

Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid aus γ -Tonerde in der Wirbelschicht

Von Dr. JOSEPH HILLE und Dr. WOLFGANG DÜRRWÄCHTER
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein

Die Entwicklung der Aluminiumchlorid-Herstellung in der BASF von der Bauxitchlorierung im Schachtofen nach Wurster zum heutigen Verfahren der Chlorierung von reiner γ -Tonerde in der Wirbelschicht wird beschrieben. Die Chlorierung der Tonerde wird durch Natrium-aluminiumchlorid katalysiert. Die dreiphasige Wirbelschicht aus Chlor-Kohlenoxyd-Gas, pulverförmiger γ -Tonerde und schmelzflüssigem Katalysator läßt sich durch Verstaubung mit dosierten Feinkornanteilen stabilisieren.

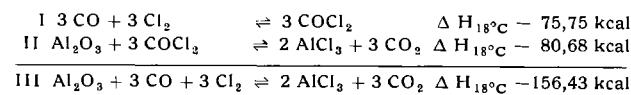
Zur technischen Herstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid sind drei Verfahren gebräuchlich: Chlorieren von Aluminiummetall; Chlorieren von Bauxit oder Ton im Schachtofen unter Zusatz fester oder gasförmiger, meist kohlenstoff-haltiger Reduktionsmittel; Chlorieren von γ -Tonerde in der Wirbelschicht mit Chlorkohlenoxyd.

Technische Entwicklung

Der älteste technische Prozeß ging unmittelbar vom oxydischen Rohstoff aus, damals mit dem Ziel, metallisches Aluminium durch Reduktion von Natrium-aluminiumchlorid mit Natriummétall zu gewinnen (*Deville*). Schon früh hatte man gelernt, das Aluminiumchlorid für organische *Friedel-Crafts*-Synthesen als Katalysator zu benutzen. Es bestand also Bedarf für Aluminiumchlorid, ohne daß ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung existierte. Die Metallchlorierung war wegen des teuren Ausgangsmaterials und infolge der Anforderungen an das Konstruktionsmaterial unbefriedigend. Die Bauxitchlorierung arbeitete diskontinuierlich und verlangte Zusatzheizung.

Bauxitchlorierung nach Wurster

C. Wurster¹⁾ konnte zeigen, daß sich Bauxit ohne zusätzliche Heizung in technischem Maßstab chlorieren ließ, sobald man die Reaktionsgase heiß genug in den Ofen schickte, so daß die „Ansprechtemperatur“ der Reaktion überschritten war. Er erreichte dies durch einen Kunstgriff, indem er als Reduktionsmittel Kohlenoxyd verwendete und dieses vor Eintritt in den Reaktionsofen mit dem Chlor exotherm an einem Buchenholzkohlenkontakt teilweise zu Phosgen reagieren ließ:



Die Wärmetönungen sind aus Literaturwerten für die Bildungswärmen der Einzelkomponenten bei 18 °C errechnet. Die pro Formelumsatz bei der Gesamtreaktion freiwerdende Wärme entfällt also ungefähr hälftig auf die beiden Teilreaktionen.

Bauxite lassen sich verschieden gut chlorieren, je nach ihrer mechanischen Standfestigkeit im Schachtofen und ihrem Gehalt an natürlichen Katalysatoren, d. h. Verunreinigungen. Günstig wirken neben Eisen die Alkalien und Erdalkalien. Das von Wurster entwickelte Verfahren der Bauxitchlorierung, das im Grunde für die Weiterentwicklung des oxydischen Verfahrens der Aluminiumchlorid-Herstellung vorbildlich geblieben ist, war ein Zweistufen-Verfahren: Im ersten Arbeitsgang wurde aus Bauxit ein Rohprodukt gewonnen, das in einer zweiten Stufe aus einer Alkali-aluminiumchlorid-Schmelze sublimiert wurde. Das

nicht gereinigte Rohprodukt, das wechselnde Mengen an Eisen-, Silicium- und Titanchloriden enthielt, ist heute nicht mehr marktgängig.

Tonerdehydrat-Verfahren

Schon vor 1940 wurde es immer schwieriger, geeignete Bauxite zu beschaffen, nach 1945 war dies ganz unmöglich geworden. Wir mußten uns deshalb nach einer anderen Rohstoffgrundlage umsehen. Als Übergangslösung war schon 1939 ein von Tonerdehydrat ausgehendes Verfahren entwickelt und angewandt worden²⁾. Das Hydrat wurde in einer feuchten Mahlung unter dem Kollergang aktiviert, anschließend sauer oder alkalisch peptisiert und auf einer Strangpresse verformt. Die Preßlinge wurden schließlich kalziniert. Die Chlorierung dieser Preßlinge half die zeitweiligen Rohstoffschwierigkeiten überbrücken.

γ -Tonerde-Wirbelschicht-Verfahren

In den folgenden Jahren wurde das seit 1948 in der BASF technisch betriebene Verfahren der katalytischen Chlorierung von γ -Tonerde entwickelt, dessen kurze Beschreibung in seiner heutigen Ausführungsform hier vorangestellt sei³⁾: Ein Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd, das an einem Buchenholzkohlekontakt exotherm teilweise zu Phosgen umgesetzt wird, tritt von unten in einen ausgemauerten Schachtofen ein und durchströmt eine Schicht feinkörniger γ -Tonerde, der ein geringer Anteil Natrium-aluminiumchlorid zugesetzt wird. In der unter den Reaktionsbedingungen entstehenden dreiphasigen Wirbelschicht von Tonerde, Gas und katalytisch wirkenden, feinverteilten Tröpfchen von schmelzflüssigem Natrium-aluminiumchlorid bildet sich Aluminiumchlorid. Dieses Reaktionsprodukt verläßt den Ofen dampfförmig und wird über ein Filter geleitet, in dem sich mitgeführt Natrium-aluminiumchlorid an grobstückigem Bims niederschlägt und einen Wascheffekt auf den Aluminiumchlorid-Dampf ausübt. Die Natrium-aluminiumchlorid-Schmelze läuft vom Filter in den Ofen zurück. In nachgeschalteten luftgekühlten, eisernen Kondensationskammern scheidet sich Aluminiumchlorid hoher Reinheit kristallin ab und wird in eiserne Behälter abgefüllt. Die Abgase gehen in eine Naßreinigung.

