

Die Porenstruktur von Kohlen

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Diplom-Geologe**

Dirk Prinz

aus Bardenberg

Berichter: Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Ralf Littke

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dr.rer.nat.h.c. Dietrich Welte

Tag der mündlichen Prüfung: 06.Juli.2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Meinen Eltern

To a piece of coal

Were you once alive?

I touch you;

You shimmer like a fern leaf,

I cover you with my lens

What are you, banded one?

Clarence A. Seyler (1866-1959)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle (Prof. Dr. R. Littke), Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, durchgeführt. Die Neutronenstreuungsexperimente fanden am Institut für Festkörperforschung (IFF) des Forschungszentrums Jülich statt. Der RUHRKOHL E AG, namentlich Herrn Dr. Lövenich, möchte ich für die Bereitstellung des Probenmaterials danken.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. R. Littke, gilt mein besonderer Dank. Seiner stetigen und konsequenten Unterstützung ist es zu verdanken, dass diese Arbeit zu einem erfolgreichen Ende gekommen ist. Darüber hinaus gewährte er mir einen wissenschaftlichen Freiraum, der die Ergebnisse dieser Arbeit erst ermöglichte.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. D. H. Welte danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. W. Pyckhout-Hintzen (IFF, Forschungszentrum Jülich) möchte ich ebenfalls hervorheben. Für seine stetige Bereitschaft, mit Rat und Tat zu helfen, bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn Dr. J. Schwarzbauer, Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle (LEK, RWTH Aachen) danke ich für die Unterstützung und Hilfe bei den gaschromatographischen Analysen sowie den FT-IR-Untersuchungen. Seine Erfahrung und sein Fachwissen erleichterten diese Arbeiten ungemein.

Monsieur Dr. J.-N. Rouzaud, Centre National de la Recherche Scientifique, Université de Orléans, war mir durch die intensiven Diskussionen und die Bereitstellung von Material und Ergebnissen seiner Arbeiten eine große Hilfe.

Den Mitarbeitern der Abteilung für Petrophysik am Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle (LEK, RWTH Aachen), Dr. B. Krooss, Y. Gensterblum und Dipl.-Geologe A. Busch möchte ich für die Unterstützung in den vielen kleinen und grossen Dingen des Institutsalltages danken.

Herrn Dr. Kaltwang (Saarbergwerke) danke ich für die Flözgasproben und viele spannende und interessante Einblicke in die Exploration und Produktion von CBM.

Frau S. de Waal und Frau A. Langen waren mir bei den Laborarbeiten am ICG-4, Forschungszentrum Jülich, eine stetige und wichtige Hilfe.

Frau R. Wuropulos danke ich für das Lektorat dieser Arbeit.

Die technischen Angestellten des LEK, Herr R. Mildenberger und Herr L. Katzschnann haben mir durch ihre Unterstützung die Arbeit wesentlich erleichtert.

Meinen Freunden, Dipl.-Physiker U. Hashagen und Dipl.-Chemiker Dr. C. Koppe, danke ich für die hilfreichen Diskussionen.

Zu guter Letzt möchte ich noch – posthum – meinen Dank an Dirk Willem van Krevelen richten. Wahrscheinlich der kompletteste Kohlewissenschaftler, hat er nicht nur mir mit seiner Publikation „Coal“ (Elsevier 1993) ein Buch an die Hand gegeben, das sowohl immenses Wissen als auch den Spaß an der Arbeit mit Kohle vermittelt (der Aussenstehenden zugegebenermaßen schwer zu vermitteln ist). Mijner van Krevelen starb im Oktober 2001 in Delft/ Niederlande, leider bin ich ihm nie begegnet.

Kurzfassung

An 10 trockenen und feuchten Kohleproben in einem Reifefenster 0.76 % - 2.23 % VR_r aus dem Ruhrkarbon wurden Untersuchungen zur quantitativen Veränderung der Porenstruktur mit der Reife durchgeführt. Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch organisch-geochemische und organisch-petrographische Methodiken. Unter Verwendung von SANS- und Gasadsorptionsanalytik wurden Parameter berechnet, die die Porenstruktur in Abhängigkeit von der Reife beschreiben, wie Mikroporenvolumina, Porendurchmesser-Verteilungen, Porendurchmesser-Mittelwerte, fraktale Dimension, Gyrationenradien, spezifische Oberflächen (LANGMUIR-, BET-, CI-, fraktale Oberflächen), charakteristische Adsorptionsenergien und Heterogenitätsfaktoren. Zur Ermittlung des Einflusses der Feuchte wurden Proben nach dem ASTM-Verfahren 1402 D befeuchtet.

Weiterhin wurde eine Analyse funktionaler Gruppen, beziehungsweise ihrer Bindungen, mittels Fourier-Transformations-Infrarot spektrometrischer Untersuchungen durchgeführt.

Darüber hinaus wurden gaschromatographische Untersuchungen an Flözgasproben durchgeführt. Alle Proben zeigten einen CH₄-Gehalt > 90 Vol.-%. Darüber hinaus waren in nennenswerten Anteilen CO₂, N₂, C₂H₆, und C₃H₈ nachzuweisen.

Die Ergebnisse der Porenstrukturuntersuchungen wurden mit dem „Zwei-Komponenten-Modell“ (LARSEN et al. 1985, ROUZAUD et al. 1990) korreliert, dem zur Zeit akzeptierten Modell einer qualitativen Beschreibung der chemischen und physikalischen Veränderungen von Kohlen mit der Reife. Zusammenfassend ergibt sich ein kongruentes Bild hinsichtlich der Ergebnisse dieser Arbeit und dem „Zwei-Komponenten-Modell“. Das „Zwei-Komponenten-Modell“ beschreibt die Kohlestruktur als ein makromolekulares Netzwerk kovalent und nicht-kovalent gebundener aromatischer Strukturen, zwischen denen sich durch Physisorption gebundene, gelöste Moleküle befinden, die molekulare Komponente. Es konnte gezeigt werden, dass die entscheidende Entwicklung der Meso- und Makroporenstruktur (> 20 Å) im Reifebereich $\approx 0.7 - 1.1$ % VR_r durch den Umbau der molekularen Phase bestimmt wird. Dieser Prozess ist im Wesentlichen durch den Verlust funktionaler Sauerstoffgruppen bestimmt. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass Kohlen nur in diesem Reifefenster eine breite Porenverteilung erkennen lassen. Kohlen höherer Reife bis 1.7 % VR_r weisen eine geringe Meso- und Makroporosität auf, die sich ab 1.7% VR_r auf die Makroporosität reduziert. Die zur Meso- und Makroporenstruktur ermittelten spezifischen Oberflächen und fraktalen Dimensionen zeigen einen exponentiellen Abfall mit der Reife und werden durch die berechneten Porendurchmesser-Verteilungen und Gyrationenradien bestätigt.

