



Wirtschaftspatent

Erteilt gem. §§ 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **207 536**

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 01 F 7/56

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 F/ 2393 707

(22) 28.04.82

(44) 07.03.84

- (71) VEB MANSFELD KOMBINAT W. PIECK, FORSCH. INST. F. NE-METALLE; DD;  
(72) BRAND, PAUL, PROF. DR. SC. NAT. DIPL.-MINERAL.; SELTMANN, UDO, DIPL.-CHEM.;  
BOHMHAMMEL, KLAUS, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;  
(73) siehe (72)  
(74) DR. H. CREUTZ VEB MANSFELD KOMB. W. PIECK, FI F. NE-MET. 9200 FREIBERG  
LESSINGSTRASSE 41

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BASISCHEN ALUMINIUMCHLORIDEN

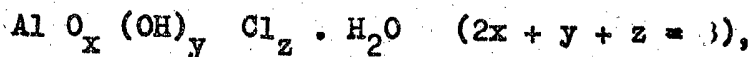
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallisierten, basischen Aluminiumchloriden der allgemeinen Formel  $Al O_x (OH)_y Cl_z \cdot n H_2O$ . Ziel der Erfindung ist ein energetisch günstiges und apparativ einfaches Verfahren zur Herstellung von basischen Aluminiumchloriden. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von basischen Aluminiumchloriden bereitzustellen, das ohne den bisher erforderlichen Umweg über eine basische Aluminiumchloridlösung zu kristallisierten, phasenmäßig definierten basischen Aluminiumchloriden führt. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem das Mengenverhältnis der Einsatzstoffe, Chlorwasserstoff und Wasser und/oder Aluminiumchloridlösung, aktive Tonerden oder Tonerdehydrate, so bemessen wird, daß in einer Feststoffreaktion unter Ausschluß des Entstehens einer basischen Aluminiumchloridlösung auf direktem Wege feste basische Aluminiumchloride gebildet werden, die kristallin und phasenmäßig definiert sind.

239370 7

Verfahren zur Herstellung von basischen Aluminiumchloriden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallisierten, basischen Aluminiumchloriden der allgemeinen Formel



wobei x Werte von 0 bis 1, vorzugsweise 0 bis 0,3, y von 0,9 - 2,5, vorzugsweise 2 bis 2,7 und z von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, annimmt. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Herstellung wasserunlöslicher Aluminiumchloride höherer Basizität.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Basische Aluminiumchloride werden in großen Mengen für die Einsatzgebiete insbesondere der kosmetischen Industrie, der Katalysatorbereitung und der Abwasserbehandlung hergestellt. Es ist bekannt, daß dazu von

Aluminiumtrihydroxiden, -oxidhydroxiden und aktiven Tonerden bzw. Tonerdegelen ausgegangen werden kann, die mit Aluminiumchloridlösung oder konzentrierter Salzsäure in geeigneter Menge und Konzentration und höheren Temperaturen unter Bildung basischer Aluminiumchloridlösungen reagieren, aus denen feste basische Salze abgeschieden werden können (Breuil, H.: Ann. Chim. 10 (1965) 467 - 93; OS 2 310 014).

Verfahren bzw. Verfahrensvorschläge wenden zur Herstellung der festen Endprodukte ein Eindampfen oder Sprühtrocknung der basischen Lösung an (OS 2 309 610) oder es wird, besonders bei chloridreichen Produkten, das Salz zunächst mit einem Fällungsmittel, z. B. Aceton, ausgefällt und danach bei niedrigen Temperaturen getrocknet, um Hydrolysevorgänge einzuschränken (OS 2 408 751). Andere Vorschläge beinhalten die Abscheidung der basischen Salze durch Abkühlen der Lösung nach Zugabe von Wasser bzw. Einengen im Vakuum (OS 2 907 671). Es wird auch die Möglichkeit der Vergrößerung der Basizität der Lösung durch Elektrolyse beschrieben (OS 2 310 073).

Allen Verfahren gemeinsam ist demnach die energetisch und apparativ aufwendige Gewinnung der festen Produkte aus den Lösungen, wobei zwar bestimmte Zusammensetzungen angestrebt und erhalten werden, jedoch über Homogenität und phasenmäßigen Aufbau der hergestellten Feststoffe keine Aussagen gemacht werden oder gemacht werden können.

Ziel der Erfindung

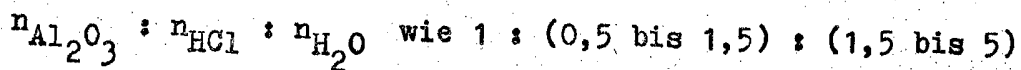
Ziel der Erfindung ist ein energetisch günstiges und apparativ einfaches Verfahren zur Herstellung von basischen Aluminiumchloriden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von basischen Aluminiumchloriden bereitzustellen, das ohne den bisher erforderlichen Umweg über eine basische Aluminiumchloridlösung zu kristallisierten, phasenmäßig definierten basischen Aluminiumchloriden führt.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, indem das Mengenverhältnis der Einsatzstoffe, Chlorwasserstoff und Wasser und/oder Aluminiumchloridlösung, aktive Tonerden oder Tonerdehydrate, so bemessen wird, daß in einer Feststoffreaktion unter Ausschluß des Entstehens einer basischen Aluminiumchloridlösung auf direktem Wege feste basische Aluminiumchloride gebildet werden, die kristallin und phasenmäßig definiert sind.

Die Reaktionstemperatur wird zwischen 80 °C und 200 °C gewählt, der Reaktionsdruck zwischen 0,1 und 1,5 MPa. Es hat sich als besonders günstig erwiesen, ein Molverhältnis von



im Ausgangsgemenge einzustellen.

