

11. Thermogravimetrische Untersuchung der reduzierenden Chlorierung von Tonerde

von Hans-Peter Müller, Alfons Baiker und Werner Richarz¹⁾

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, CH-8092 Zürich

(23.X.78)

Thermogravimetric analysis of the reducing chlorination of alumina

Summary

The kinetics of the chlorination of dehydrated alumina with (CO/Cl₂) mixtures were studied in the temperature range of 400–900°. The temperature of dehydration of the alumina was shown to be critical for the reaction rates of the subsequent chlorination. Optimal reaction rates could be observed with equimolar (CO/Cl₂) mixtures in the range of 600–700°. At higher temperatures, only a very small increase in reaction rates with increasing temperature could be observed which is thought to be due to the influence of gaseous diffusion gradients in the porous alumina and a progressive decrease in surface area. Granulometric as well as scanning electron microscope studies have shown that with progressing reaction the alumina particles become hollow while retaining their outer shape and size up to a high degree of conversion.

Einführung. – Für die Herstellung von Aluminiumchlorid aus tonerdehaltigen Mineralien (z.B. Bauxit), die in jüngster Zeit im Hinblick auf neuartige Gewinnungsmöglichkeiten von Aluminium auf zunehmendes Interesse stösst, ist im Laufe der Zeit eine Reihe verschiedener Chlorierungsverfahren [1–10] erprobt worden, unter denen die reduzierende Chlorierung mit Chlor und Kohlenmonoxid in den letzten Jahren wieder vermehrt Interesse findet. Obwohl die reduzierende Chlorierung von Tonerde mit Chlor und Kohlenmonoxid Gegenstand mehrerer Patente [6] [11–15] ist, existieren nur wenige grundlegende Arbeiten [2] [16], und im besondern fehlen reaktionskinetische Studien. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb zu einem wesentlichen Teil mit der Untersuchung der Kinetik der Chlorierung von Tonerde.

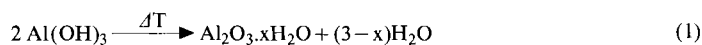
Eigenschaften von Tonerde. – Der Begriff Tonerde umfasst im weiteren Sinne sämtliche Modifikationen des Systems Aluminiumoxid/Wasser, ausgehend z.B. von Hydrargillit (Al(OH)₃) bis zum wasserfreien Korund (Al₂O₃). Die bekannten stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Verbindungen des

¹⁾ Autor, dem Korrespondenz zugestellt werden soll.

Systems Aluminiumoxid/Wasser sind in *Figur 1* zusammengestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Begriff γ -Aluminiumoxid ein Oberbegriff für die verschiedenen nichtstöchiometrischen Abbauprodukte darstellt. Röntgenographisch eindeutig festgelegt sind die stabilen Modifikationen Hydrargillit, Bayerit, Böhmit, Diaspor und Korund. Allen diesen Modifikationen gemeinsam ist der Einbau von Wasser (in Form von Hydroxylgruppen) in das Kristallgerüst.

Werden stark wasserhaltige Tonerden (Aluminiumhydroxide) auf Temperaturen zwischen 250 und 1000° aufgeheizt, so finden unter Wasserabspaltung verschiedene Strukturumwandlungsprozesse statt, und es resultieren die sogenannten Abbauprodukte oder aktiven Tonerden.

Die Kristallinität und Stabilität der Abbauprodukte nimmt in der Reihenfolge $(\chi, \eta) < \gamma < (\beta, \kappa, \delta) < \alpha$ zu. Stöchiometrisch kann der thermische Abbau von Aluminiumhydroxid wie folgt beschrieben werden:



Den qualitativen Verlauf des thermischen Abbaus und die dabei auftretenden Abbauprodukte zeigt *Figur 1*. Sowohl Hydrargillit als auch Bayerit gehen über eine Anzahl von Zwischenstufen mit zunehmender Temperatur in Korund über. Im Gegensatz dazu entsteht beim Erhitzen von Diaspor direkt die Korundmodifikation. Die Temperaturbereiche, in denen die Umwandlungen stattfinden, sind in *Figur 1* angedeutet.