Grundlagen und Ablauf der Reaktion

Das Verfahren wurde seinerzeit unmittelbar aus dem Laboratoriumsmaßstab in den großtechnischen Betrieb übertragen. Die Laboratoriumsversuche sind in einem elektrisch beheizten, durchsichtigen Quarzglas-Modellofen mit den Verhältnismaßen der Bauxitschachtöfen vorgenommen worden. Diese Versuche zeigten:

¹⁾ C. Wurster, Angew. Chem. 43, 877 (1930), dort auch Zusammenstellung der älteren Literatur.

²⁾ J. Hille, DBP 852986 (1944), BASF.
³⁾ J. Hille, DBP 817457 (1940), BASF; J. Hille u. W. Dürrwächter, DBP 1061757 (1958), BASF.

Ein Gasstrom durchdringt ein Tonerde-Kornhaufwerk desto leichter, je breiter, von den Feinanteilen unter 5 μ ausgehend, dessen Kornverteilung ist.

Ein Gasstrom durchdringt ein Kornhaufwerk aus Tonerde überraschend leicht, sobald das Gas mit dem Kornhaufwerk unter Bildung gasförmiger Endprodukte exotherm reagiert.

Die Entstaubung der aluminiumchlorid-haltigen Reaktionsgase — ein aus der Praxis der Bauxitchlorierung als schwierig bekanntes Problem — läßt sich im Reaktionsofen selber und einem Filteraufsatz im kondensierenden Natrium-aluminiumchlorid-Dampf bzw. -Nebel so quantitativ vornehmen, daß das gewonnene Aluminiumchlorid sich völlig klar in Wasser löst.

Zur Katalyse der Tonerdechlorierung durch Natriumchlorid

Schon bei der Verarbeitung von Tonerdehydrat, das aus dem alkalischen Bauxitaufschluß 0,2 bis 0,3% Na enthält, wurde nebenbei der besondere technische Wert der katalytischen Beeinflussung der Tonerdechlorierung durch Alkali-aluminiumchlorid-Schmelzen erkannt. Die Tatsache war an sich lange geläufig, ohne daß sie konsequent technisch ausgewertet wurde. An Hand von Laboratoriumsversuchen sei der Einfluß eines schmelzflüssigen Natrium-aluminiumchlorid-Kontaktes auf die Tonerdechlorierung geschildert.

Setzt man handelsübliche Tonerde ohne jeden Zusatz mit Phosgen um, so zeigt sich, daß bei sonst gleicher Zusammensetzung und Körnung die Ausbeuten bei der α -Modifikation (Korund) erheblich schlechter liegen als bei der energiereicheren γ -Phase, welche bereits bei tieferen Temperaturen reagiert (Abb. 1).

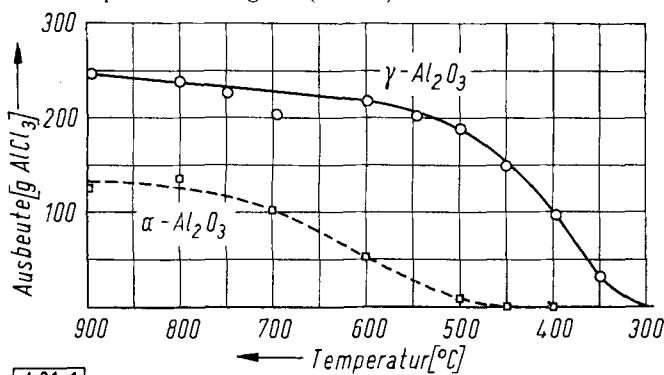


Abb. 1. Chlorierung von Tonerde. Reaktionsbedingungen: 200 g Al_2O_3 wurden 8 Stunden mit 30 l Phosgen/Stunde behandelt

Abb. 2 zeigt eine typische Ausbeutekurve für Aluminiumchlorid in Abhängigkeit vom Verhältnis der zugeschlagenen Natrium-aluminiumchlorid-Schmelze zu Tonerde.

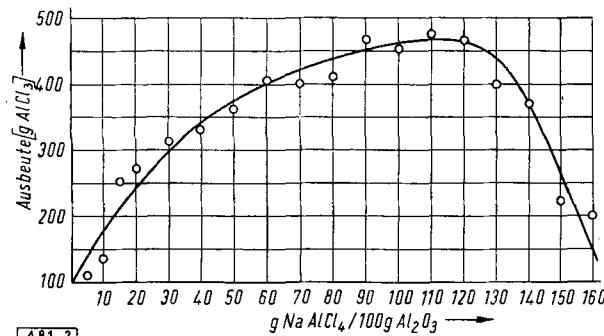


Abb. 2. Katalytische Chlorierung von Tonerde. Reaktionsbedingungen: 200 g Al_2O_3 wurden unter Zusatz der auf der Abszisse angegebenen NaAlCl_4 -Menge bei 900 °C 8 Stunden mit 30 l Phosgen/Stunde behandelt

Mit steigendem Gehalt an Schmelze im Tonerdepulver steigt bei gleicher Temperatur (hier 900 °C) die Ausbeute an, bis das Kornhaufwerk mit Schmelze völlig beladen ist, um nach Überschreiten dieser Grenze scharf abzufallen: Die Reaktion erstickt dann im eigenen schmelzflüssigen Katalysator.

