

纖維의 黑鉛化를 爲한 連續的 熱處理의 最適條件

李 輔 成 · 任 洪 彬

忠南大學校 工科大學 化學工學科

(접수 1975. 7. 1)

Optimierung des Kontinuierlichen Thermischen Abbaus zur Graphitierung von endlosen Zellulose

B. Rhee und H. B. Yim

*Institut für Chemische Technik der Universität Chungnam
Taejon 300, Korea*

(Genommen 1. Juli, 1975)

要 約

連續纖維의 黑鉛化를 爲한 連續的 熱處理의 最適條件을 決定하기 爲하여 熱處理中の 重量減少와 熱平衡關係를 熱分解分析에 依하여 調査하였으며 熱處理中の 構造變化와 炭素結合의 再配列를 調査하기 爲하여 熱處理된 試料의 密度와 比表面積을 測定하여 考察하였다. 이들 結果에 依하여 連續的 熱處理를 하기 爲한 溫度 配爐의 最適條件을 얻을수 있었다.

Inhalt

Um die optimalen Bedingungen der kontinuierlichen thermischen Abbaus und der Graphitierung von endlosen Zellulose festzustellen, wurde die Thermogravimetrie mit der Differentialthermoanalyse, die die Bestimmung von Gewichtsänderungen und die Auskunft über Wärmebilanz des Abbaus gestattet, kombiniert. Und als einfachste Hilfsmittel zur Verfolgung von strukturellen Veränderung beim Vorgang des pyrolytischen Abbaus und anschließenden Aufbaus einer neuen Kohlenstoffstruktur wurden Messungen der Dichte und der spezifischen Oberfläche der abgebauten Proben herangezogen. Aus diesen Ergebnisse wurde ein zu Verkokung von Zellulose anwendbares Temperaturprofil des Temperaturgradientofens abgeleitet.

Einleitung

Bacon¹⁾, Davidson²⁾ und Overhoff³⁾ haben in versch-

edenen Studien versucht, die Produkte des thermischen Abbaus zu analysieren, um mit Hilfe von IR-Analyse, thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse nebst Electronenspinresonanz einen Mechanismus für den

chemischen Abbau zu finden. Bacon hat versucht aus diese Analyse einen vereinfachten Abbaumechanismus aufzustellen, der in der folgenden Abb. 1 gezeigt wird. Zunächst wird bis zu 150°C das absorbierte Wasser entfernt. Über eine Wasserabspaltung zwischen 150° und 240°C kommt es zur Ausbildung einer Keto-Endotautomerie und anschließend tritt Zwischen 240° und 400°C thermischen Spaltung der Zelluloseketten ein. Dabei entsteht bis zu 50% Laevoglucosan. Gleichzeitig werden die einzelnen glukosidischen Ringe unter Abspaltung von CO, CO₂ und H₂O gesprengt und es bilden sich C₄-Reste, die wie Davison und Losty⁴⁾ sowie Losty und Blacklock⁵⁾ annehmen, wahrscheinlich stark radikalisiert sind. Im Temperaturgebiet zwischen 400° und 700°C erfolgt eine Rekombination der C₄-Reste und Ausbildung einer neuen Struktur. Losty und Blacklock widersprechen den Vorstellungen Bacons. Ihrer Ansicht nach besteht der Schritt des Abbaus in einer Abspaltung von CH- und CH₂OH-Gruppen. Die C-Restketten können dann als Radikale vorliegen oder durch H-Brückenbindungen stabilisiert sein oder sich mit H-Atomen absättigen. Aus Elektronenspinresonanzmessungen glauben sie schließen zu können, daß die Bruchstücke im Tieftemperaturbereich als Radikale stabilisiert bleiben. Die Entfernung des Sauerstoffs aus den Pyranoseringen wird in Form von COOH-Gruppen angenommen, der Aufbau von kleinen aromatischen Ringen andeutete.