Die Mikroporositäten (0-20 Å) in Abhängigkeit von der Reife zeigen ein Minimum für trockene Proben bei ca. 1.4% VR_r . Feuchte Proben weisen hingegen ein relativ kontinuierliches Ansteigen der Mikroporenvolumina mit der Reife auf. Die Differenz zwischen den Mikroporenvolumina trockener und feuchter Proben liegt in dem Umstand begründet, dass in feuchten Kohlen der Adsorptionsraum durch die Feuchte auf die aromatischen Kristallit-/BSU-Strukturen reduziert ist. Trotz ihres geringen effektiven Durchmessers (2.8 Å) sind Wassermoleküle aufgrund von Clusterbildung nicht in der Lage, in die ultramikroporösen Zwischenräume (< 4 Å) der aromatischen Kristallit-/BSU-Strukturen einzudringen. Deren lineares Anwachsen mit zunehmender Reife konnte mit dem „Simplified Coal Model“ von LU et al. (2001) korreliert werden, das ein lineares Anwachsen aromatisch gebundenen Kohlenstoffs mit der Reife vorhersagt.

Der Füllungsprozess der Porenstruktur mit Wasser wird im Wesentlichen durch physikalische Adsorption geprägt. Nur bei niedrigem Bedeckungsgrad spielen Wechselwirkungen mit funktionalen Gruppen eine Rolle.

Die Gasadsorptionskapazität von überkritischem CH_4 an Kohlen in Abhängigkeit von der Reife wurde für trockene und feuchte Proben bei 313 K bis 15 MPa ermittelt. Die gemessenen Isothermen korrelieren sehr gut mit dem LANGMUIR-Modell, das eine monomolekulare Belegung vorhersagt. Es konnte gezeigt werden, dass bei Anwesenheit von Wasser die Adsorption von überkritischem CH_4 durch die aromatischen Kristallit-/BSU-Strukturen kontrolliert wird. In feuchten Proben, in situ-Bedingungen entsprechend, wird die Adsorption von überkritischem CH_4 unter der Annahme einer monomolekularen Bedeckung um bis zu 35% reduziert.

Abstract

Investigations with respect to quantitative changes in pore structure with rank were carried out on 10 dry and moist coal samples from the Ruhr basin (Germany). The samples were characterised by means of geochemical and organic-petrographic methods. A variety of parameters which describe the relationship between pore structure and rank were thereby calculated. These parameters include: micropore volumes, pore volume distributions, pore mean diameter, fractal dimension, radius of gyration, specific surfaces (LANGMUIR- BET-, CI-, fractal surfaces), characteristic adsorption energies and heterogeneity factors using SANS (Small Angle Neutron Scattering)- and gas adsorption analysis. In order to determine the influence of moisture, samples were moisture-equilibrated with the ASTM 1402 D procedure. Further on, Fourier Transformation Infrared Spectroscopy was carried out to perform functional group analysis with respect to their bonds.

Additionally, gaschromatographic investigations on coal gas samples were carried out. All samples show CH₄-contents > 90 vol.-%. Furthermore, appreciable amounts of CO₂, N₂, C₂H₆, and C₃H₈ were detectable.

The results of the pore structure investigations were correlated with the "two component model" (LARSEN et al. 1985, ROUZAUD et al. 1990), the commonly accepted model for the description of chemical and physical changes in coals with rank. In brief, a congruent image concerning the results of this work and the "two component model" could be achieved. The "two component model" views the structure of coal as a macromolecular network, consisting of covalent and non-covalent bonded aromatic structures, in which dissolved molecules, bonded through physisorption – the so-called molecular component – are located. It could be shown that the decisive development of the meso- and macroporous structure (> 20 Å) in the range of rank $\approx 0.7 - 1.1$ % VR_r is governed by the conversion of the molecular component. This process is mainly characterised by the loss of oxygen functional groups. Additionally, it could be shown that only coals within this range have a broad size distribution. Coals with higher maturity up to 1.7% VR_r show minor meso- and macroporosity, whereas above 1.7% VR_r porosity is reduced to the macroporous range. The specific surfaces and fractal dimensions of the meso- and macroporous structures show an exponential decay with rank, which is proved by the calculated pore volume distributions and radii of gyration. For dry samples microporosity in relation to rank exhibits a minimum at approx. 1.4% VR_r. Moist coals, on the other hand, display a relatively continuous increase in micropore volume with rank. The difference between the degrees of microporosity of dry and moist samples is due to

the point that in moist coals, the adsorption space is reduced to the aromatic Crystallite-/BSU-structures. Although the effective diameter of water molecules is relatively small (2.8 Å), they are not able to penetrate the ultramicroporous spacings (< 4 Å) between the aromatic Crystallite-/BSU-structures due to the formation of clusters. Their linear accretion with increasing rank could be correlated with the "Simplified Coal Model" from LU et al. (2001), which predicts a linear increase of aromatic bonded carbon with rank.

The filling process of the pore structure with water is principally governed physical adsorption. Functional groups are only of importance at low surface coverage.

The gas adsorption capacity for supercritical CH₄ in relation to rank was determined for dry and moist coals at 313 K up to 15 MPa. The collected isotherms correlate very well with the LANGMUIR model, which predicts a monomolecular surface coverage. It could be shown that in the presence of water, the adsorption of supercritical CH₄ is controlled by the aromatic Crystallite-/BSU-structures. In dry samples, according to in situ conditions, the adsorption of supercritical CH₄ is under the assumption of a monomolecular surface coverage reduced up to 35%.

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Arabische Bezeichnungen in alphabetischer Reihenfolge

Kürzel	Einheit	Beschreibung
A	cm^{-1}	Amplitude
Å	Ångström	10^{-10} m
B	cm^{-1}	Inkohärenter Hintergrund
b	-	Konstante (Langmuir, BET-Gleichung)
b_i	fm	Atomare Streulänge
C_{BET}	-	BET-Konstante
CSA	Å^2	Cross Sectional Area (eff. Molekül-Ø)
d	m	Probendicke SANS-Quartzkolben
D_L	-	Steigung im Langmuirplot
D_S	-	Fraktale Dimension
E	kJ mol^{-1}	Charak. Adsorptionsenergie
$F(D_S)$	-	Erweiterung (WONG & BRAY 1988)
ΔG	kJ mol^{-1}	Freie Reaktionsenthalpie
I_i	W m^{-2}	Intensität
K	Kelvin	Temperatur
k_{12}	m	CRANSTON-INKLEY Parameter
k	-	Wechselwirkungskonstante
L_i	m	Detektordistanzen
$k_{\text{ads}}, k_{\text{des}}$	-	Konstanten (Langmuir-Gleichung)
M	g mol^{-1}	Molmasse
mm	Torr	Druck, 760 Torr = 101.325 kPa
N_A	mol	Avogardosche Zahl ($6.02205 \cdot 10^{23}$)
nm	Nanometer	10^{-9} m
P	MPa, bar, mm	Druck
P_0	MPa oder mm	Sättigungsdampfdruck
P_c	MPa oder mm	Kritischer Druck
Q	Å^{-1}	Impulsübertrag

