



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) D 01 F 9/22

213 955

## AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP D 01 F/ 2485 390

(22) 07.03.83

(44) 26.09.84

(71) ADW, INSTITUT FUER POLYMERENCHEMIE, TELTOW-SEEHOF, DD  
(72) BREHMER, LUDWIG, DR.; PINNOW, MANFRED; KORNELSON, MANFRED; LUDWIG, JUERGEN, DR., DD;

(54) VERFAHREN ZUR GEZIELTEN EINSTELLUNG UND KONTROLLE DES KARBONISIERUNGSGRADES VON PYROLYSATEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gezielten Einstellung und Kontrolle des Karbonisierungsgrades von Pyrolysaten. Sie kann in der Heizungs- und Installationstechnik für Raumheizungen, in der Elektrotechnik/Elektronik, in der Meßgerätetechnik oder Flugzeugtechnik verwendet werden. Das Verfahren dient dazu, den Karbonisierungsprozeß zu optimieren und zu rationalisieren, um dadurch frühzeitig die Eigenschaften der Pyrolysate zu ermitteln und somit auf die hohe Qualität des Endproduktes einzuwirken. Dazu wird erfindungsgemäß die elektrische Leitfähigkeit kontinuierlich am laufenden Faden ermittelt und die Abweichung des Meßwertes vom Sollwert der Leitfähigkeit als Steuergröße verwendet. Diese bewirkt die notwendigen Veränderungen im Temperatur-Zeit-Programm des Karbonisierungsprozesses.

Dr. Ludwig Brehmer  
Manfred Pinnow  
Manfred Kornelson  
Dr. Jürgen Ludwig

Teltow, den 02.02.1983

Titel der Erfindung

Verfahren zur gezielten Einstellung und Kontrolle des Karbonisierungsgrades von Pyrolysaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf den Karbonisierungsprozeß von Pyrolysaten, wobei durch gezielte Einstellung des Karbonisierungsgrades und gleichzeitige Kontrolle die entsprechende Kenngröße, die die Qualität des Produktes bestimmt, konstant gehalten werden kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Möglichkeiten zur Bestimmung des Karbonisierungsgrades von Pyrolysaten sind in der Literatur vielseitig beschrieben. Dazu sind röntgenographische, elektronenmikroskopische, Infrarot- und mechanische Messungen bekannt (z. B. DE-AS 2 421 443, US-PS 4 065 549 und DE-OS 2 542 066). Diese

Methoden sind jedoch sehr zeitaufwendig, können nur am Endprodukt realisiert werden und sind bezüglich der Prozeßparameter bei weitem nicht so empfindlich wie elektrische Meßmethoden. Dazu sind diskontinuierliche Verfahren bekannt, bei denen als Meßgröße die elektrische Leitfähigkeit dient.

In einigen Patentschriften, z. B. DE-AS 2 315 144, US-PS 4 073 869 wird der Karbonisierungsprozeß bei der Herstellung von Pyrolysaten nach einem Temperatur-Zeit-Programm beschrieben, wobei die Auswertung des Endproduktes über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt. Dafür müssen chargeweise Proben entnommen und teilweise für spezielle Meßtechniken präpariert werden.

Diese diskontinuierlichen Messungen erlauben keinen Eingriff in den Prozeß zur Optimierung des Karbonisierungsgrades oder zur Klassifikation der Pyrolysate.

In der US-PS 1 469 492 wird ein Verfahren zum kontinuierlichen Graphitieren C-haltiger Garne beschrieben, bei dem ein hoher elektrischer Strom zur Aufheizung der Fasern verwendet wird. Auch hier ist eine Messung erst nach dem Ende des Herstellungsprozesses möglich. In der DE-AS 1 769 784 wird ebenfalls über bestimmte eingestellte Strom- und Spannungswerte das kohlenstoffhaltige Fasermaterial aufgeheizt. Über die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen keine Angaben.

Der Nachteil der diskontinuierlichen Meßverfahren besteht in dem zeitaufwendigen Meß- und Auswertungsvorgang. Außerdem können Qualitätsminderungen der Pyrolysate erst nach der Verarbeitung festgestellt werden, so daß ein Teil dieser Fasern oft nicht mehr verwendet werden kann. Es besteht keine Möglichkeit, während, bzw. direkt nach dem Karbonisierungsprozeß die elektrische Leitfähigkeit zu messen und damit während des Prozesses wirksame Steuerungsmaßnahmen einzusetzen.

### Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, den Karbonisierungsprozeß gezielt einzustellen und zu rationalisieren, um dadurch frühzeitig die Eigenschaften der Pyrolysate zu ermitteln und somit auf die hohe Qualität des Endproduktes einzuwirken.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

#### - Aufgabenstellung

Es ist ein Verfahren zu entwickeln, daß eine Bestimmung des Karbonisierungsgrades durch kontinuierliche Messung der elektrischen Leitfähigkeit ermöglicht. Gleichzeitig soll der Meßwert die Grundlage zur Steuerung des Karbonisierungsprozesses bilden.