Beide Deutungsversuche sind Vereinfachungen und vernachlässigen die Tatsache, daß auch ganze Glukoseeinheiten als Teer für die Kohlenstoffausbeute verlorengehen können. Die unterschiedliche Deutungsart des Abbaus der beiden Autoren muß unter anderem darauf zurückgeführt werden, daß beim Abbauprozess nicht dieselben Bedingungen eingehalten wurden. In einem Fall handelt es sich um eine Pyrolysereaktion unter Normaldruck. Hierbei werden die gebildeten teerartigen Produkte leicht sekundär zersetzt und von Inertgasstrom entfernt. Im zweiten Fall wird der Verlust teerartiger Produkte bewußt durch einen Inertgasüberdruck vermieden.

Als einfachste Hilfsmittel zur Verfolgung von strukturellen Veränderungen beim Vorgang des pyrolytischen Abbaus und anschließenden Aufbaus einer neuen

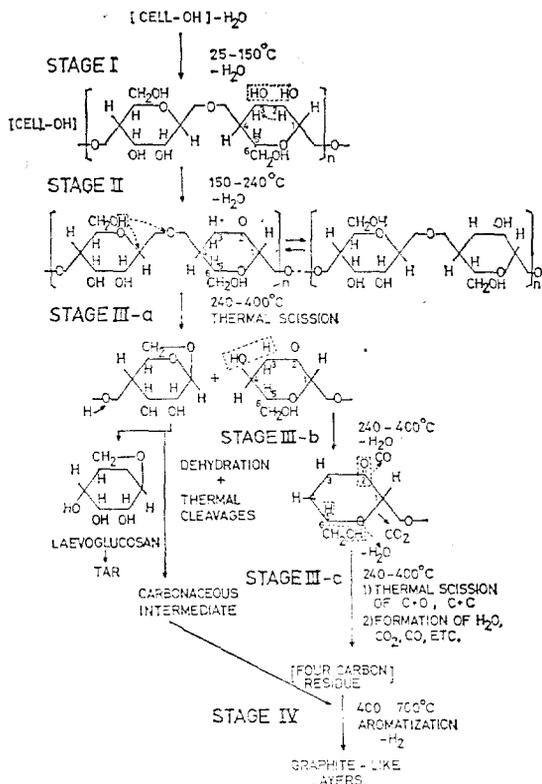


Abb. 1. Abbaumechanismus von Zellulose nach Bacon¹⁾.

Kohlenstoffstruktur können Messungen von physikalischen Eigenschaften herangezogen werden⁶⁾. Sehr leicht läßt sich die Dichte einer Substanz bestimmen. Sie ist in den meisten Fällen ein empfindliches Maß für Fehlordnungerscheinungen, Verunreinigungen, Einschlüsse und Störungen anderer Art in Kristallgitter. Sie gibt einem als skalare Größe keinerlei Auskunft über richtungsabhängige Größen einer Kristallstruktur, hat sich jedoch zur Beurteilung der kristallinen Ordnung sowie des Graphitierungsgrades bewährt. Als weiter bei Pulvern leicht bestimmbare Größe sei spezifische innere Oberfläche genannt. Sie gibt uns einen Hinweis auf Festigkeitseigenschaften⁷⁾. Die vorliegende Arbeit entstand in Rahmen der Dissertationsarbeit von Yim⁸⁾.

Experimenteller Teil

1. Thermoanalyse

Die Gewichtsänderung und die Wärmebilanz wurden mit einem Thermoanalyser der Firma *Mittler-Instrumente AG, Stäfa ZH (Schweiz)*, durchgeführt. Diese registrierende Thermowaage ermöglicht es, gleichzeitig gewichtsanalytische und thermoanalytische Untersuchungen durchzuführen.

