ökonomischen Versorgung in die Anlage integriert.

Im eigentlichen Reaktionsschritt wird Galliumtrichlorid mit Methylaluminiumsesquichlorid in einer Mischung aus KCl und NaCl umgesetzt. Das sich hierbei bildende $AlCl_3$ bildet mit den beiden Salzen KCl und NaCl ein eutektisches Gemisch mit einem Schmelzpunkt um ca. $120^\circ C$, somit bildet sich das – rein anorganische – Lösemittel der Reaktion durch die Umsetzung selbst, aus dem das Trimethylgallium (roh) durch Destillation isoliert wird. Kombiniert mit der Zwischenisolierung und Rezyklierung subalkylierter Galliumspezies (Me_2GaCl) wird im Prozess eine nahezu quantitative Galliumausbeute, sowie eine ca. 80%ige Methylgruppenausbeute (gegenüber maximal 33% im „Trimethylaluminiumverfahren“) des Alkylierungsmittels Methylaluminiumsesquichlorid erhalten. Wie oben beschrieben wurde die nahezu quantitative Ausbeute an roh-TMG auch wie erwartet realisiert, durch die Notwendigkeit der Entfernung von Verunreinigungen im Reinigungsschritt zu reinst-TMG wird die Gesamtausbeute an reinst-TMG aktuell leicht reduziert, verbunden mit einer nicht vollständigen Erreichung des Projektziels.

Die verbleibende Reaktionsschmelze, bestehend aus einer Mischung aus Natrium- Kalium und Aluminiumchlorid, sowie Resten an Methylaluminiumspezies (aus dem eingesetzten 20%igen Überschuss), wie Methylgalliumchloriden, wird direkt abgelassen und nach Erstarren entsorgt. Pro kg Roh-TMG werden ca. 1.7 kg Aluminium in Form obiger Mischungen der Entsorgung zugeführt. Eine Rückgewinnung des enthaltenen Aluminiums ist nicht ökonomisch darstellbar.

Gegenüber dem publizierten Stand der Technik werden erhöhte Gallium- und Methylgruppenausbeuten erzielt und damit die Abfallmengen erniedrigt. Weiterhin wird durch

Verwendung einer rein anorganischen Salzschnelze als Reaktionsmedium auf den Einsatz fossiler Lösemittel im Reaktionsschritt selbst verzichtet, was in der Erzeugung eines relativ einfach nachzubehandelnden Abfallstroms resultiert.

In Summe weist das Umicore-Verfahren (trotz der angegebenen Abweichungen zur ursprünglichen Zielsetzung) folgende Vorteile auf:

- Verfahren mit nahezu quantitativer Gallium-Verwertung bei der Erzeugung von roh-TMG
- Sehr hohe und noch weiter steigerbare Ausbeute an reinst-TMG
- Effiziente Nutzung des Methylierungsmittels
- Verfahren mit der niedrigsten Abfallmenge pro kg Zielprodukt
- Verfahren mit der einfachsten und unkritischsten Abfallzusammensetzung
- Verzicht auf fossile Lösemittel bei der Reaktion durch Einsatz einfach verfügbarer unkritischer Salze im Rahmen einer anorganischen Salzschnelze

4. Empfehlungen

4.1. Erfahrungen aus der Praxiseinführung

Der bisherige Betriebszeitraum seit November 2017 machte eine finale Bewertung von Anlage und Verfahren schwierig, da es sich um die erste Anlage des neuen Typus handelt. Voraussichtlich wird eine rückwärtige Betrachtung erst in einigen Jahren möglich sein.

Allerdings lassen sich bereits heute einige wesentliche Punkte festhalten:

Das Verfahren zur Herstellung von Trimethylgallium auf Basis des neuen Prozesses lieferte mit der ersten Produktionskampagne bereits Material der Zielqualität. Im Vergleich zum Produkt aus der zuvor betriebenen Pilotanlage wurden bzgl. der beobachteten Verunreinigungen deutlich niedrigere Werte beobachtet, was auf die effizienteren Destillationsaggregate zurückgeführt wird. Allerdings wurde durch Verfeinerungen der analytischen Methoden während des Projektzeitraums zusätzliche – bisher nicht beobachtete – Verunreinigungen identifiziert, die geringe Verluste an reinst-TMG im zusätzlich erforderlichen Reinigungsschritt bedingen.