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
R_g	Å	GUINIER- oder Gyrationradius
R_s	m	Kugelradius
r	m	Radius
r_e	Å	Äquivalenzradius
S_{12}	m^2	Oberfläche von Poren mit r_1 bis r_2
S_{BET}	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	BET-Oberfläche
S_L	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Langmuir-Oberfläche
T	K	Temperatur
T_i	-	Schwächungskoeffizient
T_c	K	Kritische Temperatur
t_i	m	Dicke der ads. Schicht
V_{12}	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Volumen von Poren mit r_1 bis r_2
V_G	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Max. ads. Gasvolumen (Dubinin-Gl.)
V_M	Gew.-%	Flüchtige Bestandteile
V_{Mono}	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ (STP)	Monomolekulare Beladung
VR_r	Vol.-%	Vitrinitreflexion, random
W_0	g cm^{-3}	Max. Mikroporenvolumen, ads. Phase
Z	-	Kompressibilitätsfaktor

Griechische Bezeichnungen in alphabetischer Reihenfolge

Kürzel	Einheit	Beschreibung
α	-	Steigung (SANS)
β	-	Aktivitätskoeffizient (Dubinin-Gl.)
ε	kJ mol^{-1}	Adsorptionspotential
Γ	-	Gammafunktion
$\Delta\lambda/\lambda$	-	Wellenlängenauflösung
Φ	-	Relativdruck
Θ	-	Bedeckungsgrad
Θ_B	rad	Beugungswinkel
λ	Å	Wellenlänge
VIII		

ρ_0	g cm^{-3}	Massendichte
ρ_{ads}	g cm^{-3}	Dichte der ads. Phase
ρ_{SLD}	10^{10} cm^{-2}	Streulängendichte
$d\Sigma/d\Omega$	cm^{-1}	Makroskopischer Streuquerschnitt
Ω	rad	Raumwinkel
σ	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Fraktale Oberfläche
σ_x	-	Oberflächenfaktor

Abkürzungen in alphabetischer Reihenfolge

AFM	-	Atomic Force Microscope
BET	-	BRUNAUER-EMMET-TELLER
BSU	-	Basic Structural Unit
CBM	-	Coalbed Methane
CI	-	CRANSTON-INKLEY
DA	-	DUBININ-ASTAKHOV
DR	-	DUBININ-RADUSHKEVICH
Fl	Gew.-%	Flüchtige Bestandteile
FT-IR	-	Fourier-Transformations- Infrarot-Spektrometrie
ITM	-	Indirect Transformation Method
LLP	-	Liquid –Like-Particle
MOD	-	Molecular Orientation Domain
SANS	-	Small Angle Neutron Scattering
SLP	-	Solid-Like-Particle
STP	K und MPa	Standard Temperature Pressure
TEM	-	Transmission Electron Microscope
TVFM	-	Theory of Volume Filling of Micropores
VR_r	%	Vitrinite Reflectance, random

Vorwort

Kurzfassung

Abstract

Verzeichnis der Abkürzungen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Zielsetzung der Arbeit	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	2
2. Porenstruktur – Stand des Wissens	3
2.1 Adsorptionsexperimente	4
2.2 Röntgen- und Neutronenstreuungsexperimente	8
2.3 Qualitative Beschreibung des strukturellen Aufbaus von Kohlen	10
3. Herkunft und stratigraphische Stellung der Proben	16
3.1 Lage des Probengebietes	16
3.2 Geologische Geschichte des Ruhrkarbons	17
3.3 Lithologische und stratigraphische Stellung der Proben	20
4. Organisch-geochemisch und organisch-petrographische Methodik	23
4.1 Vitritreflexionsanalyse	23
4.2 Mazeralgruppenanalyse	23
4.3 Bestimmung der Asche- und Mineralgehalte	23
4.4 Bestimmung der Analysenfeuchte und Einstellen der Gleichgewichtsfeuchte	24
4.5 Elementaranalyse	24
4.6 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie	25
4.7 Gaschromatographische Untersuchungen an Flözgasproben	25
5. Methodik der Gasadsorptionsmessungen	26
5.1 Niederdruckmessungen	26
5.1.1 Messapparatur	26
5.1.2 Messungen mit CO ₂ bei 273 K an trockenen Proben	26

5.1.3	Messungen mit CO ₂ bei 275 K an feuchten Proben	27
5.1.4	Messungen mit N ₂ bei 77 K	28
5.2	Hochdruckmessungen	28
5.2.1	Versuchsaufbau	29
5.2.2	Berechnung der Zellenvolumina und des Totvolumens	31
5.2.3	Berechnung der adsorbierten Stoffmenge an trockenen Proben	33
5.2.4	Berechnung der adsorbierten Stoffmenge an feuchten Proben	34
5.3	Theorien zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes	36
5.3.1	Allgemeines	36
5.3.2	LANGMUIR-Isotherme	37
5.3.3	BRUNAUER-EMMET-TELLER-Isotherme	40
5.3.4	CRANSTON-INKLEY-Methodik	41
5.3.5	Theorie der Mikroporenfüllung (Theory of Volume Filling of Micropores)	45
5.3.6	Theoretischer Ansatz von MEDEK	50
6.	Methodik und Theorie und Kleinwinkelneutronenstreuungsexperimente	52
6.1	Probenvorbereitung	52
6.2	Aufbau des Messinstruments KWS 1 und Datenaufnahme	52
6.3	Auswertung der SANS-Daten	55
6.3.1	Bestimmung der fraktalen Dimension und Oberfläche	55
6.3.2	Berechnung der Streulängendichte	57
6.3.3	Bestimmung der SANS-Porenradienverteilungen	58
6.3.4	Berechnung des Gyrationradius	58
7.	Ergebnisse der Datenaufnahme	60
7.1	Ergebnisse der kohlepetrographischen Untersuchung	60
7.2	Asche- und Mineralgehalte	60
7.3	Analysenfeuchte und Gleichgewichtsfeuchte	61
7.4	Ergebnisse der Elementaranalyse und der Bestimmung flüchtiger Bestandteile	63
7.5	Ergebnisse der Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FT-IR)	64
7.6	Ergebnisse der Flözgasanalyse	66
7.7	Ergebnisse der Aufnahme von Niedrigdruckisothermen	67
7.7.1	CO ₂ -Isothermen bei 273 K an trockenen Proben	67