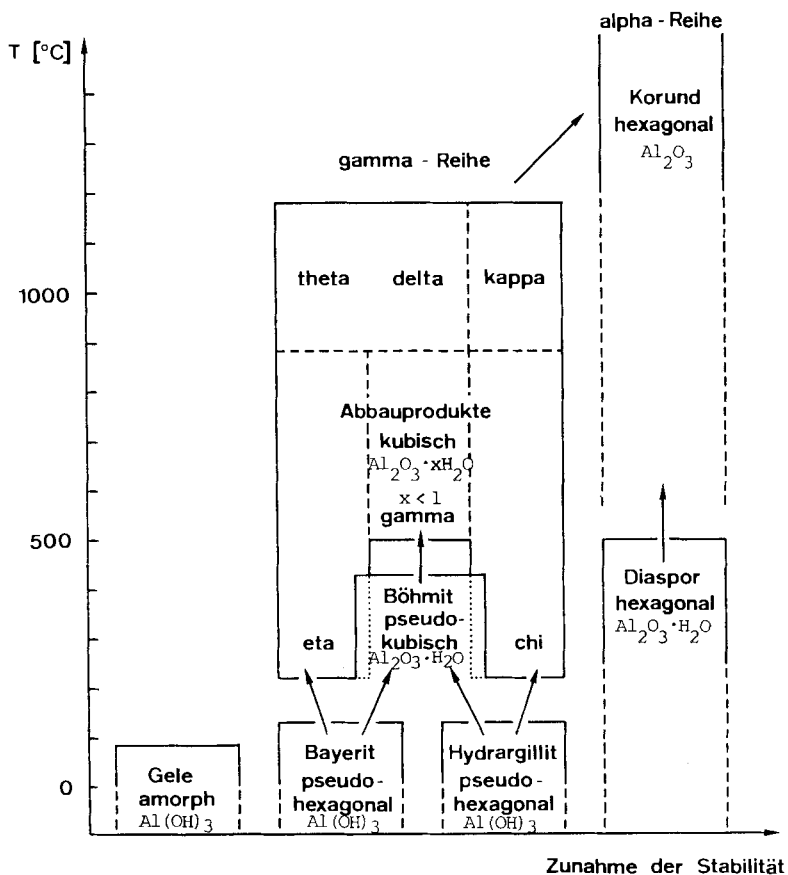
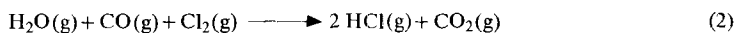


Fig. 1. Thermischer Abbau des Systems Aluminiumoxid/Wasser [19]

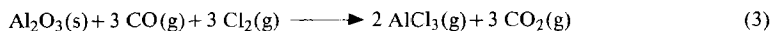
Die Eignung von Tonerde zur Chlorierung hängt von verschiedenen Faktoren ab, insbesondere von ihrer spezifischen Oberfläche, vom Restwassergehalt und der Konzentration von Defektstrukturen im Gitter. Eine für die Chlorierung optimale Tonerde sollte eine möglichst grosse spezifische Oberfläche bei kleinem Restwassergehalt und hoher Konzentration von Gitterdefektstrukturen aufweisen.

Die spezifische Oberfläche und die Konzentration der Defektstrukturen haben entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Chlorierungsreaktion. Ein grosser Restwassergehalt ist vor allem deshalb unangenehm, weil er in industriellen Anlagen zu Korrosionsproblemen führt, infolge der Bildung von Chlorwasserstoffgas:

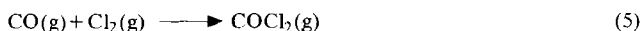
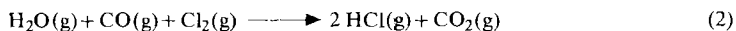