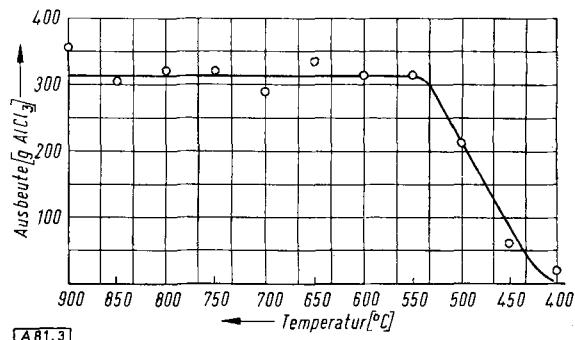


Abb. 3. Katalytische Chlorierung von Tonerde. Reaktionsbedingungen: 200 g $\text{Al}_2\text{O}_3 + 120$ g NaAlCl_4 wurden 8 Stunden mit 30 l Phosgen/Stunde behandelt

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der katalytischen Chlorierung von der Temperatur bei einer Mischung von 60 g Natrium-aluminiumchlorid pro 100 g Tonerde. Danach steigt sich die Reaktionsfähigkeit zwischen 400 und 500 °C, um bereits bei 550 °C eine bis auf 900 °C bleibende Höhe zu behalten (die Temperatur wurde an der Außenwand des Quarzgefäßes gemessen). Dabei fällt im Gegensatz zu Abb. 1, wo die Ausbeutekurve beim γ - Al_2O_3 bei niederen Temperaturen gleichfalls steiler ansteigt, das Umbeugen der Kurve zu konstanten Ausbeuten mit scharfem Knick bei etwa 550 °C auf, während dort auch bei höheren Temperaturen die Ausbeuten langsam aber stetig weiter anwachsen. Außerdem liegen bei sonst gleichen Bedingungen die Absolutwerte um 20 bis 25 % höher. Die Versuche wurden nämlich unter stetiger Kondensation mit Rücklauf des verdampften Natrium-aluminiumchlorids in den Reaktionsraum ausgeführt, also unter Bedingungen, wie sie im technischen Reaktionsofen auch vorliegen. Die verdampfende und rücklaufende Natrium-aluminiumchlorid-Schmelze verhindert trotz der höheren außen angelegten Temperaturen ein Ansteigen der Temperatur im Innern des Reaktionsgutes über etwa 600 °C hinaus und damit eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Ausbeute.

Selbstverständlich tritt eine entsprechend gesteigerte Aluminiumchlorid-Ausbeute auch bei α -Tonerde auf, wenn dieser Natrium-aluminiumchlorid zugemischt wird. Allerdings werden die hohen Werte der γ -Tonerde kaum erreicht, zumindest nicht bei Schmelzkonzentrationen, die sich in einer Wirbelschicht noch handhaben lassen. Vor allem aber bereitet der Korund im technischen Betrieb Schwierigkeiten bei der Entstaubung und Stabilisierung einer bis zu 10 Metern aufgewirbelten Gas-Schmelze-FeststoffSuspension.

In gleichem Sinne wie das Natriumchlorid bzw. Natrium-aluminiumchlorid wirken auch die übrigen Alkalichloride, von den Erdalkalichloriden zumindest noch das Magnesiumchlorid.

Natrium-aluminiumchlorid hat einen Siedepunkt unter Normaldruck von ungefähr 730 °C. (Kalium-aluminimum-chlorid siedet über 850 °C.) Infolge des hohen Partialdampfdruckes des Natrium-aluminiumchlorids bei Temperaturen über 550 °C*) und unter der Einwirkung der stetigen Konvektion seiner Dämpfe durch die Aluminiumchlorid-Reak-

* I. I. Naryschkin, J. physik. Chem. (UdSSR) 13, 690 [1939]; H. Grothe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 216 [1950]; E. W. Dewing, J. Amer. chem. Soc. 77, 2639 [1955].

tionsgase wird eine Steigerung der Reaktionstemperatur über 600 °C vermieden. So wird die Konstanz der Ausbeutekurve oberhalb 550 °C in Abb. 3 verständlich. Die Katalyse der Tonerdechlorierung ist offenbar an den ionogenen Schmelzfluß gebunden, bei dem im Gegensatz zur wäßrigen Lösung die Ionen nicht durch Hydrathüllen abgeschirmt sind. Unter dem Einfluß der Kraftfelder des ionogenen Schmelzflusses scheint das Chlormolekül durch Lockerung seiner homöopolaren Bindung reaktionsfähiger zu werden.

Der Laboratoriumsbefund stimmt mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen an den Schachtofen des Betriebes gut überein. Das an einem Buchenholzkohlekontakt vorerhitzte Chlor-Kohlenoxyd-Phosgen-Gemisch tritt mit etwa 400 °C unten in den Reaktionsofen ein. In der Wirbelschicht erreicht die Temperatur etwa 600 °C. Das Reaktionsprodukt und die Abgase treten aus dem Ofen in das Filter. Die Temperatur am Eingang der nachgeschalteten Kondensationskammern beträgt noch etwa 200 °C. Die bei der schwach exothermen Reaktion zwischen Tonerde und

Wirbelschicht hinweg gleichmäßig und stabil verteilt vorliegt. Mit der Anwesenheit von in Nebel- oder Tropfenform verteilter Salzschmelze in dem dreiphasigen Wirbelschichtsystem werden dabei an die Tragfähigkeit der Wirbelschicht besondere Ansprüche gestellt. Diese sind um so schwieriger zu befriedigen, als die technischen Tonerden in ihrer gegebenen Kornverteilung voneinander abweichen, besonders wenn diese Tonerden von verschiedenen Herstellern stammen. Bei einer zu stark ausgeprägten Tragfähigkeit der Wirbelschicht gelangt mit größeren Kornanteilen zu wenig schmelzflüssiges Natrium-aluminiumchlorid in den unteren Ofenteil, während bei einer schlechten Tragfähigkeit in überhöhtem Maße die größeren Kornanteile mit katalysierendem Schmelzfluß beladen in den unteren Teil des Ofens absinken und dort Verstopfungen verursachen, die den Ofenbetrieb schließlich lahmlegen können.