7.7.2	CO ₂ -Isothermen bei 275 K an feuchten Proben	68
7.7.3	N ₂ -Isothermen bei 77 K an trockenen Proben	70
7.8	Ergebnisse der Aufnahme von Hochdruckisothermen	71
7.8.1	CH ₄ -Isothermen bei 313 K an trockenen Proben	71
7.8.2	CH ₄ -Isothermen bei 313 K an feuchten Proben	72
7.8.3	CO ₂ -Isothermen bei 275 K (Hochdruck) an trockenen Proben	74
7.9	Ergebnisse der Aufnahme von Neutronenstreuungsintensitäten	75
8.	Ergebnisse der Modellierung der Messdaten	77
8.1	Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH ₄ -Hochdruckisothermen	77
8.1.1	Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH ₄ - Hochdruckisothermen an trockenen Proben	77
8.1.2	Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH ₄ - Hochdruckisothermen an feuchten Proben	78
8.2	Ergebnisse der BET-Modellierung von CO ₂ -Hochdruckisothermen an trockenen Proben	80
8.3	Ergebnisse der TVFM-Modellierung von CO ₂ -Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (273)	81
8.3.1	Ergebnisse der DUBININ-RADUSHKEVICH-Modellierung von CO ₂ Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (273 K)	82
8.3.2	Ergebnisse der MEDEK-Modellierung von CO ₂ - Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (273 K)	83
8.4	Ergebnisse der TVFM-Modellierung von CO ₂ -Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben (275 K)	85
8.4.1	Ergebnisse der DUBININ-RADUSHKEVICH-Modellierung von CO ₂ - Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben (275 K)	86
8.4.2	Ergebnisse der MEDEK-Modellierung von CO ₂ - Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben (275 K)	87
8.5	Ergebnisse der Modellierung von N ₂ -Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (77 K)	89
8.5.1	Ergebnisse der Modellierung von N ₂ -Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (77 K) nach dem BET-Modell	89
8.5.2	Ergebnisse der Modellierung von N ₂ -Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (77 K) nach dem MEDEK-Modell	91

8.6 Ergebnisse der Modellierung der Neutronenstreuungsdaten	94
8.6.1 Ergebnisse der Berechnung fraktaler Oberflächen sowie der fraktalen Dimension aus Neutronenstreuungsdaten	94
8.6.2 Ergebnisse der Berechnung von Porendurchmesserverteilungen aus Neutronenstreuungsdaten nach der Indirect Transformation Method	97
8.6.3 Ergebnisse der Berechnung des Gyrationradius R_g aus Neutronenstreuungsdaten	98
9. Diskussion der Ergebnisse	100
9.1 Diskussion zur Mikroporosität	100
9.2 Diskussion zur Meso- und Makroporosität	103
9.3 Einfluß der Feuchte	108
9.4 Einfluß von Feuchte und Porenstruktur auf die Adsorption von überkritischem CH_4	115
9.5 Zur Speicherung und Förderung von CBM (Coalbed Methane)	118
9.5 Anmerkungen	120
10. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	122
11. Literaturverzeichnis	125
12. Anhang	138
Anhang A: Rohdaten - CO_2 -Niedrigdruckisothermen (273 K)	138
Anhang B: Rohdaten - CO_2 -Niedrigdruckisothermen (275 K)	139
Anhang C: Rohdaten - N_2 -Niedrigdruckisothermen (77 K)	140
Anhang D: Rohdaten - CH_4 -Hochdruckisothermen, trocken (313 K)	141
Anhang E: Rohdaten - CH_4 -Hochdruckisothermen, feucht (313 K)	144
Anhang F: Rohdaten - CO_2 -Hochdruckisothermen (275 K)	147
Anhang G: Rohdaten - FT-IR-Spektren	148
Anhang H: Rohdaten – Neutronenintensitätsverteilungen	158
Anhang I: Grafische Korrelation VR_r -Flüchtige Bestandteile	162
Anhang J: Guinierplots	163

1 Einführung

In diesem Kapitel sollen neben der Beschreibung der Zielsetzung dieser Arbeit einige einführende Gedanken zum Thema „Rohstoff Kohle“ und über den Einfluss der in dieser Arbeit untersuchten Parameter auf die damit verbundenen Anwendungen gegeben werden.

1.1 Einleitung

Kohlen sind komplexe heterogene Feststoffe, die sich in ihren Eigenschaften und in ihrer Eignung für verschiedenste Anwendungen (VAN KREVELEN 1993) stark unterscheiden. Diese Heterogenität basiert auf dem makromolekularen Umbau der chemischen Struktur im Zuge der Inkohlung, d.h. der Umwandlung von Pflanzenresten in Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit. Die sich ständig verändernde chemische und physikalische Struktur von Kohlen im Laufe der Inkohlung spielt besonders für technische Anwendungen eine entscheidende Rolle. Kohle wird als Ausgangsmaterial für viele Produkte benutzt, wie z.B. Aktivkohlen, Fullerene, Molekularsiebe, metallurgischen Koks oder Phosphor (SCHOBERT & SONG, 2002). Die wichtigste Anwendung von Kohlen aber bleibt die Nutzung als Energiequelle. Unter dem Eindruck weltweit ständig wachsenden Energiebedarfs spielt die Verfügbarkeit über langfristige Zeiträume eine wesentliche Rolle. Die weltweiten Reserven an Kohle belaufen sich auf 486 Milliarden Tonnen Öläquivalent, je nach Szenario führt dies zu einer Verfügbarkeit von 177 bis 527 Jahren. Die Reserven an Öl und Gas sind (Stand 1999) nach 41 bzw. 63 Jahren erschöpft (ALPERN et al. 2002).

Von den verschiedenen Möglichkeiten der Energiegewinnung aus Kohlen sollen hier nur zwei genannt werden, für die diese Arbeit relevant ist, die Gewinnung und Förderung von Flözgas und die Verbrennung von Kohlen.

Die Gewinnung von Flözgas oder Coal Bed Methane (CBM) ist besonders in den USA eine wachsende Industrie (PREUSSE & SCHNEIDER 1992). Während der chemischen Umsetzung im Zuge der Inkohlung werden gasförmiger Produkte (CH_4 , CO_2 , N_2 , CO), sogenannte Inkohlungsgase, abgespalten. Die dabei entstandene Menge übersteigt diejenige, die sich innerhalb der Kohle als sogenanntes Flözgas speichern läßt, bei weitem. Das überschüssige Gas entweicht dabei entweder in die Atmosphäre oder sammelt sich, sofern es die geologischen Bedingungen zulassen, in Erdgaslagerstätten. Das zu über 90% aus CH_4 bestehende Flözgas ist dabei hauptsächlich durch physikalische Adsorption auf der inneren

Oberfläche der Kohle gebunden. Die Gasadsorptionskapazität der Kohlen ist, neben Druck und Temperatur, im wesentlichen von der Reife der Kohle und damit von deren Porenstruktur abhängig (BUSTIN & CLARKSON 1998). Ein weiterer wichtiger Faktor ist der Wassergehalt oder die Feuchte in der Porenstruktur, die die Gasadsorptionskapazität reduziert (JOUBERT et al. 1973). Die Wechselwirkungen zwischen Druck, Temperatur, Porenstruktur und Feuchte bestimmen den möglichen Gasinhalt einer Flözgaslagerstätte. Auf eine weiterführende Anwendung in diesem Kontext, dem ECBM (Enhanced Coalbed Methane) soll nur am Rande eingegangen werden. Dabei wird CO_2 (Stichwort: Treibhausgas) in Kohleflöze gepresst und dort gespeichert. Gleichzeitig wird das verdrängte CH_4 als Brenngas gewonnen.