Zudem wird durch die obige Nebenreaktion der Chlor- und Kohlenmonoxid-Ausnützungsgrad herabgesetzt. Der Restwassergehalt und die spezifische Oberfläche der Abbauprodukte sind stark voneinander abhängig, eine Verminderung des Restwassergehaltes verlangt höhere Abbautemperaturen, was zu einer Oberflächenverkleinerung durch Sintereffekte führt. Aus verschiedenen Veröffentlichungen [17–19], welche den thermischen Abbau von Tonerde behandeln, ist zu ersehen, dass dieser vorzugsweise durch möglichst rasches Aufheizen auf Temperaturen zwischen 400 und 800° unter gleichzeitiger vollständiger Entfernung des entstehenden Wasserdampfes durchgeführt wird. Durch diese Abbauart entsteht einerseits unter der hohen Wasserdampfspannung des freigesetzten Wassers ein Gitter mit hoher Defektstrukturenkonzentration, andererseits wird die Rekristallisation verhindert. Die rasche Wasserdampfentfernung sorgt für geringen Böhmit-Anteil, welcher durch sein fehlstellenarmes Gitter nicht viel zur Oberflächenentwicklung beiträgt.

Stöchiometrische und thermodynamische Aspekte der Chlorierung. – Neben der erwünschten Chlorierungsreaktion, welche stark exotherm ist ($\Delta H_{900\text{K}} = 352,0 \text{ kJ/mol}$),



können bei der Tonerdechlorierung folgende Nebenreaktionen auftreten:



Unerwünscht ist vor allem die Reaktion (2), deren Auftreten stark vom Restwassergehalt der thermischen Abbauprodukte abhängig ist und, wie früher erwähnt, den Chlor- und Kohlenmonoxid-Ausnützungsgrad vermindert. Als mögliche, aber

nicht sicher nachgewiesene Reaktion muss die Bildung von Aluminiumoxychlorid in Betracht gezogen werden (s. Gl. (6)).



In *Figur 2* sind die für die obigen Reaktionen berechneten Gleichgewichtskonstanten als Funktion der Temperatur dargestellt. Die graphische Darstellung zeigt unter anderem, dass sich das Dimerisierungsgleichgewicht des Aluminiumchlorids bei höheren Temperaturen auf die Seite der Monomeren verschiebt, und dass die Phosgenbildung nur bei tieferen Temperaturen von Bedeutung sein kann.

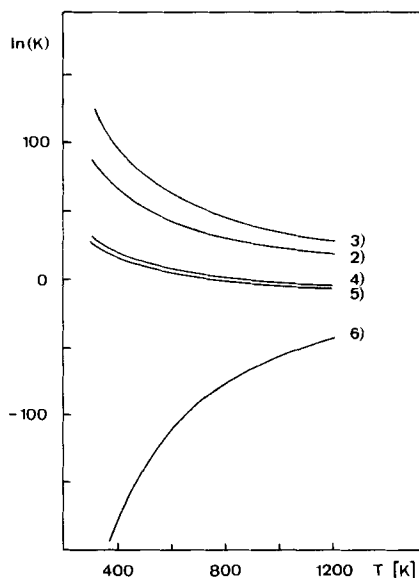


Fig. 2. Reaktionsgleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur

Untersuchung des thermischen Abbaues und der Chlorierung. - Experimentelles. - Sowohl die Abbau- als auch die Chlorierungsversuche wurden auf einer Thermowaage (*Mettler HE 20*) durchgeführt. *Figur 3* zeigt das vollständige Schema der Versuchsanordnung.

Die Abbauversuche wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit der Probe von ca. 150°/Min. und bei einem kontinuierlichen N₂-Strom von 4 · 10⁻³ m³/Std. (*NTP*) durchgeführt. Als Ausgangssubstanz für die Versuche wurde ein nach dem *Bayer*-Verfahren hergestelltes Aluminiumhydroxid verwendet, das als wesentliche Verunreinigung 0,4 Gew.-% Na₂O enthält und eine Dichte von 2,42 g/cm³ aufwies. Die Probemenge betrug bei allen Versuchen 145–150 mg.