0.1g von Probe (*Reyon—Cupioni* Glanzend mit 120 den Faserstärke) wurde in einem Platintiegel mit einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 240°C/h unter Normaldruck der N₂-Atmosphäre von 20° bis 1000°C verkocht, auch bis 350°C unter Atmosphäre und danach unter Inertatmosphäre untersucht.

2. Proben zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften

Für die verschiedenen Untersuchungen wurden Probenreihen mehrerer Ausgangssubstanzen hergestellt. Die Ausgangsfaser wurde nach Vortrocknung bei 120°C und 24 h anschließend mit verschiedenen Aufheizraten verkocht.

- | | | | |
|----------|-------------|---------|---|
| Serie 1: | Aufheizrate | 30°C/h | von 120°–1000°C |
| Serie 2: | " | 60°C/h | " |
| Serie 3: | " | 120°C/h | " |
| Serie 4: | " | 240°C/h | " |
| Serie 5: | " | 30°C/h | unter einen Druck von 100 atm-N ₂ bis 450°C. Von 450°C bis 1000°C 30°C/h im N ₂ -Strom. |
| Serie 6: | " | 30°C/h | bei einem Unterdruck von 20 Torr. |

Für alle unter Normaldruck erhalten Proben war die Ausbeute bei 1000°C zwischen 15 und 26% bezogen auf das Ausgangsmaterial. Die oxidativ abgebaute Faserprobe ergab 26,5%, die unter Vakuum hergestellten Proben 12% Restkohlenstoff, deswegen weitere Untersuchung ausgeschlossen wurde. Die für 4 C-Atome des Zellulosemoleküls errechnete theoretische Ausbeute von 29,6% wurde für die unter Druck hergestellten Proben erhalten.

Aus allen so erhaltenen Koksen wurden Serien ver-

schiedenen hoher Temperaturbehandlung von 1200°C bis 3200°C hergestellt. Das Glühen wurde in einem direkt beheizten Graphitrohrofen unter Argonspülung vorgenommen.

3. Messungen von Xylol- und Helium-Dichten

Xylol-Dichtemessungen wurden nach der Pyknometrie bei 20°C durchgeführt. Für die Bestimmung der Heliumdichten stand eine Apparatur nach Schumb und Rittner⁹⁾ zur Verfügung. Die Berechnung der Dichte beruht auf Volumen bzw. Druckmessungen. Nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz wird dann die Dichte bestimmt. Nach den Messungen von Xylol- und Heliumdichten wird deren Dichten mit der Dichte des Graphites verglichen, und der Grad der Graphitierung ermittelt.

4. Messung von innerer Oberfläche

Die Bestimmung der inneren Oberflächen der verschiedenen Verkokungs- und Graphitierungsreihen wurde mit einem *Perkin-Elmer Shell Sorptometer Model 212 B* vorgenommen. Die Theorie zu Bestimmungen lieferten *Brunauer, Emmet und Teller*¹⁰⁾ durch die sog. "BET"-Theorie, flüßend auf der Adsorption von Gasen an freien Oberflächen. Die Verallgemeinerung der Langmuier-Gleichung ergibt für polymolekulare Adsorption.

Zur Bestimmung der Änderung der inneren Oberfläche bei Verkokung zwischen 20° und 1000°C wurden zwei Serien von Koksen von 100°C zu 1000°C hergestellt. Die erste wurde zwischen 20° und 450°C unter einem Ausgangsdruck von 100 atm-N₂ und anschließend unter Normaldruck im Inertgasstrom, die zweite von 20° bis 1000°C im strömenden Inertgas hergestellt. Der Temperaturgradient betrug in beiden Fällen 30°C/h.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Thermoanalyse

Die Verfolgung des Abbaus von Zellulose mittels Thermowaage und Differentialthermoanalyse gibt es ein summarisches Bild über Gewichtsveränderungen und auftretende Reaktionswärme während der Temperaturbehandlung zwischen 20° und 1000°C unter Normaldruck. (Siehe *Abb. 2-a, b*)