Diese hohe Qualität ist für die Qualifizierung des Produkts bei Kunden sehr wichtig.

Die, gegenüber dem Zielwert > 99%, aktuell noch reduzierten Ausbeuten sind dadurch zu erklären, dass bei der Reinigungsdestillation Vor- und Nachlaufaktionen aktuell abgetrennt und verworfen werden müssen. Ein Wiedereinsatz (wie in dem diesem Projekt vorgelagerten Betrieb eine Pilotanlage bereits realisiert) und damit Erhöhung der Gesamtausbeute ist erst zu einem späteren Zeitpunkt möglich, wenn prozessbedingt die o.g. Verunreinigungen vermieden oder reduziert werden können; woran aktuell gearbeitet wird. Hierdurch sollen die ursprünglichen Zielwerte zumindest annähernd erreicht werden. Eine echte Betrachtung wird aufgrund dieser versetzten Fahrweise nur über größere Zeiträume möglich sein.

Die aktuell erreichten Prozesszeiten weichen gegenüber den geplanten Zeiten ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass vor allem die Rohdestillation von TMG deutlich mehr Zeit in Anspruch nimmt, als ursprünglich geplant. Solange keine Maximalkapazität angestrebt wird, ist dieser Zustand als unkritisch zu erachten, zu späteren Zeitpunkten muss dieser Prozessschritt optimiert und ggf. die Destillationskolonne baulich angepasst werden.

Insgesamt ist die bisherige Prozessperformance noch nicht problemfrei, allerdings angesichts der kompletten Neuheit des Verfahrens und der hohen Anforderungen an das Produkt – die problemlos erreicht wurden – als überraschend positiv zu bewerten.

4.2. Modellcharakter (Verbreitung und weitere Anwendung des Verfahrens/ Anlage/ Produkt)

Es ist geplant (und aktuell in Erprobung) das Verfahren zur Herstellung von Trimethylgallium auch auf die Herstellung von Triethylgallium zu übertragen. Dieses Verfahren wurde im Labormaßstab bereits ausgearbeitet und beruht auf demselben Prozessschema, allerdings unter Einsatz von Ethylaluminiumsesquichlorid anstelle von Methylaluminiumsesquichlorid.

Weiterhin wurde bereits an einer Rückwärtsintegration bis zum Metall Gallium gearbeitet, was zu einer weiteren Reduktion an Nebenprodukten führen wird, sofern der Prozess technisch umgesetzt wird.

Eine Installation weiterer Produktionsanlagen ist zum heutigen Zeitpunkt nicht geplant. Eine Lizenzierung der Technologie an interessierte Parteien ist denkbar.

Die Übertragung der Technologie zur Herstellung von anderen Alkylelementverbindungen wie Dimethylzink und Tetramethylgermanium oder weiterer Alkyl-Metallverbindungen ist prinzipiell möglich, aber aktuell (noch) nicht vorgesehen.

4.3. Zusammenfassung

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde eine Produktionsanlage zur Fertigung von Trimethylgallium am Standort Hanau der Umicore AG & Co KG installiert und in Betrieb genommen.

Die ursprünglichen Zeitziele, wie auch die Investitionskostenziele wurden nicht erreicht. Das Projekt wurde mit ca. 1,5 M€ durch das Umweltinnovationsprogramm des BMU gefördert, was ca. 30% der geplanten Investitionssumme entsprach. Durch den Anstieg der Projektkosten hat sich dieser Anteil leicht reduziert.

