



Doctoral Thesis

## Reduzierende Chlorierung von Aktivtonerde

**Author(s):**

Geisser, Heinz

**Publication Date:**

1979

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000170420> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss ETH 6428

REDUZIERENDE CHLORIERUNG VON AKTIVTONERDE

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften

der

E I D G E N O E S S I S C H E N   T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E   Z U E R I C H

vorgelegt von

H E I N Z   G E I S S E R

Dipl. Chem. Ing. ETH

geboren am 27. Juni 1953

von Altstätten SG

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Richarz, Referent

Prof. Dr. W. Schneider, Korreferent

1979

### Abstract

The kinetics of the chlorination of activated, porous alumina with  $C/Cl_2$ ,  $CO/Cl_2$  and  $COCl_2$  was investigated in the temperature range 400-1000°C. The rate of the alumina conversion was determined on a thermal balance. The following three methods were used to produce an intimate mixing of alumina and carbon:

- thermo-catalytic cracking of gaseous hydrocarbons ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ) on the alumina surface.
- carbonizing of alumina/glucose-mixtures
- mechanical mixing of soot and alumina

The highest chlorination rate was observed with alumina, previously coated with carbon by the cracking method. The measured activation energies for this reaction were estimated to 200 kJ/mol below 700°C and 120 kJ/mol above 700°C. The chlorination of the other carbon/alumina-mixtures turned out to be fast initially, but slow remarkably down at less than 50% alumina conversion.

Below 700°C the chlorination rate with phosgene is markedly higher than with the other reactants. For this case the activation energies change at 550°C from 110 kJ/mol at lower to 30 kJ/mol at higher temperature. The activation energies, estimated with  $CO/Cl_2$ -mixtures show the same trend with temperature and are of almost similar magnitude.

The comparison of the chlorination rate carried out with  $CO/Cl_2$  mixtures above 550°C with the desorption rate of alumina chloride from alumina indicates that the product desorption may be rate limiting in this temperature region. Some observations of the present work support the idea that the oxidation of the reducing agents carbon and carbon monoxide with molecular or atomic oxygen may have some significance in the reductive chlorination of alumina.

## I. ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von aluminiumoxidhaltigen Mineralien zu Aluminiumchlorid mit nachfolgender Elektrolyse dieses Chlorides zu Aluminium und Chlor gewinnt als Alternativverfahren zum Bayer-Hall-Prozess zunehmend an Bedeutung. Bei dieser Arbeit wurde ein Teilschritt davon, die reduzierende Chlorierung von reinem Aluminiumoxid mit Chlor/Kohlenstoff, mit Chlor/Kohlenmonoxid und mit Phosgen untersucht.

Kohlenstoff als Reduktionsmittel bedingt eine sehr intensive Durchmischung der Aktivtonerde mit dem Kohlenstoff, sofern vollständige Umsätze erreicht werden sollen. Eine äusserst homogene Durchmischung konnte durch pyrolytisches Cracken von  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen in der Wirbelschicht bei  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Aktivtonerde realisiert werden. Mit dieser Methode wird die Aktivtonerde bis zu 25 Gew.% Kohlenstoff im Gemisch im gesamten Porenbereich beschichtet.

Die Kinetik der Chlorierungsreaktionen von Aktivtonerde mit Chlor/Kohlenstoff, Chlor/Kohlenmonoxid und mit Phosgen wurde in der Thermowaage im Temperaturbereich  $400\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessen. Die kürzesten Chlorierungszeiten wurden unter  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Phosgen, bei höheren Temperaturen mit der kohlenstoffbeschichteten Aktivtonerde erzielt. Im Gegensatz zur Chlorierung mit Kohlenstoff und Chlor ist die Geschwindigkeit der andern beiden Reaktionen über  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  limitiert durch die Desorption des Reaktionsproduktes. Die vergleichsweise kleine Aktivierungsenergie der Desorption von  $30\text{ kJ/mol}$  lässt keine starke Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur zu.

Der Vergleich der verschiedenen gemessenen Aktivierungsenergien mit denjenigen der Oxidation von Kohlenstoff und Kohlenmonoxid mit Sauerstoff, sowie Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens

der gasförmigen Stoffe auf den festen Edukten führen zu folgender Hypothese des Reaktionsverlaufes:

Im ersten Schritt wird Chlor auf Aluminiumoxid adsorbiert und zu Aluminiumchlorid und Sauerstoff umgesetzt. Die Weiterreaktion des Sauerstoffs mit den Reduktionsmitteln Kohlenstoff und Kohlenmonoxid steht dann in Konkurrenz mit der Rückreaktion zu Aluminiumoxid und Chlor.

Untersuchungen über den Einfluss von Natriumchlorid auf die Chlorierungsgeschwindigkeiten haben gezeigt, dass dieses bei der Chlorierung als Natriumaluminiumchlorid verflüchtigt wird, jedoch nur bei der  $C/Cl_2$ -Chlorierung beschleunigend wirkt. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ist eher auf Änderungen der Konzentrationsverhältnisse am Reaktionsort als auf eine katalytische Wirkung des Natriumaluminiumchlorides zurückzuführen.

Die hier erzielten Ergebnisse stimmen mit andern Arbeiten nur in wenigen Punkten überein, da einerseits die Struktur der Aktivtonerde und die Art der Kohlenstoffbeschichtung und andererseits Stoff- und Wärmetransporteffekte die kinetischen Messungen beeinflussen.

## II. EINLEITUNG

### 1. Traditionelle Verfahren zur Herstellung von Aluminium

Aluminium ist das dritthäufigste Element der Erdkruste. Dennoch entspricht die Aluminiumproduktion noch heute lediglich etwa dem zwölften Teil der Stahlproduktion, obwohl das leichte und äusserst korrosionsbeständige Aluminium den Werkstoff Stahl vielerorts ersetzen könnte. Der Hauptgrund für die vergleichsweise langsame Entwicklung des Aluminiummarktes ist das energie-