

Diss. ETH Nr. 6638

Abhandlung

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Technischen Wissenschaften
der

Eidgenössischen Technischen
Hochschule Zürich

Kinetische Untersuchungen an Metallchlorid- Graphit- Einlagerungsverbindungen

vorgelegt von

Erich Werner Habegger

Dipl. Chem. Ing. ETH

geboren am 13. August 1950

von Trub (BE)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Richarz, Referent

Prof. Dr. N. Ibl, Korreferent

I. Z U S A M M E N F A S S U N G

In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Einlagerungsreaktion von Aluminiumchlorid und Chlor in Graphit im Temperaturintervall 500 K bis 660 K untersucht. Es gelangten natürliche und synthetische Graphite zur Anwendung, welche mittels Röntgendiffraktometrie und Stickstoff-Adsorption charakterisiert wurden. Die Einlagerungsgeschwindigkeit war im wesentlichen von den folgenden Parametern abhängig: Aluminiumchlorid- und Chlor-Partialdruck, Graphitisierungsgrad und Oberfläche des Graphites sowie Anteil der "Polar edges" an der Oberfläche des Graphites.

Bei der Einlagerung von Aluminiumchlorid in Graphit konnte das Chlor durch Brom substituiert werden, was eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hatte.

Im Reaktionssystem Aluminiumchlorid-Eisen(III)chlorid-Graphit kommt dem Eisen(III)chlorid wahrscheinlich die Rolle eines Elektronenakzeptors zu. Die Einlagerung der beiden Metallchloride erfolgt nicht in konstanten stöchiometrischen Proportionen; röntgenologische Untersuchungen an AlCl_3 - FeCl_3 -Graphit-Einlagerungsverbindungen wiesen darauf hin, dass möglicherweise mehrere Reaktionen simultan ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion Aluminiumchlorid-Eisen(III)chlorid-Graphit liess sich mit dem Partialdruck der Spezies AlFeCl_6 korrelieren. Bei Temperaturen unterhalb von 540 K konnte eine bevorzugte Einlagerung von Eisen(III)chlorid beobachtet werden.

Auslagerungsversuche, d.h. Desorption der eingelagerten Metallchloride durch Erhitzen der Graphit-Einlagerungsverbindungen im Inertgasstrom (Temperatur ≤ 900 K), haben gezeigt, dass eine vollständige Entfernung der eingelagerten Spezies nicht möglich war.

Die Leistungsfähigkeit der Graphit-Einlagerungsreaktion als Verfahren zur Abtrennung von Eisen(III)chlorid aus AlCl_3 - FeCl_3 -Gemischen konnte durch entsprechende Versuche in einem Graphit-Festbett bestätigt werden.

Die Charakterisierung der Einlagerungsverbindungen erfolgte mittels chemischer Analyse, Röntgendiffraktometrie und Differential-Thermoanalyse. Die Molwärme der Graphit-Einlagerungsverbindungen wurde zwischen 120 K und 320 K gemessen. Die Debye-temperaturen der Graphit-Einlagerungsverbindungen konnten durch eine Approximation abgeschätzt werden. An den AlCl_3 - sowie an den FeCl_3 -Graphit-Einlagerungsverbindungen 1. Stufe wurden thermische Umwandlungen festgestellt.

S U M M A R Y

In the present work the kinetics of the intercalation of aluminum chloride in graphite in the presence of chlorine was investigated in the range 500 K to 660 K. The synthetic and natural graphites employed were characterized by X-ray diffraction and nitrogen adsorption. Initial rates of the intercalation were found to depend mainly on the partial pressures of aluminum chloride and chlorine, degree of graphitization, surface and concentration of the polar edges on the graphite.

When chlorine was substituted by bromine an increase of the intercalation rate of aluminum chloride was observed.

With the intercalation of aluminum chloride and ferric chloride in graphite the ferric chloride acts most likely as an electron acceptor. This intercalation does, however, not occur in constant stoichiometric proportions; X-ray diffraction on $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ -graphite compounds showed, that probably several simultaneous reactions take place. The reaction rate of $\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$ -graphite intercalation was correlated with the partial pressure of AlFeCl_6 . At temperatures lower than about 540 K intercalation of ferric chloride prevailed.

A complete desorption of the intercalated metal chlorides in an inert gas stream was not possible at temperatures lower than 900 K.

The efficiency of the graphite intercalation reaction as a process to separate ferric chloride from a $\text{FeCl}_3\text{-AlCl}_3$ mixture could be confirmed by experiments in a packed bed of graphite granules.

The intercalation compounds were characterized by chemical analysis, X-ray diffracton and differential scanning calorimetry (DSC). The heat capacity of the metal chloride - graphite compounds was measured in the temperature range 120 K to 320 K.

Debye temperatures of the intercalation compounds were estimated by approximative calculations. The DSC studies showed a thermal transformation of the aluminum chloride and ferric chloride stage 1 intercalation compounds.