Zur Zeit werden 34% der erzeugten globalen Energie aus der Verbrennung von Kohle gewonnen (WILLIAMS et al. 2002). Besonders Länder wie China, Indien aber auch die USA setzen zunehmend auf die Nutzung dieser billigen Energie. Dies führt zu einem Bedarf nach Technologien, die den Verbrennungsprozess hinsichtlich Effizienz und Emissionsverringern optimieren. Die Simulation von Verbrennungsprozessen ist dabei die erste Wahl, die Eingabeparameter hinsichtlich der physikalischen Struktur von Kohlen bleiben dabei jedoch weitgehend spekulativ. Die Schwierigkeit liegt in der Vorhersage der initialen inneren Oberfläche, des Durchschnittsporendurchmessers und dem Aschegehalt des devolatilisierten Kohlepartikels (WILLIAMS et al. 2002). Die hier vorgestellten Methodiken und Ergebnisse können helfen, Eingabeparameter für die Simulation von Verbrennungsprozessen in Kohlen besser zu definieren.

Das primäre Ziel dieser Arbeit, die (quantitative) Beschreibung der Porenstruktur von Kohlen in Abhängigkeit von der Reife, ist ein Schlüssel zum Verstehen der (qualitativen) chemischen und physikalischen Veränderungen während des Inkohlungsprozesses. LARSEN et al. (1985) fassten diesen Sachverhalt treffend zusammen: „The macromolecular network structure of this complex material must be fully characterized if we have any real hope of understanding its chemistry“.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Erfassung der quantitativen Veränderungen der Porenstruktur von Kohlen mit der Reife. Darüber hinaus soll deren Wechselwirkung mit Gasen und Wasser untersucht werden.

2. Porenstruktur von Kohlen – Stand des Wissens

Die quantitative Aufschlüsselung der Porenstruktur von Kohle war eines der grossen Ziele der Kohleforschung des letzten Jahrhunderts. Der Umstand, dass der überwiegende Teil des Porenspektrums sich im Bereich von Nanostrukturen befindet, sowie die ausgeprägte Heterogenität von Kohlen erschwerte die Untersuchungen. Dies führte zu einer Vielzahl an verschiedenen Forschungsansätzen, die Teilergebnisse, aber kein geschlossenes Bild brachten. Die Möglichkeiten der quantitativen Beschreibung von Nanostrukturen sind begrenzt, da die „Untersuchungs sonden“ sich im Bereich der Strukturen befinden müssen. Die wesentlichen Methodiken waren und sind Adsorptionsexperimente mit Gasen und Streuungsexperimente durch Röntgen- und Neutronenwellen. Auf diesen Methodiken soll in den Kapiteln 2.1 und 2.2 das Hauptaugenmerk liegen.

Wertvolle Ergebnisse zur qualitativen Erfassung der Struktur von Kohlen brachten Elektronenmikroskopieexperimente. Hervorzuheben sind die TEM-Arbeiten der sogenannten „Oberlin-Schule“ (OBERLIN 1979, 1984). AGNES OBERLIN und ihre Mitarbeiter, vor allem JEAN-NÖEL ROUZAUD und seine fundamentale 1990er Arbeit, erzeugten durch die Einführung neuer Techniken in die TEM (002 Dark Field Mode, Bildanalyse) wichtige qualitative Daten. Ein wesentliches Resultat dieser Arbeiten war das Erkennen zweier unterschiedlicher molekularer Komponenten. Ungefähr zur gleichen Zeit, Mitte/Ende der 80er Jahre, führten die Ergebnisse von LARSEN und seinen Mitarbeitern (besonders KOVAC) zu einem ähnlichen Resultat. Ihre Arbeiten zur Extraktion der „mobilen Komponente“ von Kohlen führten zum sogenannten „Host-Guest“-Modell und unterstrichen die TEM-Resultate. Die Ergebnisse von OBERLIN, ROUZAUD und LARSEN werden in Kapitel 2.3 eingehend diskutiert.

Eine weitere Untersuchungsmethode, die Quecksilberporosimetrie, eingeführt von RITTER & DRAKE (1945), leidet an der Kompressibilität der Kohle, die bisher nicht herausgerechnet werden kann. Quecksilberporosimetrie wird in Verbindung mit Kohle nur noch zur Bestimmung der „absoluten Porosität“ verwendet. Hier wird von der Vorgabe ausgegangen, dass Quecksilber beim sogenannten Anlegedruck die Kohlepartikel nur umschliesst und nicht eindringt, wohingegen Helium alle Bereiche der Kohlestruktur erreicht. Die Differenz der Volumen ergibt die „absolute Porosität“ der Probe.

2.1. Adsorptionsexperimente

Die Adsorptionsuntersuchungen lassen sich grob in zwei grosse Bereiche teilen; zum einen die Messungen im Niederdruckbereich, d.h. die Aufnahme von Isothermen im Dampfdruckbereich und Messungen im Hochdruckbereich, zumeist im überkritischen Zustand der Gase. Die Niederdruckexperimente dienen der Ermittlung von strukturellen Parametern, während Hochdruckexperimente zur Bestimmung der Sorptions- bzw. Speicherkapazität von Gasen herangezogen werden, wobei auch diese Daten Rückschlüsse auf die Porenstruktur zulassen (BUSTIN & CLARKSON 1998).

Die ersten systematischen Experimente fanden Anfang der 50er Jahre statt. LE ROY MALHERBE (1951), LECKY et al. (1951) und ZWIETERING et al. (1951) führten Untersuchungen nach der Methode von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (1938) (siehe Kapitel 5) mit Stickstoff und Argon bei 77 K bzw. 90 K durch. Die ermittelten spezifischen Oberflächen zwischen $0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ führten zu heftigen Diskussionen, da Experimente mit der „Heat of Wetting“-Methodik weit höhere spezifische Oberflächen vermuten liessen. Die niedrigen Werte wurden der Messtemperatur zugeschrieben, die für eine Schliessung der Poren verantwortlich sein sollte. ZWIETERING & VAN KREVELEN (1954) griffen diese Annahme auf und führten eine Messreihe mit Helium an Kohlen zwischen 373 K und 77.3 K durch. In ihrer Untersuchung stellten sie fest, dass Helium auch bei 77.3 K Zugang zu allen Poren hat. Sie schlossen daraus, dass die Kohlestruktur aus zwei separaten Systemen besteht. Ein Teil der Struktur ist nicht zugänglich für Gase wie Stickstoff und Methan, es sei denn, sie überschreiten eine entsprechende Aktivierungsenergie, d.h. eine entsprechende Messtemperatur. Helium hingegen ist in der Lage, auch den ultrafeinen Teil der Struktur zu erreichen. Die Ergebnisse bezüglich der aktivierten Diffusion wurden wenig später von WALKER & GELLER (1956) belegt, die Messungen mit Kohlendioxid bei 195 K ($175 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und mit Stickstoff bei 77 K ($11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) an einem Anthrazit durchführten. Der Unterschied wurde auf die höhere Temperatur zurückgeführt (VAN KREVELEN 1993).