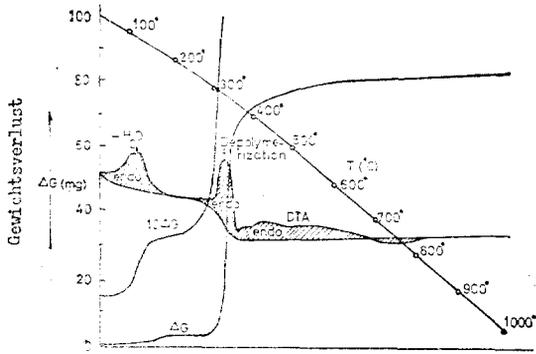


Abb. 2(a). Thermogramm und Differentialthermogramm von Zellulose, abgebaut in Inertgasatmosphäre (T-Gradient 120°C/h).

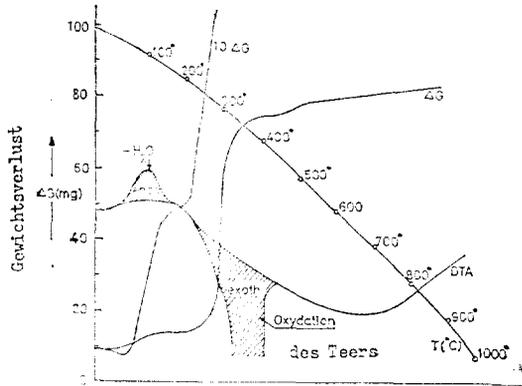


Abb. 2(b). Thermogramm und Differentialthermogramm von Zellulose, bis 350°C oxidativ anschließend im Inertgasstrom abgebaut (T-Gradient 120°C/h).

Wie man sieht, spielen sich die wesentlichen Vorgänge zwischen 100° und 150°C sowie 270° und 400°C ab. Bei 100°C wird das von der Zellulose absorbierte Wasser entfernt, ab 240°C das chemisch gebundene H₂O. Bei etwa 270°C bricht der molekulare Aufbau der Zellulose zusammen, was sich im endothermen Peak der Depolymerisation zeigt. In diesem Stadium tritt starker Kettenbruch ein und bis zu 50% des Ausgangsmaterials kann als Teer für die Endausbeute verloren gehen. Die Analyse der Abbauprodukte ergibt H₂O, CO₂, CO und geringe Mengen organischer Substanzen. Bei 1000°C erhält man schließlich etwa 15-26% Restkohlenstoff.

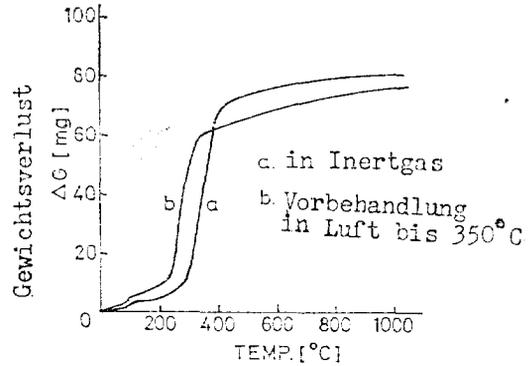


Abb. 3. Gewichtsabnahme in Abhängigkeit von Temperaturen.

Ein Vergleich der Thermogramme zeigt den Unterschied der Vorgänge während des Abbaus bis 400°C. Während in einem Fall—Inertgasverkokung—die Depolymerisation sich im Auftreten eines endothermen Peaks der DTA zu erkennen gibt, wird dieser im zweiten Fall durch die exotherme Oxidation überlagert. Wie es in Abb. 3 zeigt, wies sich die Gewichtsabnahme bei der oxidativen Vorbehandlung unter 270°C auf größer als die bei Inertgasverkokung, erscheint jedoch das Verhalten ab 270°C-400°C umgekehrt.