Die Entwicklung einer gut chlorierbaren γ -Tonerde erforderte enge technische Zusammenarbeit mit den einschlägigen Tonerdefabrikanten. Man gewinnt γ -Tonerde, indem man Tonerdehydrat (vorzüglich Hydrargillit) bei etwa 1000 °C vorsichtig kalziniert. Dabei wird noch ein geringer Restwassergehalt, einem Glühverlust von 0,5 bis 2,5 % bei 1200 °C entsprechend, im Oxyd belassen. Leider schwanken die käuflichen γ -Tonerden in ihrem Verhalten bei der Chlorierung sehr stark. Die hauptsächlichsten Gründe sind:

Unterschiede in der Korngröße und -verteilung, die im wesentlichen durch den Ausrührprozeß bei der Hydratgewinnung im Bayer-Verfahren bestimmt sind und sich beim Kalzinieren kaum noch ändern, sofern nicht gesichtet wird.

Verschiedenheit der Oberflächen und Porengrößen. Die inneren Oberflächen technischer Bayer-Tonerden können sich leicht um den Faktor 2 oder mehr unterscheiden.

Wechselnde Anteile kristallographischer Fremdmodifikationen, hauptsächlich Korund, der sich vor allem im Feinzeug und auf den Grobkornoberflächen findet, sowie restlicher Böhmit.

Chemische Differenzen durch qualitativ und quantitativ variierende Verunreinigungen.

Diese Faktoren stehen in vielfältigem Wechselspiel in ihrer Auswirkung auf alle möglichen Eigenschaften der Tonerden wie Dichten, Schüttgewichte, Glühverluste, Agglomeriervermögen, Adsorptions- und Reaktionsfähigkeit. Eine einfache Kenngröße, die eine Voraussage über das Verhalten der Tonerde in der Wirbelschicht erlaubt und leicht zu bestimmen ist, war also wünschenswert.

Das Fließverhalten der Tonerden beim Abfüllen bewog uns zu Modellversuchen über das Verhalten einer Tonerdeschüttung im aufsteigenden Gasstrom (Abb. 5).

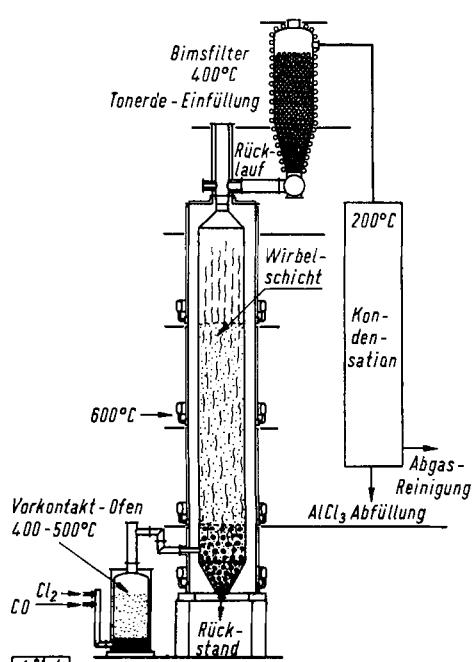


Abb. 4. Aluminiumchlorid aus Tonerde

Chlor-Kohlenoxyd bzw. Phosgen freiwerdende Wärme menge dient also im wesentlichen dazu, die kalte Tonerdecharge aufzuwärmen und die Abstrahlungsverluste des Ofens zu decken. Das in der unteren Hälfte des Reaktionsofens zwischen 500 und 600 °C zum Teil verflüchtigte Natrium-aluminiumchlorid wird in der oberen Hälfte in Form eines Tröpfchennebels (im Laboratoriums-Modellofen sichtbar) kondensiert. Der Rest dieses Natrium-aluminiumchlorid-Nebels bzw. -Dampfes wird in einem dem Ofen nachgeschalteten beheizten Rücklauffilter, das mit Bimssteinen gefüllt ist, zusammen mit dem Tonerdestaub niedergeschlagen, so daß die aluminiumchlorid-haltigen Reaktionsgase frei von Staub und Natrium-aluminiumchlorid in die Kondensationskammern eintreten.

Abb. 4 zeigt im Schema einen Querschnitt durch den Aluminiumchlorid-Reaktionsofen, um das oben Gesagte noch einmal anschaulich zu machen.

Stabilisierung der Tonerde-Wirbelschicht

Eine technische Aluminiumchlorid-Herstellung mit hohen Ausbeuten setzt voraus, daß die katalytisch wirksame, schmelzflüssige Natrium-aluminiumchlorid-Phase über die gesamte Länge der im Schachtofen mehrere Meter hohen

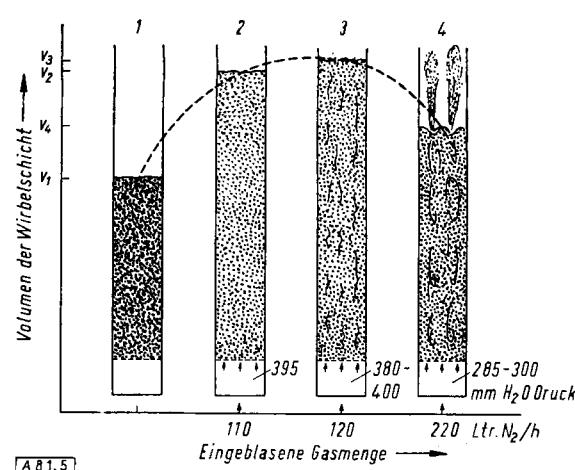


Abb. 5. Verhalten von γ -Tonerde in der Wirbelschicht

In einem nach unten durch eine grobe Fritte abgeschlossenen Glasrohr wird Tonerde locker aufgeschüttet (1). Dieses Kornhaufwerk wird von unten mit einem regulierbaren, trockenen Stickstoff-Strom angeblasen und gleichzeitig das Volumen und der sich einstellende Druckwiderstand (korrigiert um den Blindwert der Fritte) gemessen. Es lassen sich deutlich drei Zustände unterscheiden: Zunächst vergrößert sich das Volumen der Schicht stetig, die Oberfläche bleibt ruhig und scharf, die Gasentbindung ist gleichmäßig über den gesamten Querschnitt hinweg (2). Erhöht man die Gaszufuhr, so beginnt plötzlich ein wallendes „Kochen“ der Schicht, man sieht einzelne Blasen aufsteigen, der Druck vergrößert sich nicht mehr weiter, die Oberfläche wird infolge der kraterförmigen Gaseruptionen unscharf und die Wirbelschicht inhomogen. Das Volumen hat seinen Maximalwert erreicht (3). Bläst man noch stärker, so sinkt das Volumen wieder ab, die Druckwiderstände verringern sich schnell und stoßweise, gleichzeitig werden große Mengen Feinstaub herausgeblasen (4).