Für die Berechnung des Restwassergehaltes der thermisch abgebauten Tonerde diente die Reaktionsgleichung (1) und die entsprechenden thermogravimetrischen Kurven. Die spezifischen Oberflächen der thermisch abgebauten sowie der chlorierten Proben wurden mit der BET-Einpunktmethode (*Ströhlein Areameter*) bestimmt, und für die röntgenographischen Untersuchungen stand eine *Guinier-De-Wolff*-Kamera zur Verfügung.

Die Chlorierungsversuche wurden nach vorgängig durchgeführtem thermischem Abbau durch Abstellen des N₂-Stromes und Überleiten des Reaktionsgasgemisches (CO/Cl₂) (4 · 10⁻³ m³/Std. (*NTP*)) über die Tonerdeprobe gestartet. Das entstandene Aluminiumchlorid sublimierte aus der heissen Reak-

tionszone weg und konnte am Gasauslass aufgefangen werden. Die durch die unterschiedliche Dichte der Gase und den thermischen Auftrieb verursachten Wägefehler sind in speziellen Versuchsreihen ermittelt und in sämtlichen angegebenen Resultaten berücksichtigt worden.

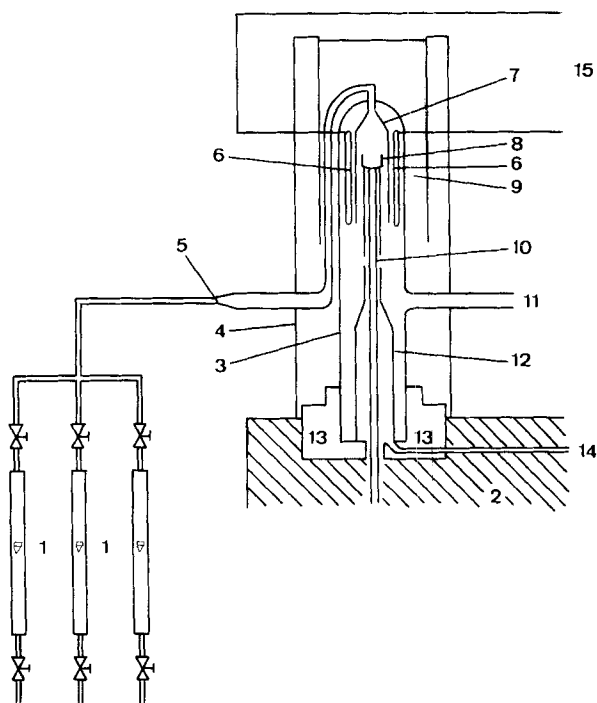


Fig. 3. Apparatschema:

- 1 Gasdosierung (N_2 , CO , Cl_2)
- 2 Thermowaage (Mettler HE 20)
- 3 Quarzofen
- 4 Wärmereflektor
- 5 Reaktionsgaseinlass
- 6 Ofenheizung
- 7 Gasführung im Ofeninnern

- 8 Quarztiegel
- 9 Thermoelement (NiCrNi)
- 10 Tiegelträger mit Thermoelementführung
- 11 Gasauslass
- 12 Quarzhülse
- 13 Wassergekühlte Ofenhalterung
- 14 Inertgaseinlass
- 15 Temperaturregelung