5. 2 Dichtenmessungen

Die Abb. 4 zeigt die für die verschiedenen Probenreihen erhaltenen Dichten in Abhängigkeit von Temperaturen. In Tab. 2(a, b) stellen sich die Dichteergebnisse nach den zwei Methoden dar. Wie aus dem Verlauf der Pyknometerdichte für die Serie 1 und 5 hervorgeht, besteht ein deutlicher Unterschied in der Dichte zwischen beiden Serien von 1700°C aufwärts. Die porösen Kokse von Proben 1-4 zeigen zunächst eine geringere, mit steigender Glühtemperatur eine höhere Dichte als der Koks von Probe 5. Dies ist zu erwarten, wenn die kompakte Probe nur ein geringes Porenvolumen, die Pulverproben hingegen sehr viele kleine nicht zugängliche Poren besitzen. Wenn mit steigender Temperatur die Dichte des Druckkokses nur geringfügig ansteigt, so kann man das darauf zurückführen, daß nur geringe Veränderungen, sei es durch Schrumpfung, Einordnung in ein Gitter, Verminderung des Porenvolumens oder ähnliches eintreten. Ein anderes Verhalten zeigen die Proben 1 bis 4. Alle

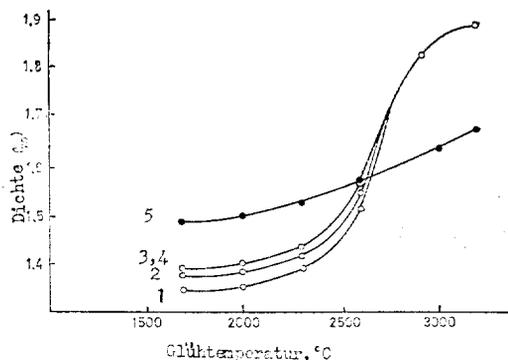


Abb. 4. Abhängigkeit der Xylol-Dichte von der Glühtemperatur für die Serien 1-4 und 5.

Table 2 (a). Xyloldichten der Serien 1-5.

Glühtemperatur (°C)	Serie 1	Serie 2	Serie 3, 4	Serie 5
1700	1,35 ₇	1,36 ₉	1,39 ₂	1,49 ₂
2000	1,35 ₁	1,37 ₀	1,39 ₇	1,49 ₄
2300	1,39 ₃	1,41 ₆	1,42 ₇	1,51 ₀
2600	1,51 ₀	1,54 ₂	1,55 ₇	1,56 ₈
2900	1,79 ₈	1,81 ₂	1,79 ₅	1,61 ₁
3200	1,86 ₈	1,87 ₆	1,88 ₂	1,65 ₆

Table 2 (b). Heliumdichten der Serien 1 und 5.

Glühtemperatur (°C)	Serie 1	Serie 5
1700	1.35—1.38	1.49—1.495
2000	1.35—1.37	1.49—1.495
2300	1.37—1.39	1.51—1.520
2600	1.50—1.52	1.57—1.575
2900	1.76—1.78	1.60—1.610

Proben haben unter 1700°C einen horizontalen Auslauf der Dichtekurven. Es tritt also von tiefen Temperaturen kommend bis 1700°C kaum eine Veränderung der Dichtewerte auf. Erst von dieser Temperatur steigen sie an.

Als weiteren wichtigen Hinweis erkennt man, daß die mit dem kleinsten Temperaturgradienten erhitzte Probe die geringste Dichte zeigt. Die Unterschiede zu den weiteren Proben sind zwar nicht groß, aber deutlich zu messen. Mit Erhöhung der Behandlungstemperatur werden die Dichteunterschiede zwischen den

einzelnen Probenserien noch kleiner und gehen schließlich in der Meßgenauigkeit unter.