Als Testwert für die Beurteilung des Verhaltens einer Tonerde in der Wirbelschicht hat sich die Messung des Zustandes unmittelbar vor dem eigentlichen „Wirbelpunkt“ (Maximum des Druckwiderstandes bei noch nicht kochender Oberfläche) im Modellversuch bewährt. Wir benutzen als praktische Kennzahl Z die prozentuale Volumenzunahme im Vergleich zum Volumen der ruhenden Schüttung:

$$Z = 100 \cdot \frac{V_2 - V_1}{V_1}$$

wobei V_1 das Volumen im Ruhezustand und V_2 das maximale Volumen im aufgeblasenen Zustand darstellt.

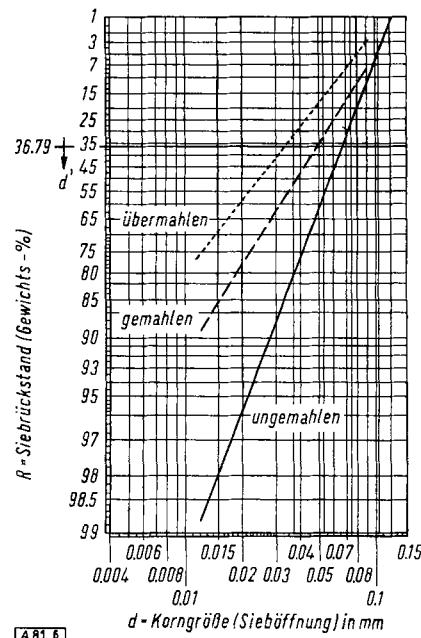


Abb. 6. Körnungslinien (RRS-Geraden)
Material: γ -Tonerde Hersteller A

Tabelle zu Abb. 6	ungemahlen	gemahlen (3999 upm)	übermahlen (5900 upm)
Kennzahl Z	25,5 %	55,0 %	40,5 %
Suspensionswichte	0,637 g·cm ⁻³	0,544 g·cm ⁻³	0,569 g·cm ⁻³
Schüttgewicht lose	0,84 g·cm ⁻³	0,89 g·cm ⁻³	0,79 g·cm ⁻³
Schüttgewicht eingerüttelt	1,04 g·cm ⁻³	1,13 g·cm ⁻³	1,11 g·cm ⁻³
Korngrößenkennwert d'	69 μ	50 μ	34 μ
Gleichmäßigkeitsskoeffizient n	2,60	1,56	1,26
Rückstandssumme R auf 10000			
Maschensieb nach DIN 1171 ...	51,80 %	28,74 %	13,04 %

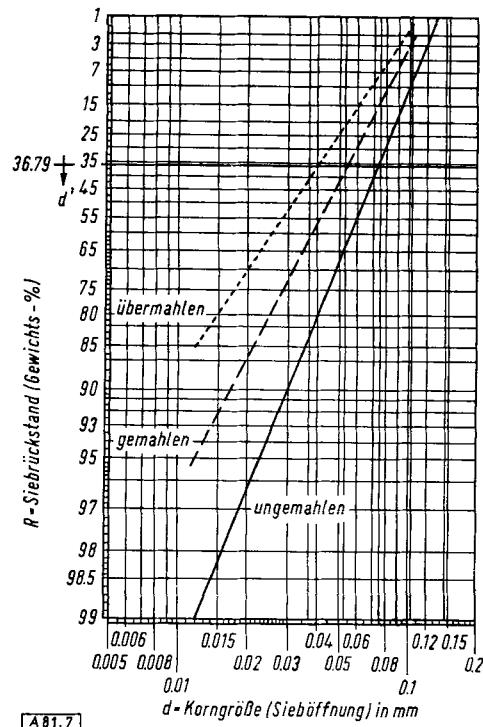


Abb. 7. Körnungslinien (RRS-Geraden)
Material: γ -Tonerde Hersteller B

Tabelle zu Abb. 7	ungemahlen	gemahlen (5068 upm)	übermahlen (5990 upm)
Kennzahl Z	17,5 %	55,0 %	36,0 %
Suspensionswichte	0,751 g·cm ⁻³	0,565 g·cm ⁻³	0,601 g·cm ⁻³
Schüttgewicht lose	0,94 g·cm ⁻³	0,90 g·cm ⁻³	0,86 g·cm ⁻³
Schüttgewicht eingerüttelt	1,09 g·cm ⁻³	1,18 g·cm ⁻³	1,18 g·cm ⁻³
Korngrößenkennwert d'	73 μ	52 μ	40 μ
Gleichmäßigkeitsskoeffizient n	2,55	1,97	1,52
Rückstandssumme R auf 10000			
Maschensieb nach DIN 1171 ...	63,00 %	25,94 %	19,62 %

Tabelle zu Abb. 8	ungemahlen	gemahlen (4400 upm)	übermahlen (5999 upm)
Kennzahl Z	35,5 %	56,0 %	52,0 %
Suspensionswichte	0,616 g·cm ⁻³	0,548 g·cm ⁻³	0,552 g·cm ⁻³
Schüttgewicht lose	0,83 g·cm ⁻³	0,82 g·cm ⁻³	0,82 g·cm ⁻³
Schüttgewicht eingerüttelt	1,08 g·cm ⁻³	1,16 g·cm ⁻³	1,15 g·cm ⁻³
Korngrößenkennwert d'	51 μ	40 μ	28 μ
Gleichmäßigkeitsskoeffizient n	1,58	1,52	1,20
Rückstandssumme R auf 10000			
Maschensieb nach DIN 1171 ...	28,35 %	17,38 %	10,72 %