Resultate und Diskussion. – In *Figur 4* sind die beim thermischen Abbau des Aluminiumhydroxides gemessenen Werte der spezifischen Oberfläche und des Restwassergehaltes in Funktion der Abbautemperatur aufgetragen. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch der Restwassergehalt zeigen eine starke Abhängigkeit von der Abbautemperatur. Die spezifische Oberfläche weist bei *ca.* 400° ein Maximum auf und fällt im Bereich 600 – 800° beinahe linear ab. Versuche mit Abbaudauern von 60 und 90 Min. wiesen gegenüber den Versuchen mit einer Abbaudauer von 30 Min. keine grossen Änderungen bezüglich der Werte für die spezifische Oberfläche und des Restwassergehaltes auf. Die durchgeführten röntgendiffraktometrischen Messungen zeigten für die bei 600 , 700 und 800° abgebauten Proben stark

verbreiterte Diffraktionslinien bei d-Werten von 2,36, 2,26 und 1,971 Å, was auf die Bildung von χ -Aluminiumoxid hindeutet. Neben den angegebenen Reflexen wurden bei der 800°-Probe äusserst schwache Reflexe von α -Aluminiumoxid beobachtet.

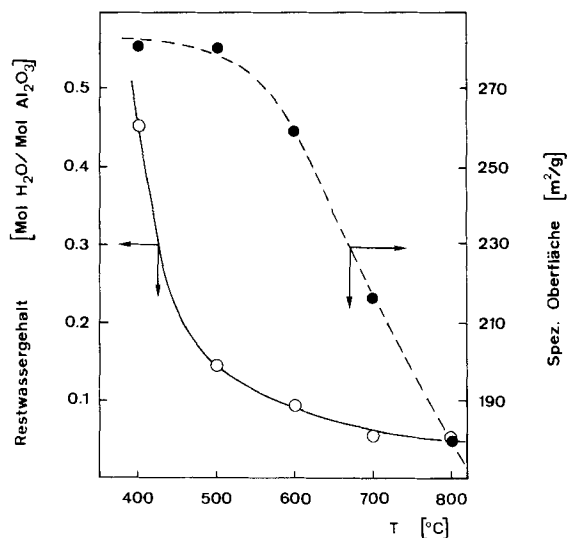


Fig.4. Spezifische Oberfläche und Restwassergehalt in Funktion der Abbautemperatur (Abbauzeit: 30 Min.)

Aufgrund der gemessenen spezifischen Oberflächen und der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen kann angenommen werden, dass der thermische Abbau des verwendeten Aluminiumhydroxides bei Temperaturen von 500–800° über χ - und κ -Aluminiumoxid verläuft (vgl. Fig. 1). Würde der Abbau über Böhmit, γ - und δ -Aluminiumoxid ablaufen, so entstünden bei einer Abbautemperatur von 500° wesentlich kleinere Oberflächen, was entsprechende Versuche mit kristallinem Böhmit bestätigten (spezifische Oberfläche von bei 500° abgebautem Böhmit ~ 150 m²/g). Die in den Versuchen durch thermischen Abbau des Aluminiumhydroxides hergestellten aktiven Tonerden wiesen weitgehend die für die Chlorierung wichtigen Eigenschaften auf, wie grosse spezifische Oberfläche, kleiner Restwassergehalt (bei Abbautemperaturen über 500°), hohe Defektstrukturenkonzentration (χ -Aluminiumoxid) und thermische Stabilität.

Aus den gemessenen thermogravimetrischen Kurven wurde die Geschwindigkeit der Chlorierungsreaktion mit Hilfe von Gleichung (7) unter Berücksichtigung der während der Reaktion beobachteten Änderung der spezifischen Oberfläche berechnet.

$$r_S(t) = \frac{1}{G(t) \cdot S(t)} \cdot \frac{dG}{dt} \quad (7)$$

- $r_S(t)$ Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t [g/m² Min.]
 $G(t)$ Gewicht der Probe zur Zeit t [g]
 $S(t)$ Spezifische Oberfläche zur Zeit t [m²/g]

Figur 5 zeigt die in Abhängigkeit des Partialdruckverhältnisses $p_{\text{CO}}/p_{\text{Cl}_2}$ gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Chlorierung. Die angegebenen Werte für r_s stellen die Mittelwerte aus den bei $t=0$, $t=10$, $t=20$ und $t=30$ Min. bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten dar. Die Mittelwertbildung war sinnvoll, weil die Reaktionsgeschwindigkeit während dieses Reaktionsdauerintervalls annähernd konstant blieb. Die für die Reaktionsgeschwindigkeit angegebenen Kurven zeigen ein eindeutiges Maximum für äquimolare Reaktionsgasgemische, unabhängig von der unterschiedlichen Abbautemperatur der verwendeten Tonerde. Die bei 400° abgebaute Tonerde ist wesentlich aktiver als jene, welche bei 800° abgebaut wurde.