1960 stellte DUBININ (1960) die auf der Adsorptionspotentialtheorie von POLANYI (1932) basierende „Theorie der Füllung von Mikroporen“ vor, die sich später als sehr geeignetes Werkzeug zur Ermittlung von Strukturparametern von kohlenstoffhaltigen Adsorbenten erweisen sollte. Die ersten Arbeiten wurden von MARSH und seinen Mitarbeitern durchgeführt. MARSH & SIEMIENIEWSKA (1965) führten Niederdruckmessungen mit CO_2 bei 195, 273 und 298 K an Steinkohlen durch. Die Isothermen wurden mit der Dubinin-Gleichung interpretiert. Die Ergebnisse zeigten, dass Kohlen mit höherer Reife eine grössere

spezifische Oberfläche als Kohlen mit niedriger Reife haben. Die spezifischen Oberflächen bewegten sich zwischen 150 und 190 m² g⁻¹. Das quadrupole Moment des CO₂-Moleküls wurde als vernachlässigbar für die Interpretation der Isothermen ausgemacht. Wenige Jahre später untersuchten TODA et al. (1970) 17 Steinkohlen (zwölf japanische und fünf andere) mit einem Kohlenstoffgehalt zwischen 72.7 und 93.2 % mittels Niederdruckisothermen mit CO₂ bei 253, 273, und 298 K. Es wurde das Mikroporenvolumen berechnet und eine Möglichkeit zur Ermittlung der differentiellen Adsorptionswärme mit Hilfe der Dubinin-Polanyi Gleichung aufgezeigt. Die Mikroporenvolumina der japanischen Kohlen waren kleiner als die der anderen Kohlen. Dies wurde auf den höheren Wasserstoffgehalt der japanischen Kohlen zurückgeführt. Weiterhin wurde ein ausgeprägtes Mikroporenminimum im Bereich um 84 % Kohlenstoff festgestellt. Die lässt sich aus Abbildung 2-1 erkennen, in der Ergebnisse von TODA et al. (1970), AMARASEKERA et al. (1995) und PRINZ (1997) wiedergegeben werden.

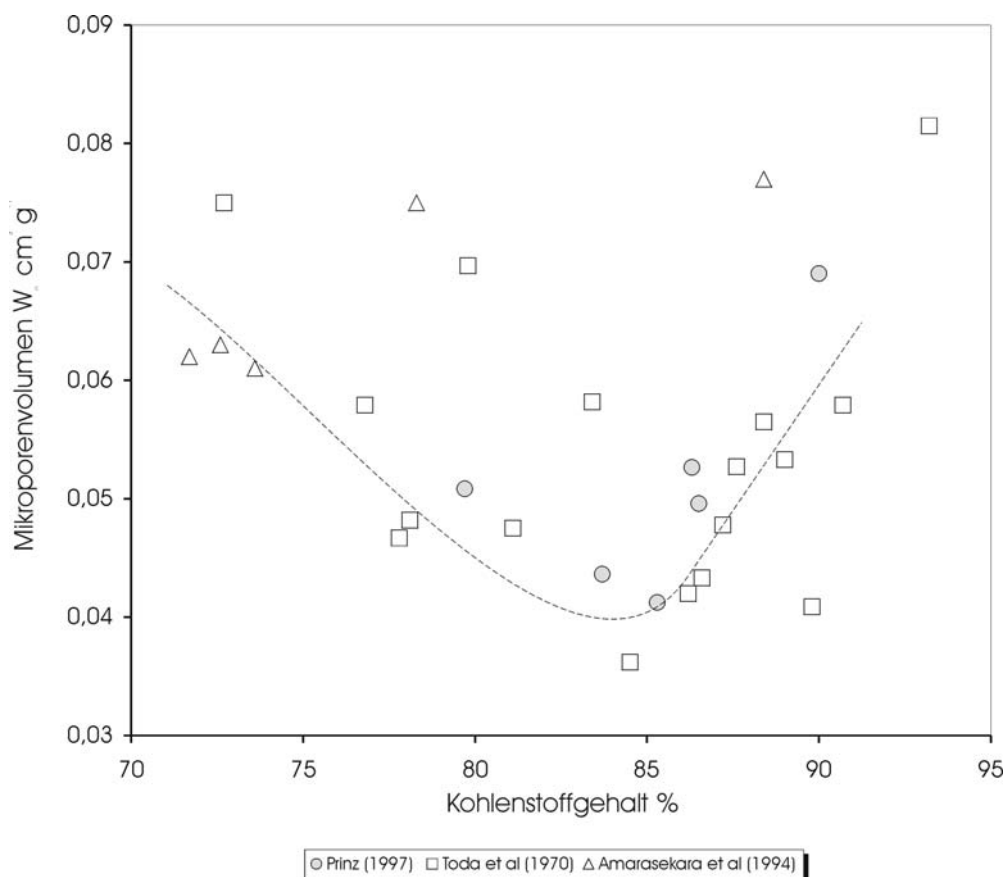


Abbildung 2-1: Gemessene Mikroporositäten an trockenen Steinkohlen (273K, Dubinin-Radushkevich Modell). Werte entstammen den Arbeiten von TODA et al. (1970), AMARASEKERA et al. (1995) und PRINZ (1997).

GAN, NANDI & WALKER Jr (1972) untersuchten mit einer Kombination aus Gasadsorption (Niedrigdruck, N_2 bei 77 K und CO_2 bei 298 K) und Quecksilberporosimetrie die Porosität von Kohlen in einem Bereich zwischen 63.3 und 91.2% Kohlenstoffgehalt. Abgedeckt wurde dabei ein Porenspektrum von 1.2 – 2960 nm. Festgestellt wurde eine stark variierende, vom Reifegrad unabhängige Porosität zwischen 4.1 und 23.2%. In den Kohlen mit einem Kohlenstoffgehalt <75% wird die Porosität durch die Makroporen bestimmt, während im Bereich zwischen 76 und 84% Mikro- und Mesoporen den größten Porenraum stellen. Über 84% C dominieren Mikroporen.