Abb. 8 (rechts)

Körnungslinien

(RRS-Geraden)

Material:

γ -Tonerde

Hersteller A

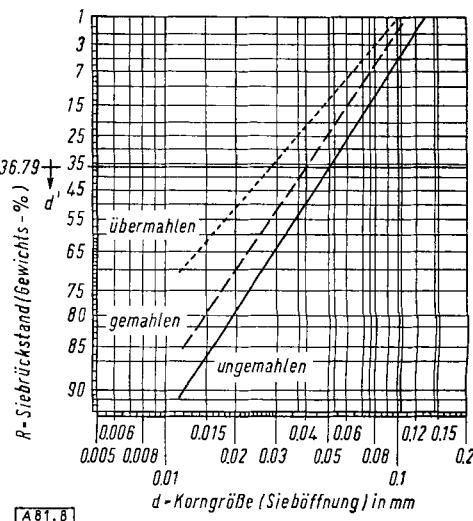


Abb. 8

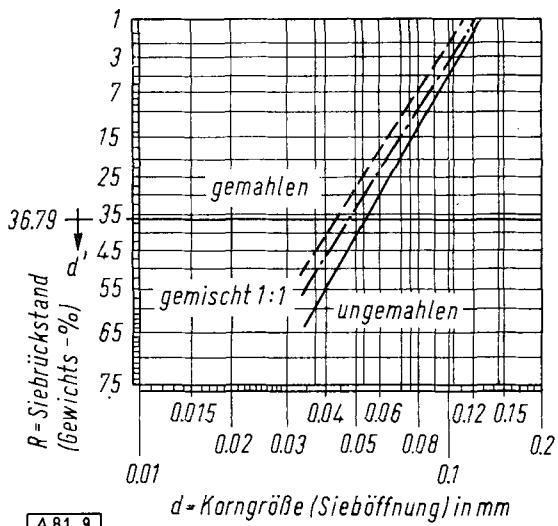


Abb. 9. Körnungslinien (RRS-Geraden)
Material: γ -Tonerde Hersteller A

Tabelle zu Abb. 9	ungemahlen	gemahlen	1:1 gemischt
Kennzahl Z	39,1 %	53,4 %	47,7 %
Suspensionswichte	0,587 g·cm ⁻³	0,556 g·cm ⁻³	0,578 g·cm ⁻³
Schüttgewicht lose	0,80 g·cm ⁻³	0,81 g·cm ⁻³	0,83 g·cm ⁻³
Schüttgewicht eingerüttelt	1,07 g·cm ⁻³	1,17 g·cm ⁻³	1,13 g·cm ⁻³
Korngrößenkennwert d'	52 μ	43 μ	47 μ
Gleichmäßigkeitsskoeffizient n	1,80	1,62	1,65
Rückstandssumme R auf 10000			
Maschensieb nach DIN 1171	25,80 %	18,86 %	22,64 %
Glühverlust	1,09 %	1,34 %	1,23 %

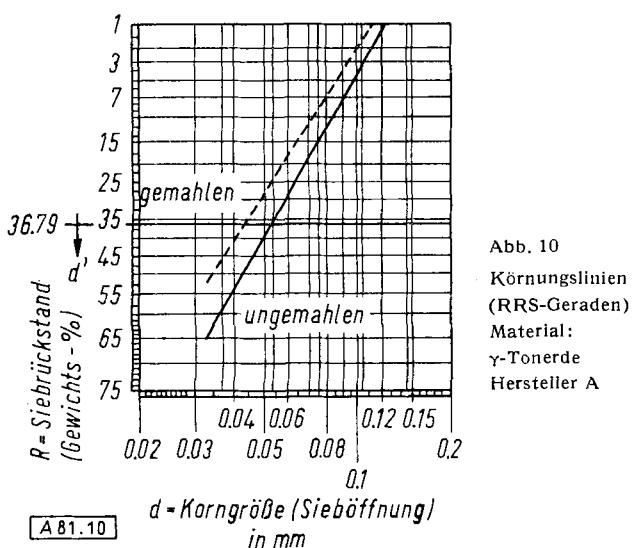


Abb. 10
Körnungslinien
(RRS-Geraden)
Material:
 γ -Tonerde
Hersteller A

Tabelle zu Abb. 10	ungemahlen	gemahlen
Kennzahl Z	35,8 %	42,7 %
Suspensionswichte	0,582 g·cm ⁻³	0,592 g·cm ⁻³
Schüttgewicht lose	0,81 g·cm ⁻³	0,85 g·cm ⁻³
Schüttgewicht eingerüttelt	1,02 g·cm ⁻³	1,17 g·cm ⁻³
Korngrößenkennwert d'	53 μ	43 μ
Gleichmäßigkeitsskoeffizient n	1,82	1,60
Rückstandssumme R auf 10000		
Maschensieb nach DIN 1171 ...	26,24 %	18,94 %
Glühverlust	1,37 %	1,50 %

Die Abb. 6 bis 8 zeigen Beispiele für den Zusammenhang dieser Kennzahl mit den Körnungsanalysen. Die Kornfeinheiten bis herunter zu $37,5 \mu$ sind mit dem Alpine-Luftstrahlsieb bestimmt, der Kornbereich von 60 bis 12μ mit einem Schwerkraftsichter. Die Analysen wurden im Körnungsnetz nach der Gleichung von Rosin, Rammler und Sperling ausgewertet⁵⁾. Die Abb. 6 bis 7 stellen besonders

⁵⁾ H. Pufe, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 1, 97 [1948].