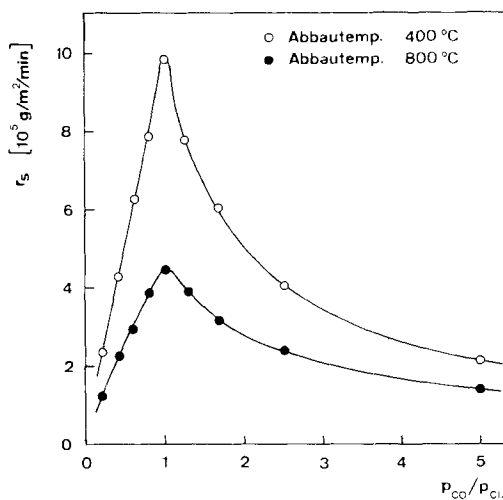


Fig. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruckverhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{Cl}_2}$ bei 400°

Aufgrund der obigen Resultate wurden alle nachfolgend beschriebenen Versuche mit äquimolaren (CO/Cl_2)-Gasgemischen durchgeführt. In Figur 6 sind die während der Chlorierungsversuche gemessenen Umsätze sowie die spezifischen Oberflächen der aktiven Tonerde in Funktion der Reaktionsdauer und der Temperatur dargestellt. Die Umsatzkurven geben einen qualitativen Hinweis auf die starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 400 und 600° . Im Bereich 600 – 800° wird der als Funktion der Reaktionsdauer gemessene Umsatz praktisch unabhängig von der Reaktionstemperatur, was auf folgende Ursachen zurückgeführt werden könnte:

- Zunehmende Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsvorgänge
- Kompensation der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit durch abnehmende Oberfläche der Tonerde.

Treadwell [2] und Landsberg [20] führten die fehlende Temperaturabhängigkeit der Reaktion im Bereich 600 – 800° auf die Dissoziation des, gemäss Gl. (5) aus Cl_2 und CO gebildeten, für die Chlorierung aktiveren COCl_2 zurück. Vergleichende Versuche im Temperaturbereich um 600° mit COCl_2 bzw. äquimolaren (CO/Cl_2)-