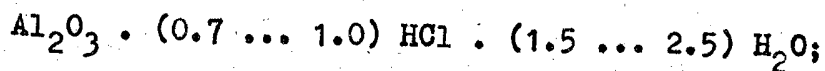
Die Reaktionsgemenge sind in der Regel breiartige Dispersionen, die durch Verrühren des Tonerdehydrats bzw. der Tonerde mit dem Chloridträger (konzentrierte Salzsäure bzw. Aluminiumchloridlösung) hergestellt werden. Die Menge des damit eingebrachten Wassers wird so bemessen, daß es vollständig als OH- und Kristallwasser gebunden wird, um keine Restlösungen zu erhalten.

Die Umsetzung bis zur Siedetemperatur der Salzsäure bzw. der Aluminiumchloridlösung wird in Reaktoren aus Rasothermglas oder emailliertem bzw. säurefestem Stahl mit Rücklaufkühlung, durch welche nicht umgesetzte flüssige Phase in den Reaktor zurückgeführt wird, durchgeführt. Die Reaktion ist nach 20 bis 50 Stunden vollständig abgelaufen. Das Produkt ist eine krümelige Masse, die leicht zu einem feinen Pulver verrieben werden kann. In stehenden zylinderförmigen Reaktoren kann ein betonartiges Produkt entstehen; die Volumenvergrößerung des Feststoffes bei der Reaktion führt unter Umständen zur Zerstörung des Gefäßes.

Die Herstellung bei höheren Temperaturen und Drücken wird in abgeschlossenen Gefäßen vorgenommen, wobei der Druck durch die Flüssigkeit vorgegeben oder HCl-Gas eingepreßt wird. Letzteres muß zur Herstellung chloridreicherer basischer Salze vorgesehen werden; hierbei ist auch die Anwendung von nicht zu hohen Temperaturen günstig (80 - 150 °C). Die Reaktion wird durch Zugabe geringer Mengen an Fremdionen, insbesondere Alkaliionen beschleunigt.

AusführungsbeispieleBeispiel 1

10 g Übergangstonerde, hergestellt durch Kalzination von Bayerit bei 500 °C, werden mit Salzsäure im Einschlußrohr umgesetzt. Die Konzentration der wäßrigen Lösung muß mindestens 10 % an HCl sein. 5 - 10 ml einer 30 %igen Salzsäurelösung werden in ein Einschlußrohr von etwa 200 ml Inhalt, vorzugsweise mit einem Innendurchmesser von 15 - 20 mm, gegeben und anschließend wird der feste Ausgangsstoff eingetragen. Nach dem Zerschmelzen werden die Ampullen 3 bis 6 Tage bei 140 °C belassen. Das Reaktionsprodukt ist ein Kristallpulver mit einer Zusammensetzung



es ist röntgenografisch einheitlich, die Kristallitgröße beträgt 0,1 - 1  $\mu\text{m}$ .

Beispiel 2

Als fester Ausgangsstoff wird Chi-Tonerde, die aus Hydrargillit bei 500 °C hergestellt wird, verwendet, die in das Einschlußrohr in geeigneter Weise eingebracht wird. Nach der Zugabe der flüssigen Reaktionskomponente, 5 - 10 ml einer 30 %igen Salzsäure, wird beides vermischt. Die zugeschmolzenen Einschlußrohre werden etwa 7 Tage bei einer Temperatur von 180 °C behandelt. Das kristalline basische Aluminiumchlorid fällt mit einer Zusammensetzung an, die im Bereich

239370 7

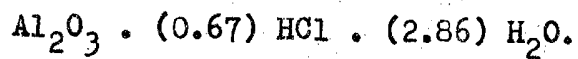
6



liegt. Auch dieses Produkt ist phasenmäßig einheitlich.

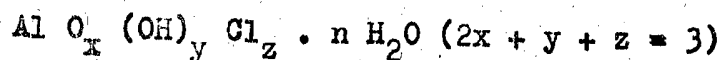
### Beispiel 3

100 g Chi-Tonerde werden in einem Glaskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler mit 100 cm<sup>3</sup> 3%iger Salzsäure vermennt und auf Siedetemperatur erhitzt. Nach 40 Stunden liegt ein kristallines Produkt vor mit einer Zusammensetzung



Erfindungsanspruch

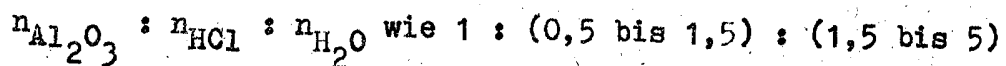
1. Verfahren zur Herstellung von basischen Aluminiumchloriden der allgemeinen Formel



( $0 \leq x < 1$ ;  $0,9 < y < 2,5$ ) durch Umsetzung von aktiven Tonerden oder Tonerdehydraten mit Chlorwasserstoff und Wasser und/oder Aluminiumchloridlösung bei Temperaturen von 80 bis 200 °C und Drücken von 0,1 bis 1,5 MPa, dadurch gekennzeichnet,

daß das Verhältnis der Mengen der Einsatzstoffe, Chlorwasserstoff und Wasser und/oder Aluminiumchloridlösung und aktive Tonerden oder Tonerdehydraten, so bemessen wird, daß in einer Feststoffreaktion unter Ausschluß des Entstehens einer basischen Aluminiumchloridlösung auf direktem Wege feste basische Aluminiumchloride gebildet werden, die kristallin und phasenmäßig definiert sind.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Molverhältnis von



im Ausgangsgemenge gewählt wird.

3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Einsatzstoffen eingebrachte Menge des Wassers so gewählt wird, daß es vollständig als  $\text{OH}^-$ - und Kristallwasser gebunden wird.