AMARASEKERA, SCARLETT & MAINWARING (1995) bestimmten Mikroporen-Oberflächen, Porenradienverteilungen und Porenvolumina von Braun- und Steinkohlen aus verschiedenen australischen Becken mit Niedrigdruckisothermen bei 273 K mit CO_2 . Dabei wurden die Dubinin-Astakhov-Gleichung sowie der Medek-Ansatz benutzt. Die Mikroporenverteilung wurde als unabhängig vom Inkohlungsgrad gesehen und es wurde keine Präferenz der Adsorption von CO_2 in Hinsicht auf den Gehalt an Hydroxylgruppen festgestellt. Den Einfluss der Mazeralkomposition auf die Porenstruktur und die Gasadsorptionskapazität für Methan wurde von BUSTIN & CLARKSON (1998) untersucht. An zwölf Kohlen aus verschiedenen Becken (Kanada, Australien, USA) wurden CO_2 -Isothermen (173 K) und CH_4 -Isothermen (303 K) aufgenommen und Mikroporenvolumina, Mikroporenverteilungen und Gasadsorptionskapazitäten bestimmt. Wie TODA et al. (1970) stellten auch BUSTIN & CLARKSON (1998) ein Mikroporenminimum im high-volatile bituminous Bereich der Reife fest. Die Gasadsorptionskapazitäten liessen sich weder mit der Reife noch mit der Mazeralkomposition korrelieren. Die australischen Kohlen zeigten im Vergleich mit den amerikanischen Proben ein geringeres Mikroporenvolumen aber eine höhere Gasadsorptionskapazität. Die Erklärung für dieses Verhalten sahen BUSTIN & CLARKSON (1998) in dem Versuchsaufbau. Die Mikroporenversuche wurden an trockenen und die Messungen der Gasadsorptionskapazität an feuchten Proben durchgeführt. Die ersten Messungen der Gasadsorptionskapazität wurden von MOFFAT & WEALE (1955) an zehn britischen Steinkohlen bei 298 K und bis 1000 atm durchgeführt. Die Isothermen zeigen eine bis ca. 100 atm stark ansteigende Adsorption, die ein Maximum durchläuft, um dann, nach einem leichten Abfall bis ca. 200 atm, ein bei schwach absteigender Tendenz charakteristisches Niveau zu halten. Die Steinkohlen, die einen Kohlenstoffgehalt zwischen 80.7 und 93.7% aufwiesen, zeigten, bezogen auf die sorbierte Gasmenge bei 1000 atm, ein Minimum in der Sorptionskapazität im Bereich von 85 bis 90%, während sowohl bei den Kohlen mit höherem als auch mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt nahezu die doppelte

Gasmenge adsorbiert werden konnte. Ein weiterer Gegenstand der Untersuchungen waren die Änderungen in der Ausdehnung der Kohle während der Sorptionsmessungen. Die Größenänderungen bewegten sich zwischen 0.2 und 0.6% bis zu einem Druck von 150 atm, um dann bis 800 atm praktisch konstant zu bleiben. Wichtige Erkenntnisse hinsichtlich der Analytik erarbeiteten RUPPEL, GREIN & BIENSTOCK (1974). Sie führten Hochdruckversuche bis 150 atm bei 273, 303, und 323 K mit Methan an vier Steinkohlen mit Kohlenstoffgehalten zwischen 80.2 und 90.5% durch. Die Langmuir-Volumina lagen zwischen 19 und 28 cm³_{STP} g⁻¹. Die Messungen wurden mit verschiedenen Korngrößen (6-8, 80-100 und 270-325 mesh) wiederholt. Das Ergebnis dieser Arbeit war, daß im Bereich von 6-325 mesh (ca. 0.044 mm) kein Einfluß der Korngröße auf die Sorptionskapazität festzustellen war. Die Temperaturabhängigkeit der Sorption an Kohle ließ sich mit einer Abnahme der adsorbierten Gasmenge mit steigender Temperatur von 273 K auf 323 K nachweisen. Den Einfluss der Feuchte auf die Sorptionskapazität untersuchten JOUBERT, GREIN & BIENSTOCK (1973 & 1974). Gemessen wurde bei 303 K und Drücken bis 60 atm. Die Sorptionskapazität nahm mit steigendem Feuchtegehalt ab, bis zu einem für jede Kohle charakteristischen Wert. Oberhalb dieses Punktes wurde keine weitere Abnahme der Sorptionskapazität festgestellt. Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen dem natürlichen Sauerstoffgehalt und dem Sorptionsverhalten der feuchten Kohle festgestellt. Sauerstoffreiche Kohlen unterlagen einer deutlich größeren Reduktion der Sorptionskapazität durch Feuchte als sauerstoffärmere. GREAVES, OWEN, MCLENNAN & OLSZEWSKI (1993) führten Messungen bis ca. 70 bar bei 295.8 K mit CH₄/CO₂ Mischungen im Verhältnis 90/10 und 75/25 durch. Auch diese Experimente unterstrichen eine größere Affinität von Kohle zur Adsorption von CO₂ im Vergleich mit CH₄. BUSTIN & CLARKSON (1998) untersuchten den Einfluss der Mazeralzusammensetzung und der Reife auf die Gasadsorptionskapazität und Porenstruktur. Die Probenserie umfasste Proben aus Becken der USA, Kanadas und Australien. Es wurde kein Zusammenhang zwischen der Gasadsorptionskapazität und der Reife bzw. Mazeralzusammensetzung festgestellt. Auch konnte keine Korrelation zwischen der Mikroporenstruktur und der Gasadsorptionskapazität festgestellt werden. Obwohl australische Kohlen ein geringeres Mikroporenvolumen als amerikanische Kohlen besitzen, ist Gasadsorptionskapazität für Methan höher. BUSTIN & CLARKSON (1998) führten die Diskrepanz auf die Analytik zurück. Die CO₂-Messungen wurden an trockenen, die CH₄-Messungen an feuchten Kohlen durchgeführt.

2.2 Röntgen- und Neutronenstreuungsexperimente

Die ersten Röntgenuntersuchungen an Kohlen wurden von MAHADEVAN (1929) durchgeführt. Die von ihm und anderen in den 30er und 40er Jahren des vorigen Jahrhunderts durchgeführten Forschungsarbeiten hatten ihren Fokus auf mittlere und grosse Winkel. Die aus heutiger wissenschaftlicher Hinsicht dürftige Aussage dieser Untersuchungen bestand in der Erkenntnis, dass Kohle aromatische Ringstrukturen enthält. Die ersten Röntgenkleinwinkelstreuungsarbeiten (SAXS, Small Angle X-ray Scattering) an Kohlen gehen auf BRUSSET et al. (1943) und diverse Mitarbeiter in der Zeit zwischen 1943 und 1948 zurück. Sie bestimmten zum ersten Mal Guinieradien von Braunkohlen, die zwischen $R_g = 4.3$ und 6.1 nm lagen. Einige Jahre später erzielte HIRSCH (1954) wichtige Ergebnisse. HIRSCH erkannte in seinen Ergebnissen das Formieren von aromatischen Ringstrukturen, sogenannten Kristalliten. Er bestimmte den Abstand zwischen den Aromatenringen für Kohlen mit 78.3 bis 94.1% Kohlenstoffgehalt. Die Ergebnisse lagen zwischen 0.375 und 0.343 nm. Auf der Basis der Untersuchungen von RILEY (1944) formulierte HIRSCH zum ersten Mal einen „Trend“, der die Entwicklung von Kohlen mit der Reife nachzeichnet. Nach HIRSCH bestehen Kohlen bis zu einem Kohlenstoffgehalt von 85% aus aromatischen Lamellen, die über Querverbindungen in Kontakt stehen und mehr oder weniger willkürlich in alle Richtungen ausgerichtet sind, worauf sich die hohe Porosität dieses Systems gründet. HIRSCH nannte diese Struktur die „offene Struktur“. Den Bereich zwischen 85 und 91% Kohlenstoff, der typischen bituminösen Kohle, bezeichnete er als die „flüssige Struktur“. Die Lamellen zeigen eine gewisse Ausrichtung, die auf eine Bildung von Kristalliten mit zwei oder mehr Lamellen deutet. Die Anzahl der Querverbindungen nimmt drastisch ab. Damit einher geht auch die Abnahme der Porosität. Die „anthrazitische Struktur“ benennt Kohlen, die, wie der Name schon sagt, einen hohen Reifegrad über 91% Kohlenstoffgehalt haben. Die Querverbindungen zwischen den Lamellen sind vollständig verschwunden und durch Kohlenstoffverbindungen ersetzt worden, die die stark ausgerichteten, zunehmend graphitischen Lamellen verbinden. Eine schematische Darstellung des HIRSCH-Modells ist in Abbildung 2-2 zu sehen. 1957 führte DIAMOND ein weiteres, vereinfachtes Modell ein. Seine Methode basierte auf der Annahme der Existenz von Systemen, die einerseits aus perfekt regelmässigen aromatischen Ringen bestehen und andererseits aus vollständig amorphem Kohlenstoff. Zwar hielt seine Methodik der Überprüfung durch RULAND (1968) an amorphen Polymeren stand, es wurde aber konstatiert, dass seine Methodik für Kohlen nur