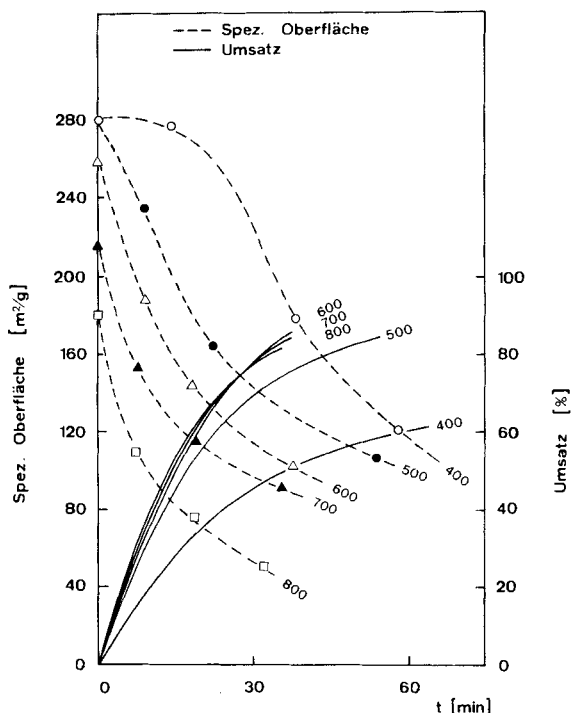


Fig. 6. Chlorierung von Tonerde bei 400 bis 800°

Gemischen haben jedoch gezeigt, dass die Chlorierungsgeschwindigkeiten mit diesen Gasen stark verschieden sind [16]; zudem ist die Gleichgewichtskonzentration von COCl_2 in äquimolaren (CO/Cl_2) -Gemischen ab 600° gering ($< 5\%$). Die Temperaturunabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich 600–800° scheint deshalb eher auf der Zunahme des Einflusses der reaktionsgeschwindigkeitslimitierenden Diffusionsvorgänge und der relativ starken Abnahme der Oberfläche zu beruhen. Versuche von *Milne* [16] mit unterschiedlichen Tonerdekorngrößen bestätigen die obige Feststellung weitgehend.

Tabelle. Vergleich der Partikelgrößen von partiell chlorierter Tonerde

Chlorierungstemperatur (°)	Umsetzungsgrad (%)	Mittlerer Partikeldurchmesser (μm)
400	0	104
	65,6	99
600	0	99
	85,8	89
800	0	104
	79,7	90

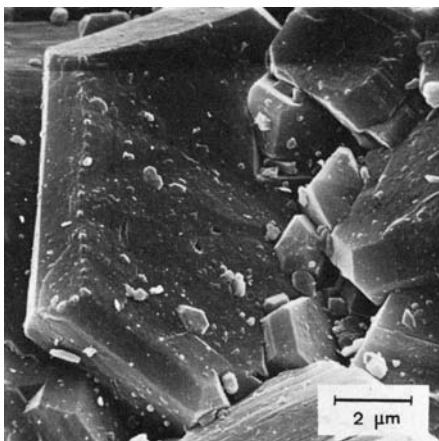


Fig. 7. Thermisch abgebaute Tonerde

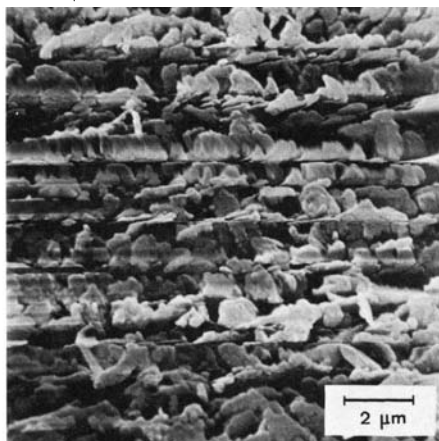


Fig. 8. Zu 70% chlorierte Tonerde

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von nicht chlorierter (Fig. 7) und partiell chlorierter (Fig. 8) Tonerde weisen auf eine starke Oberflächenstrukturumwandlung während der Chlorierung hin. Die vormals glatten Kristallflächen verändern sich während der Chlorierung zu schuppenartig strukturierten Flächen mit dazwischenliegenden Hohlräumen. Hingegen bleibt die ursprüngliche Grösse und Form der Tonerdekörner bis zu hohen Umsetzungsgraden annähernd konstant, was die in der *Tabelle* zusammengefassten mikroskopisch durchgeführten Partikelgrössen-Messungen bestätigen.

Sämtliche in der *Arrhenius*-Darstellung (Fig. 9) aufgeführten Reaktionsgeschwindigkeiten sind aus den Umsatzkurven (Fig. 6) bei einem Umsatz von

