

# **Selektive Chlorierung von Aluminiumoxid in Kaolinit**

Abhandlung  
zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der

Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von

**Bernhard Grob**

Dipl. Chem.-Ing. ETH  
geboren am 27. Juli 1956  
von Mogelsberg (SG)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Richarz, Referent  
Prof. Dr. G. Bayer, Korreferent

## SUMMARY

During the past two decades, a number of processes have been devised in order to replace the classical Bayer-Hall/Hérault aluminium manufacturing process.

In the present work, a part of the so-called 'aluminum-chloride-route' was studied. Aluminum chloride should be recovered from kaolinitic clay by selective chlorination with chlorine and carbon monoxide.

As this kaolinite transforms to a very unreactive phase (metakaolinite) at temperatures above 820 K, the direct conversion turned out to be impossible.

A feasible way in order to get a highly active form for the subsequent chlorination was the sulfating treatment of the alumina content in the raw material. This was realized with two different methods.

The heating of a dry mixture of kaolinite and ammonium sulfate at temperatures of 630 - 680 K leads to the formation of ammonium aluminum sulfate. Thermoanalytical investigations (TG, DTA) and in situ X-ray photography (Guinier-Lenné-camera) were carried out in order to identify the corresponding intermediate products.

Using a quantitative X-ray diffraction method, the composition of the samples was determined dependent on reaction time and temperature. At 680 K, 100 % conversion of the alumina content was reached within 6 h.

In an alternative procedure, kaolinite was treated with gaseous sulfur trioxide in an autoclave in order to get aluminum sulfate in one step. The optimum reaction conditions were found at 670 K and 90 bar (100 % conversion in 15 min).

The advantage of the proposed sulfating methods is the fact that all of the formed side products are volatile and can very easily be removed from the reaction system. The thermal decomposition of the intermediate products (ammonium aluminum sulfate and aluminum sulfate) at about 1000 K results in the formation of an amorphous mixture of alumina and silica with a high specific surface area ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

The subsequent chlorination measurements were carried out in a thermobalance system. Between 770 and 1270 K, 3 kinetic regimes could be distinguished.

At temperatures below 1000 K, both the selectivity and the yield of the reaction to aluminium chloride were very high. In the range of 870 - 1000 K, the rate was determined by the desorption of this product. The kinetic parameters were in agreement with the data found in the literature on the chlorination of pure  $\gamma$ -alumina.

Above 1000 K, the formation of silicon tetrachloride and its desorption behaviour lead to a decrease in the reaction rate. According to adsorption measurements, the reactive alumina surface is completely poisoned even at very low partial pressures of the chloride.

At temperatures of about 1270 K, complete conversion of the alumina content in the mixture is prevented by partial mullitisation.

## I. ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe der letzten Jahre wurde eine Reihe von Verfahren vorgeschlagen, die den klassischen Bayer-Hall/Hérault-Prozess zur Gewinnung von metallischem Aluminium ablösen sollen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Teilschritt der sog. Aluminiumchlorid-Route an einem nichtbauxitischen Rohstoff studiert. Durch reduzierende Chlorierung mit Chlor und Kohlenmonoxid sollte aus Kaolin (Hauptanteil: Kaolinit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) selektiv Aluminiumchlorid gewonnen werden.

Erste Versuche ergaben, dass die Reaktivität von kalziniertem Kaolin bei Temperaturen zwischen 770 und 1270 K so gering ist, dass eine direkte Chlorierung unmöglich wird.

Als geeignete Methode zur Herstellung einer hochaktiven, chlorierbaren Form erwies sich die Sulfatisierung des Aluminiumoxid-Anteils im Ton. Dieses Ziel wurde auf zwei verschiedenen Wegen erreicht.

Bei der thermischen Umsetzung von Kaolin mit Ammoniumsulfat bzw. -bisulfat im Festbett bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 630 - 680 K wird als stabiles Zwischenprodukt Ammoniumaluminiumsulfat erhalten, aus dem bei rund 1000 K über Aluminiumsulfat amorphes Aluminiumoxid freigesetzt wird. Mit Hilfe von thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungsmethoden konnten die auftretenden Phasen identifiziert werden. Durch Anwendung einer quantitativen Analyseverfahren (Röntgendiffraktometrie) wurde die Zusammensetzung der Proben in Funktion von Temperatur und Reaktionszeit bestimmt. Kaolin wird bereits mit stöchiometrischen Mengen Ammoniumsulfat bei 680 K innert 6 Stunden vollständig umgesetzt.

Im zweiten untersuchten Verfahren wurde der Ton im Autoklaven mit gasförmigem Schwefeltrioxid direkt zu

Aluminiumsulfat aufgeschlossen. Bei rund 670 K und einem Druck von 90 bar läuft die Reaktion in 15 Minuten vollständig ab.

Beide Prozesse haben gegenüber herkömmlichen Aufschlussmethoden den Vorteil, dass sämtliche Nebenprodukte vor der Chlorierung zersetzt und mit der Gasphase aus dem Reaktionssystem entfernt werden können, so dass als Eduktmaterial für die Chlorierung im Wesentlichen ein Gemisch aus amorphem Aluminiumoxid und Siliziumoxid mit einer grossen inneren Oberfläche (rund  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) vorliegt.

Die anschliessenden Chlorierungsmessungen wurden in einem Thermowaage-System durchgeführt. Es zeigte sich, dass bis Temperaturen von rund 1000 K Aluminiumoxid mit hoher Selektivität und Ausbeute umgesetzt werden kann. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird dabei ab ca. 870 K durch die Desorption des Produkts Aluminiumchlorid limitiert. Die kinetischen Daten stehen im Einklang mit Literaturangaben über die Chlorierung von reinem Aluminiumoxid.

Bei Temperaturen über 1000 K nimmt auch Siliziumoxid an der Reaktion teil. Adsorptionsmessungen haben gezeigt, dass dabei gebildetes Siliziumtetrachlorid schon bei sehr kleinen Partialdrucken die reaktive Oberfläche von Aluminiumoxid vergiftet. Damit kann der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit bei 1070 K erklärt werden.

Bei 1270 K wird ein vollständiger Umsatz des Aluminiumoxids durch teilweise Mullitbildung verhindert.

Die Durchführung der Reaktion bei einer Temperatur von rund 870 K scheint in bezug auf Reaktivität, Selektivität und Ausbeute optimale Resultate zu bringen.