Umweltseitig weist das Verfahren gegenüber Referenzverfahren zur Herstellung des Produktes durch ein sehr atomökonomisches Verfahren deutlich niedrigere Abfallmengen als entsprechende Alternativprozesse auf. Für das Rohprodukt ist eine nahezu quantitative

galliumbezogene Ausbeute erreicht, für das Reinprodukt zum aktuellen Zeitpunkt allerdings noch nicht ganz. Insbesondere der kritische Rohstoff Gallium kann mit hoher Ausbeute perspektivisch nahezu verlustfrei umgesetzt werden. Auch kann der Einsatz organischer Lösemittel deutlich reduziert werden. Nicht alle ursprünglichen Umweltziele wurden im Projektzeitraum realisiert, sind aber weiterhin realistisch und auch mittelfristig angestrebt.

Strategisch wird mit der Produktionsanlage die lokale europäische Versorgung mit einem kritischen Rohstoff für die Herstellung von Halbleitermaterialien u.a. für energieeffiziente Beleuchtungstechnologien sichergestellt.

Die hohe Zielqualität des Produktes wurde erreicht, so dass ein Markteintritt erfolgreich realisiert werden konnte. Durch neue Erkenntnisse im Projektverlauf wurde diese Zielqualität durch ein angepasstes Reinigungsverfahren erzielt, so dass gegenüber der Ausgangsplanung keine quantitative Ausbeute an reinst-Trimethylgallium erzeugt wurde, sondern leichte Verluste in Kauf genommen werden mussten, einhergehend mit einer notwendigen Deaktivierung der Rückstände durch organische Lösemittel.

Trotz dieser Abweichungen zeichnet sich das Umicore-Verfahren durch eine Kombination an Vorteilen aus:

- Verfahren mit nahezu quantitativer Gallium-Verwertung bei der Erzeugung von roh-TMG
- Sehr hohe und noch weiter steigerbare Ausbeute an reinst-TMG
- Hoch-effiziente Nutzung eingesetzter Reagenzien
- Verfahren mit der niedrigsten Abfallmenge pro kg Zielprodukt
- Verfahren mit der einfachsten und unkritischsten Abfallzusammensetzung
- Verzicht auf organische Lösemittel bei der Reaktion durch Einsatz einfach verfügbarer unkritischer Salze im Rahmen einer anorganischen Salzschnmelze

Auch wenn beschriebene Referenzverfahren einzelne dieser Aspekte ebenfalls darstellen können ist die gleichzeitige Realisierung aller Vorteile zum heutigen Zeitpunkt einzigartig.

An einer Optimierung der Ausbeute an reinst-TMG wird aktuell gearbeitet, so dass eine weitere Verbesserung der Gallium-Verwertung und Reduktion an Abfallmengen möglich erscheint.

5. Literatur

WO13083449, PROCESS FOR PREPARING TRIALKYLGALLIUM COMPOUNDS, **Umicore AG & Co KG**

WO13083450, PROCESS FOR PREPARING TRIALKYLGALLIUM COMPOUNDS, **Umicore AG & Co KG**

US5043462, Process for the production of gallium-alkyl compounds, **Messer Griesheim GmbH**

EP1643547, Organometallic compounds of Group IIB and IIIA metals that are substantially pure and contain low levels of oxygenated impurities are provided. Also provided are methods of preparing such organometallic compounds, **Rohm & Haas Electronic Materials LLC**,

EP1489085, PREPARATION OF HIGH PURITY ALKYL GALLIUM, **Shin-Etsu Chemical Company Co Ltd. JP**,

EP130005, Preparation of metal alkyls, **British Secretary of Defense**

McKinsey & Company, "Lighting the way", First Edition, 2011;

6. Anhang

(Abkürzungen, Maßeinheiten, Symbole, sofern für die Zielgruppe des Berichts nicht gebräuchliche oder übliche Abkürzungen verwendet werden)

LED	Light emitting diode
MOCVD	Metal-organic chemical vapor deposition
PVD	Physical vapor deposition
TMG	Trimethylgallium
MASC	Methylaluminiumsesquichlorid
GAN	Galliumnitrid