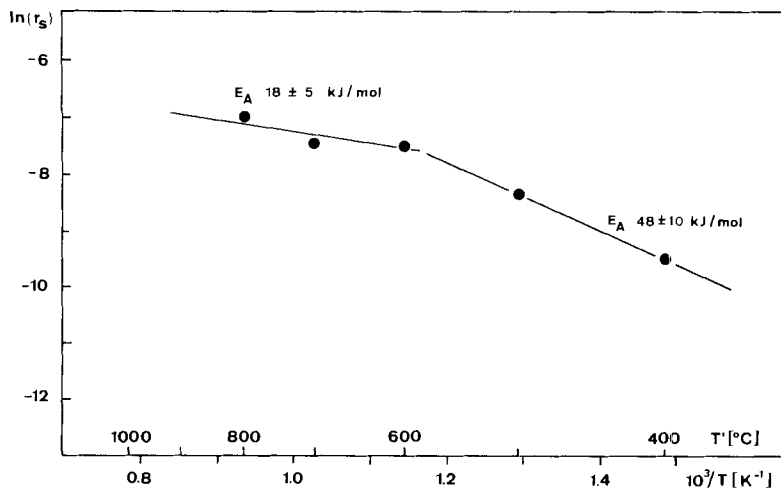


Fig. 9. Arrhenius-Darstellung der Chlorierung im Bereich 400–800°

1 Gew.-%/Min., bezogen auf die Anfangsmenge, berechnet worden (vernachlässigbarer Einfluss der Diffusionswege im System Probenhalter/Probe). Aus der *Arrhenius*-Darstellung geht hervor, dass zwischen zwei Reaktionstemperaturbereichen mit verschiedener Aktivierungsenergie unterschieden werden muss. Unter 550° beträgt die Aktivierungsenergie 48 ± 10 kJ/mol, während über 550° 18 ± 5 kJ/mol ermittelt wurden. Die Grössenordnungen der Aktivierungsenergien weisen auf einen stofftransportkontrollierten Schritt bei Temperaturen höher als 550° hin, während bei tieferen Temperaturen ein Teilschritt der chemischen Reaktion, vermutlich die Desorption des AlCl_3 , die globale Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Vermutung, dass die Desorption von AlCl_3 im tieferen Temperaturbereich der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist, wird durch die bei Reaktionsbeginn beobachtete Induktionsperiode erhärtet. Die Chemisorption von Cl_2 verlief im ganzen Temperaturbereich relativ schnell, ebenso jene von (CO/Cl_2) -Gemischen, während die Chemisorption von reinem CO nicht beobachtet werden konnte. In einer früheren Veröffentlichung [16] wird darauf hingewiesen, dass CO nur bei vorgängiger Chemisorption von Cl_2 chemisorbiert wird, was die gemachten Beobachtungen weitgehend bestätigen.

Wir danken der *Eidgenössischen Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] V. Spitzin & O. M. Gwosdewa, Z. anorg. allg. Chem. 196, 289 (1931).
- [2] W. D. Treadwell & L. Terebesi, Helv. 15, 1353 (1932).
- [3] J. Hille & W. Dürrwächter, Angew. Chem. 72, 850 (1960).
- [4] A. S. Russel, N. Jarret & M. J. Bruno, D. B. Pat. 2244041 (1973).
- [5] F. Pat. 645335 (1928).
- [6] J. Brode & C. Wurster, D. R. Pat. 502884 (1930).
- [7] Brit. Pat. 807884 (1955).
- [8] S. Schreiner, D. B. Pat. 1229056 (1966).
- [9] B. Calcagno & L. Piccolo, D. B. Pat. 2029103 (1971).
- [10] E. Nemezc, A. V. Ujhidy & O. Borlai, D. B. Pat. 2444146 (1975).
- [11] J. Brode & C. Wurster, D. R. Pat. 525560 (1931).
- [12] J. Hille, D. B. Pat. 852986 (1952).
- [13] Brit. Pat. 718773 (1953).
- [14] A. Johannsen, W. Pfannmüller & W. Klingler, D. B. Pat. 948972 (1956).
- [15] R. D. Holliday & D. J. Milne, D. B. Pat. 2516735 (1975).
- [16] D. J. Milne, Proc. Austr. Inst. Min. Met. 260, 23 (1976).
- [17] P. Pollak, Diss. ETH Nr. 3246 (1962).
- [18] B. C. Lippens, 'Structure and Texture of Aluminas', Verlag Waltman, Delft.
- [19] J. H. de Boer, Angew. Chem. 70, 385 (1958).
- [20] A. Landsberg, Metall. Trans. 6B, 207 (1975).