grobe Tonerdepartien zweier verschiedener Hersteller dar, Abb. 8 ein feineres Ausgangsmaterial, das in seiner ursprünglichen Körnung ziemlich genau der gemahlenen Ware in Abb. 6 entspricht. Trotzdem sind die Kennzahlen Z verschieden, d. h. das Verhalten in der Wirbelschicht lässt sich aus der Körnungsanalyse allein nicht vorhersagen. Die Abbildungen zeigen zugleich die Wirkung eines Mahleingriffs, wie er für die Zurichtung der Tonerdecharge erforderlich ist. Die Werte der Kennzahl Z steigen mit zunehmender Feinmahlung der Tonerde, welche zugleich eine Verbreiterung des polydispersen Kornbereichs mit sich bringt, auf mehr als das Doppelte der anfänglichen Zahlen; wird noch feiner gemahlen, so ist das Optimum überschritten und die relative Volumenzunahme geht wieder zurück. Eine solche „übermahlene“ Tonerde kann jedoch wieder leicht auf höhere Zerteilung gebracht werden, wenn man einen entsprechenden Anteil ungemahlenen Gutes zusmischt (vgl. Abb. 9). Solche Mischungen können unter günstigen Umständen sogar noch höhere Volumenzunahmen erreichen, als sich aus dem Mischungsverhältnis und den Kennzahlen Z der Ausgangsmaterialien erwarten ließe. Allerdings muss die Kornverteilung einigermaßen gleichmäßig sein; treten Gleichkornsprünge oder Ausfallkörnungen auf, so wird die Stabilisierung der Wirbelschicht schwieriger.

Die Körnungsanalyse erklärte die unterschiedlichen Volumenzunahmen der gemahlenen Tonerde in Abb. 6 gegenüber der ungemahlenen Ware in Abb. 8 bei gleicher Körnung nicht. Antwort gibt hier die Röntgenstrukturuntersuchung: Beim Kalzинieren werden die Feinanteile bevorzugt in die Korund-Modifikation umgewandelt. Der Korund aber hat andere Oberflächeneigenschaften. Gewinnt man dagegen die Feinanteile durch Zerschlagen der groben γ -Körner, so sind die Oberflächenverhältnisse zwischen Grob- und Feinzeug angeglichen. Abb. 9 und 10 zeigen zwei Tonederen gleicher Herstellung und Ausgangskörnung, die in gleicher Weise vermahlt wurden. Die Körnungsanalysen stimmen praktisch überein, die Kennzahlen Z unterscheiden sich, weil die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte im ersten Fall bei ungefähr 4 %, bei der Tonerde von Abb. 10 jedoch doppelt so hoch lagen. Untersucht man die einzelnen Kornfraktionen getrennt, so zeigt sich im Bereich oberhalb 60μ ein Korundanteil unter 1 %. Erst im feineren Korn, vorzugsweise unter 30μ , findet sich praktisch der gesamte Korund. Dies gilt bei normal kalzinierten γ -Tonederen allgemein. Deshalb verwendet man im technischen Betrieb vorteilhaft etwas gröberkörnige Beschickungen, als es der maximalen Volumenzunahme entspricht, weil das korundärmeren Grobkorn rascher chloriert wird und die Feinanteile dadurch relativ ansteigen. Außerdem wächst der Korund-Gehalt der Tonerde unter den mineralisierenden Reaktionsbedingungen vor allem im Kontakt mit dem schmelzflüssigen Katalysator etwas an, was die Stabilisierung der Wirbelschicht erschwert. Ebensowenig wie die Körnungsanalyse genügt der Röntgenbefund allein zur Charakterisierung einer Tonerde für die Wirbelschicht: Die Tonederen von Abb. 6 und 7 unterscheiden sich in ihren röntgenographischen Daten praktisch nicht, dagegen in den Kennzahlen Z beim ungemahlenen Ausgangsmaterial.

Man kann das zweiphasige System fester und gasförmiger Reaktionsstoffe bzw. das dreiphasige System in Gegenwart der schmelzflüssigen Komponente in einer Wirbelschicht in seinem Mechanismus als ein Schwimm-Sink-Verfahren in gasförmig/fest/flüssiger Phase betrachten, bei dem die Tragfähigkeit für gröbere Feststoffteilchen und Schmelzflußpartikel durch eine heterogene Verdichtung der

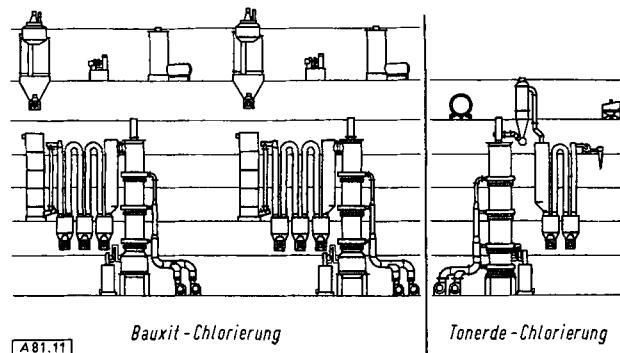
gasförmigen Phase, d. h. Verstaubung variiert werden kann. Im Prinzip ähneln diese Verhältnisse denen bei dem bekannten Schwerflüssigkeitsverfahren, bei dem die scheinbare Dichte der wäßrigen Phase durch Emulgierung spezifisch schwererer Feststoffteilchen, z. B. Ferrosilicium, von 1 auf 3 bis 4 erhöht werden kann. Die heterogene Verdichtung des gasförmigen Mediums beim Wirbelschichtverfahren durch Verstaubung gestattet demgegenüber eine Erhöhung der scheinbaren Dichte dieses Mediums um zwei bis drei Zehnerpotenzen.

Mit der empirischen Kennzahl Z hat man ein komplexes, praktisch sehr brauchbares Maß für diese heterogene Verdichtung der Gasphase durch Verstaubung an der Hand, das alle oben erwähnten Faktoren in einer einzigen Kenngröße unter standardisierten Versuchsbedingungen reproduzierbar erfaßt. Die heterogene Verdichtung einer Wirbelschicht durch dosierte Staubanteile läßt einen befriedigenden Schwimm-Sink-Effekt auf die leichter absinkenden Grobanteile der mit Schmelzfluß beladenen Tonerde naturgemäß nur bei relativ niedrigen Gasgeschwindigkeiten im Wirbelbett, d. h. unterhalb der Inhomogenitätsgrenze erreichen, weil die schwefelbefähigeren Feinanteile bei zu hohen Gasgeschwindigkeiten aus der Schicht herausgetragen werden.