Da kleinerlei Anhaltspunkte darüber vorliegen, ob diese Dichteveränderungen auf Grund von makro- bis mikroskopischen Strukturveränderungen, wie Abnahme des Porenvolumens durch Schrumpfung oder submikroskopische Änderung der Gitterparameter auftraten müßen Maßzahlen für die Porosität, z. B. innere Oberfläche, dazu ergänzen.

5.3 Oderflächenmessungen

Der Verlauf der spezifischen inneren Oberflächen mit der Temperatur zeigt an Hand der Abb. 6(a, b) zunächst die äußerst starke Zunahme der Werte zwischen 200° und 400°C. Bei 1000°C wird ein Maximalwert erreicht, im Anschluß folgt ein stetiger Abfall der Werte bis schließlich Oberflächen in der Größenordnung des Ausgangsmaterials erreicht werden. Die Abhängigkeit der Oberfläche vom Temperaturgradienten zeigen die auf 1000°C erhitzten Proben 1 bis 4 (Siehe Abb. 6). Die spezifische innere Oberfläche nimmt mit steigendem Temperaturgradienten stark zu. Zum Schluß zeigt schließlich die Analyse des Oberflächenverlaufs von Probe 5, daß wesentlich geringere Oberflächen vorliegen.

Vergleicht man die Dichten der Proben 5 und 1 in Zusammenhang mit ihren Oberflächenwerten, so muß man annehmen, daß Probe 5 selbst bis zu hohen Temperaturen zwar Poren besitzt, daß diese schrumpfen, aber einer Oberflächenbestimmung infolge ihrer Kugelgestalt nicht zugänglich sind. Damit ist auch die geringe Dichteänderung erklärt. Die Impermeabilität ist die Folge der Verklebung des primären Kohlenstoffgerüsts durch den bei der Pyrolyse entstandenen Teer. Die hohen Oberflächen der unter Normaldruck hergestellten Proben erklären sich aus dem ungehinderten Austritt der Abbauprodukte unter Hinterlassung von kleinen und kleinsten nicht zugänglichen Poren, die mit steigender Temperatur schrumpfen und somit eine Erhöhung der Dichte bewirken. Mit steigendem Temperaturgradienten wird die Struktur der Ausgangssubstanz durch eruptives Ausbrechen von Spaltprodukten stärker zerstört. Dies zeigt sich deutlich am Vergleich der Oberflächen der Proben 1-4 bei

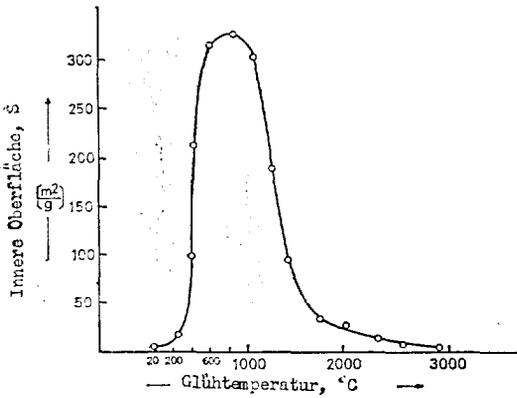


Abb. 5 (a). Verlauf der spezifischen inneren Oberfläche mit der Glühtemperatur (Probe 2).

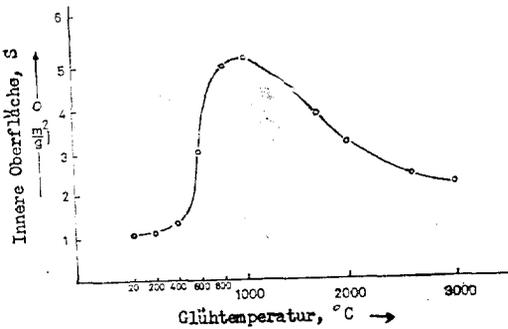


Abb. 5 (b). Verlauf der spezifischen inneren Oberfläche mit der Glühtemperatur (Probe 5).