#### - Merkmale der Erfindung

Es ist bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit als integrale Meßgröße Aussagen über wesentliche Produkteigenschaften liefert. Dabei ist ein funktionaler Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit des Pyrolysates und dem Temperatur-Zeit-Regime des vorangegangenen Karbonisierungsprozesses gegeben. Diese Abhängigkeit kann zur kont. Überwachung des o. a. Prozesses ausgenutzt werden. Das erfolgt erfindungsgemäß durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit während bzw. direkt nach der Karbonisierung, wobei diese Messung in den gesamten Herstellungsprozeß einbezogen wird. Die erhaltene Meßgröße dient gleichzeitig zur Kontrolle des Produktes und des Prozesses. Bei Abweichungen der zur integralen Charakterisierung der Pyrolysate dienenden elektrischen Leitfähigkeit vom Sollwert wird diese Abweichung als Steuergroße verwendet. Diese bewirkt die notwendigen Veränderungen im Temperatur-Zeit-Programm des Prozesses. Dabei kann

über eine Steuereinrichtung sowohl die Temperatur als auch die Geschwindigkeit, mit der die Pyrolysate den Karbonisierungsprozeß durchlaufen, verändert werden.

Bei mehrstufigen Karbonisierungsprozessen kann die elektrische Leitfähigkeit als Maß des Karbonisierungsgrades zur Kontrolle und Regelung der Zwischenstufen und Zwischenprodukte herangezogen werden. Falls die elektrische Leitfähigkeit über vorgegebene Grenzwerte hinaus abweicht, ist eine Markierung und Separierung der Produkte möglich.

Für eine vorteilhafte Arbeitsweise ist wie folgt vorzugehen. Die zu karbonisierenden Pyrolysate werden im allgemeinen voroxidiert und durchlaufen nach diesem Prozeß eine oder mehrere Karbonisierungsstufen.

Der Karbonisierungsgrad wird durch die Temperatur, die zwischen 600 °C und 2500 °C liegt und die Geschwindigkeit, mit der die Pyrolysate die Karbonisierungsstufe durchlaufen, bestimmt.

Als Zielgröße wird die elektrische Leitfähigkeit 6 an dem Pyrolysat mit den gewünschten Eigenschaften ermittelt (Sollwert).

Erfindungsgemäß wird die Leitfähigkeit im kontinuierlichen Pyrolyseprozeß gemessen, in dem das Pyrolysat direkt nach der Karbonisierung über zwei Meßpunkte geführt und dadurch über eine geeignete Schaltung die elektrische Leitfähigkeit gemessen wird. Die Messung erfolgt bei Raumtemperatur. Ergeben sich Abweichungen vom Sollwert, so wird diese Abweichung den Steuerorganen zugeführt, die dann die Durchlaufgeschwindigkeit und/oder die Temperatur für die Karbonisierungsstufe ändert und so die elektrische Leitfähigkeit in engen Grenzen konstant gehalten wird.

Mit diesem Verfahren kann eine hohe Genauigkeit erreicht werden, da der elektrische Widerstand empfindlich auf die Carbonisierungsparameter anspricht.

### Ausführungsbeispiele

1. Das Beispiel betrifft die Herstellung von Pyrolysaten aus PAN-Fasern in einem 2-stufigen Karbonisierungsprozeß.

Die PAN-Fasern werden vom Vorratsbehältnis zunächst durch die Voroxidationsstufe und anschließend durch die Karbonisierungsstufe mit einer konstanten Geschwindigkeit von  $0,05 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  geführt. Die Temperereinrichtung der Voroxidationsstufe hat eine Temperatur von  $250^\circ\text{C}$ , die der Karbonisierungsstufe von  $1000^\circ\text{C}$ . Unmittelbar nach der Karbonisierungsstufe werden die karbonisierten PAN-Fasern über 2 Elektroden der Meßzelle zur kontinuierlichen Messung des Leitwertes der Fasern geführt. Der gemessene Wert von  $2,05 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$  wird kontinuierlich mit einem Schreiber aufgezeichnet und dient zur Kontrolle der Produkteigenschaften. Gleichzeitig wird dieser Meßwert in einem Regelsystem mit dem vorgewählten Sollwert von  $2,00 \cdot 10^4 \text{ Sm}^{-1}$  verglichen. Die festgestellte Differenz wird entsprechend den mit dem Prozeß abgestimmten Reglerparametern verstärkt und dem Stellglied für den Ofen des Karbonisierungsprozesses zugeführt. Das führt zu einer Änderung der Ofentemperatur von 5 K. Damit stellt sich die Temperatur der Karbonisierungsstufe auf  $995^\circ\text{C}$  ein und führt damit zur Angleichung des Istwertes der Leitfähigkeit an den Sollwert.

2. Das Verfahren entspricht dem in Beispiel 1.

Die festgestellte Differenz von 5 K wird entsprechend den mit dem Prozeß abgestimmten Reglerparametern verstärkt und dem Stellglied für die Fadengeschwindigkeit zugeführt. Dadurch wird die Fadengeschwindigkeit auf  $0,045 \text{ m min}^{-1}$  reduziert und der Istwert der Leitfähigkeit dem Sollwert angeglichen.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur gezielten Einstellung und Kontrolle des Karbonisierungsgrades durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, gekennzeichnet dadurch, daß die elektrische Leitfähigkeit unmittelbar nach der Karbonisierung bei konstanter vorgegebener Temperatur kontinuierlich am laufenden Faden bestimmt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß die gemessene Leitfähigkeit (Istwert) mit der vorgegebenen Leitfähigkeit (Sollwert) verglichen und bei Abweichungen über eine Temperatur- und/oder Geschwindigkeitsänderung des Pyrolyseprozesses gesteuert wird.