Arbeitsweise und Endprodukt

Die Ofenführung erfordert in erster Linie, daß die Natrium-aluminiumchlorid-Menge richtig bemessen sowie die Wirbelschicht stabil gehalten wird, damit die katalysierende Natrium-aluminiumchlorid-Schmelze der jeweiligen Produktionshöhe, d. h. Gasbelastung und Auftrieb entsprechend, ohne zu sedimentieren über die ganze Ofenlänge gleichmäßig verteilt erhalten bleibt. Das ist um so notwendiger, als der Ofen im technischen Betrieb mit Rücksicht auf eine möglichst vollständige Ausnutzung des Chlor-Kohlenoxydes und eine möglichst geringe Wegführung von Tonerdestaub aus dem Wirbelbett mit so niedriger Gasgeschwindigkeit betrieben werden muß, daß die Inhomogenitätsgrenze, die bei etwa 100 m^3 Gas pro m^2 freiem Ofenquerschnitt und Stunde liegt, nicht überschritten wird. Diese Inhomogenitätsgrenze ist gekennzeichnet durch örtlich gehäufte Gasdurchbrüche in großen Blasen unter Kraterbildung auf der Oberfläche (Abb. 5).

Selten kann eine Tonerde so, wie sie vom Hersteller angeliefert wird, in die Öfen eingefüllt werden. Normalerweise muß sie vorher gemahlen und erforderlichenfalls mit ungemahlener Tonerde derart vermischt werden, daß die Kennzahl Z der Tonerdecharge innerhalb des Bereiches von 40 bis 50 % eingestellt wird. Eine gewisse Erfahrung und laufende analytische, röntgenographische usw. Überwachung der Ofenbeschickungen, -austräge und -abgase sind notwendig. Dann allerdings lassen sich Tonerde und Reaktionsgase vollständig ausnutzen.



Angew. Chem. / 72. Jahrg. 1960 / Nr. 22

Gegenüber dem Bauxitverfahren betragen die Raum-Zeit-Ausbeuten das Doppelte bis Zweieinhalfache, was in der vergleichsweise sehr kompendiösen Apparatur (mit wenig Nebenapparaten) augenfällig wird. Abb. 11 zeigt eine Gegenüberstellung beider Verfahren für gleiche Produktionsmengen.

Das gewonnene Aluminiumchlorid übertrifft an Reinheit selbst das sublimierte Produkt aus der Bauxitchlorierung. Es löst sich klar in Wasser. Seine Hauptverunreinigung ist ein Gehalt von ungefähr 0,02 bis 0,03 % Eisen. Die Anteile der übrigen Fremdelemente liegen meist um mehr als eine Zehnerpotenz niedriger. Selbst das Natrium steigt praktisch nie über 0,01 % an, obwohl beispielsweise aus den Arbeiten von W. Fischer bekannt ist, wie leicht sich im Aluminiumchlorid-Strom beachtliche Kochsalzmengen überführen lassen. Das Aussehen des technischen, wasserfreien Aluminiumchlorids ist schwach gelblich.

Vergleich der Verfahren

Abschließend seien die wichtigsten Gesichtspunkte zu den drei hauptsächlichsten Verfahren zur technischen Gewinnung von wasserfreiem Aluminiumchlorid zusammengestellt.

a) Metallchlorierung: Es läßt sich in einstufiger Reaktion ein reines Aluminiumchlorid herstellen. Zwangsläufige Chlor-Verluste durch Nebenreaktionen treten nicht auf. Metallisches Aluminium als Rohstoff ist jedoch teuer. Die Ansprüche an die Werkstoffe für das Reaktionsgefäß sind hoch; sie müssen dem geschmolzenen Aluminium und dem Chlor-Gas bei hohen Temperaturen standhalten. Außerdem sind große Wärmemengen aus der stark exothermen Reaktion abzuführen. Deshalb sollten die Produktionseinheiten relativ klein bleiben.

b) Bauxitchlorierung: Das Ausgangsmaterial ist billig, jedoch wird neben Chlor ein Reduktionsmittel benötigt. Nebenreaktionen mit den chlorierbaren Fremdbestandteilen des Bauxits bringen unvermeidbare Chlor-Verluste. Die Anforderungen an die Werkstoffe sind geringer, es muß weniger Wärme abgeführt werden, immerhin liegen die Reaktionstemperaturen noch um 900°C . Andererseits ist eine Mindestgröße und gute Isolierung der Produktionseinheiten erforderlich, wenn man ohne Zusatzheizung auskommen will. Der Prozeß liefert das am wenigsten reine Aluminiumchlorid, so daß eine Reinigung als zweite Verfahrensstufe nachgeschaltet werden muß.

c) γ -Tonerdechlorierung in der Wirbelschicht: In einstufigem Verfahren wird Aluminiumchlorid höchster technischer Reinheit gewonnen. Das Aluminium in der Tonerde, an die einige Qualitätsanforderungen gestellt werden, ist zwar teurer als im Bauxit, aber billiger als das Metall. Chlor-verbrauchende Nebenreaktionen treten nicht auf; als Reduktionsmittel dient gasförmiges Kohlenoxyd. Die Reaktionstemperatur liegt niedriger als bei den anderen Verfahren, die Anforderungen an die Werkstoffe sind nicht so hoch. Es können große Produktionseinheiten erstellt werden. Dabei beträgt die Mengenleistung bei gleichem Reaktionsraum das Doppelte bis Zweieinhalfache gegenüber dem Bauxit-Ofen. Die Bedienung ist einfacher.

Man wird also dort, wo nur kleine Aluminiumchlorid-Mengen gebraucht werden, die Metallchlorierung wählen. Sollen große Mengen produziert werden, ist das Wirbelschichtverfahren überall dort vorzuziehen, wo eine leistungsfähige Tonerdeindustrie zur Verfügung steht. Wo diese fehlt, wird das Bauxitverfahren nach wie vor seinen Platz behaupten.

Eingegangen am 31. August 1960 [A 81]