1000°C. Parallel mit der Zunahme der inneren Oberfläche sinkt die Restkohlenstoffausbeute (Siehe Abb. 6). D.h. bei hohen Temperaturgradienten ist der Kohlenstoffverlust durch Teerbildung besonders hoch. Da die Dichten erst ab 1700°C merklich zunehmen, kann angenommen werden, daß erst von diesem Punkt an eine merklich Änderung der mikroskopischen und makroskopischen Struktur stattfindet.

Man sieht daraus, daß die Aufheizrate während der Tieftemperaturverkokung einen starken Einfluß auf die Porosität des Restkohlenstoffs hat. Je geringer die Aufheizrate ist, desto geringer ist auch die Oberfläche des Restkohlenstoffs. Die Ausbeute steigt parallel dazu an.

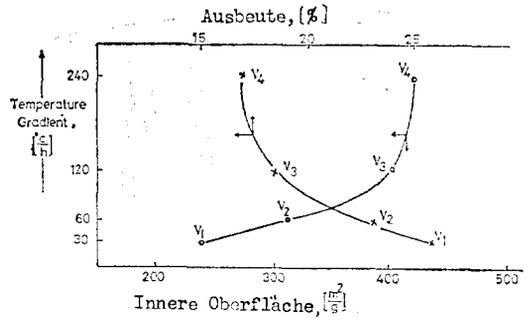


Abb. 6 Abhängigkeit der inneren Oberfläche und der Ausbeute von Restkohlenstoffe gegen dem Temperaturgradient, (C/h).

6. Das Temperaturprofil des thermischen Abbaus von Zellulose

Aus den Ergebnissen kann man entnehmen, daß thermische Abbau von Zellulose zum Kohlenstoff mit drei getrennten Prozesse durchführen kann; erste Stufe die Vorbehandlung bis 270°C, zweite Stufe die Verkokung bis 1000°C und letzte Graphitierungsstufe bis 2900°C.

Da durch die erste Stufe das an Zellulose physikalisch und chemisch adsorbierte Wasser entfernt wird, soll das Temperaturprofil sehr niederen Aufheizraten

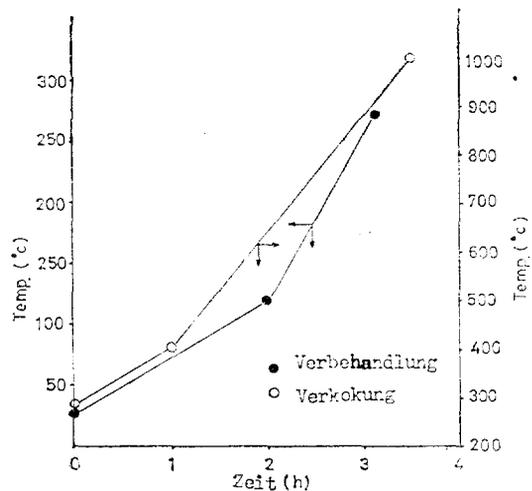


Abb. 7. Aufheizrate des thermischen Abbaus von Zellulose (Temperaturprofil des Temperaturgradientofens).

glatt verlaufen, d. h. bis 120°C mit 60°C/h und danach bis 270°C mit 120°C/h in Atmosphäre.

Bei zweiter Stufe soll das Profil mit einer Aufheizrate 120°C/h von 270° bis 400°C und danach mit einer Rate von 240°C/h bis 1000°C verlaufen in N₂-Strom. In beiden Stufen soll die Spitze des Temperaturprofils am Ende des Ofens liegen und die beiden Behandlungen können in einem Temperaturgradientenofen durchführen. In Abb. 7 stellt sich das Temperaturprofil dar.

Das Temperaturprofil der Graphitierungsstufe ist nicht besonders, da die Graphitierungsbehandlung relativ einfach ist. Üblich kann man die Graphitierung des Kohlenstoffes bei hohen Temperaturen in kurzer Stunde und zwar in ein Viertel Stunde fertigbringen. Dazu kann man einen normalen Graphitwiderstandsofen, dessen Heizzone in der Mitte des Ofens liegt, verwenden.

Aussagen der Ergebnisse

Aus den verschiedenen Meßserien unter verschiedenen Temperaturgradienten gibt sich vor allem eine deutliche Möglichkeit der Unterscheidung der verschiedenen Produkte.

Der unter Druck hergestellte Kohlenstoff unterscheidet sich im ganzen Temperaturintervall von 1000°–2900°C sowohl auf Grund seiner Dichte als auch der Oberfläche von den übrigen Proben. Die Dichte steigt von 1,5 g/cm³ lediglich bis auf Werte von 1,7 g/cm³. Die maximalen Oberflächenwerte bei 1000°C betragen 5,5 m²/g. Die Dichte- und Oberflächenwerte werden allem durch Anschluß der einzelnen Kohlepartikel durch die Zersetzung des Teers einer neuen Kohlenstoffstruktur bedingt.

Die unter Normaldruck hergestellten Proben zeigen wesentlich größere Änderungen der Xylol-Dichten von 1,35 g/cm³ bis 1,9 g/cm³ und Oberflächenwerte die bei 1000°C bis zu 430 m²/g betragen. Die Schrumpfung des Materials ist wesentlich stärker als bei unter Druck hergestellten Proben. Dies zeigt sich, vor allem anhand, der äußerst starken Änderung der inneren Oberflächen von 300 m²/g bei 1000°C auf 5–10 m²/g bei

2900°C ist günstiger als der unter Druck.

Eine Unterscheidung der einzelnen unter normalen Bedingungen abgebauten Probenserien ist nur sehr schwierig. Die Dichtewerte zeigen geringe Unterschiede. Empfindlicher erweisen sich die Werte der inneren Oberfläche. Sie geben jedoch nur eine Auskunft über den Zeiteilungsgrad der Kohlepartikel, sagen jedoch nichts über deren Struktur aus.

Der thermische Abbau von Zellulose zum Kohlenstoff kann mit drei Stufen durchführen; die erste Stufe in einem Temperaturgradient-Strömungsrohrföfen unter Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 60°C/h bis 120°C und von 120°C/h bis 270°C, die zweite Stufe mit 120°C/h von 270° bis 400°C und dann 240°C/h bis 1000°C in N₂-Strom. Die dritte Stufe kann in einen anderen Graphitrohrföfen mit einer Aufheizrate von 130°C/h bis 2900°C durchführen.

Literaturverzeichnis

- 1) R. Bacon, and M. M. Tang, *Carbon*, **2** (1964), 211.
- 2) H. W. Davidson, The Fourth Carbon Conf. (1965), 209.
- 3) D. Oberhoff, Dissertation, Universität Karlsruhe (1966).
- 4) H. W. Davidson, and H. H. W. Losty, Preprint of the second Conf. Ind. Carbon Graphite, London (1966).
- 5) H. H. W. Losty, Blakelock, Preprint of the Second Conf. Ind. Carbon Graphite, London (1966).
- 6) J. Kaiker, Dissertation, Universität Karlsruhe (1971).
- 7) K. Müller, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1972).
- 8) H. B. Yim, The Report of the Inst. of Ind. & Tech. Devel., Chungnam Univ., **1** (1974), 138.
- 9) W. C. Schumb, and E. S. Rittner, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**(1943), 1962.
- 10) S. Brunauer, P. H. Emmet, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(1938), 309.

Abstract

To determine the optimum conditions for the continuous thermal degradation of endless cellulose, the thermometry was combined with the differential thermal analysis (DTA), in which the weight changes during the degradation and the thermal equilibria were measured. In order to investigate the structural changes during the thermal degradation and rearrangement into new carbon structure, densities and specific surface areas of degraded samples were measured. From these results, optimum temperature profile of temperature gradient furnace for cellulose coking was determined.