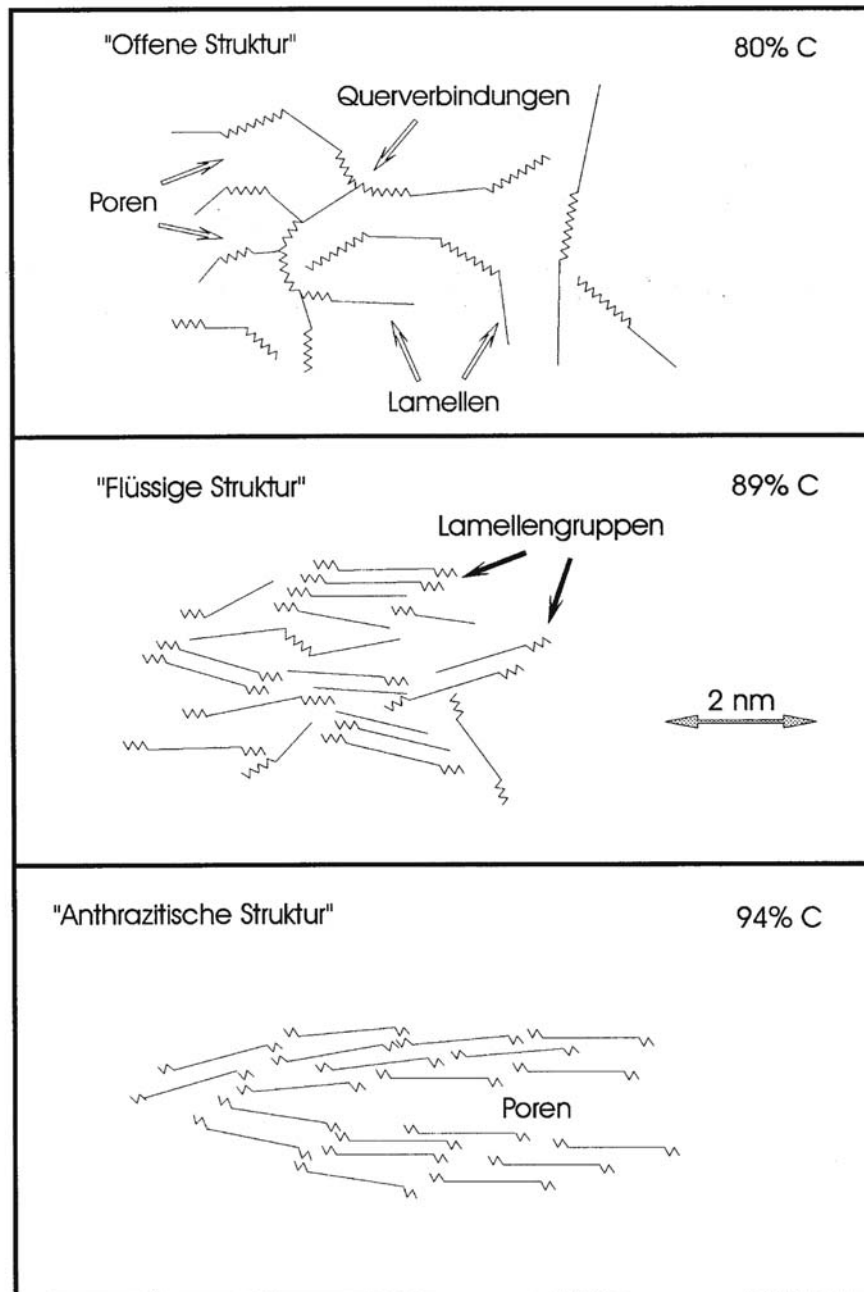


Abbildung 2-2: Schematische, überarbeitete Darstellung des Kohlestrukturmodells nach HIRSCH (1954).

bedingt anwendbar sei (VAN KREVELEN 1993). TRICKER et al. (1983) beschäftigten sich mit dem Einfluss der mineralischen Komponenten von Kohlen auf SAXS und SANS. Demnach ist der Einfluss von Mineralien für Neutronenmessungen nicht relevant. Für SAXS ist das Streuen von Poren und Mineralien ähnlich, die Anwesenheit von Pyrit erzeugt ein sehr starkes Streuen. TRICKER et al. (1983) nahmen ein bimodales Porensystem an, während KALLIAT et al. (1980) ein Porenmodell vorstellten, das auf der Annahme von Mikro-, Meso- und Makroporen basiert. Eine wichtige Neuerung war die Einführung fraktaler Geometrien in

die Kleinwinkelstreuungsmethodik. PFEIFER & AVNIR (1983), BALE & SCHMIDT (1984), WONG & BRAY (1988), TEIXIERA (1988), um nur einige zu nennen, entwickelten Modelle zur Bestimmung der fraktalen Dimension und deren Abhängigkeit von Oberflächen- und Massenfraktalen aus Streuungsdaten, sowie die Berechnung der spezifischen Oberfläche von Fraktalen. BALE & SCHMIDT (1984) untersuchten einen Lignit und ermittelten eine fraktale Dimension $D_s = 3.44$ und eine Oberfläche von $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. SVERGUN (1991, 1992) entwickelte auf der Basis der indirekten Transformationsmethodik eine Möglichkeit zur Bestimmung von Porenradienverteilungen in polydispersen Systemen. Damit war auch die Adaption dieser Methodik zur Ermittlung von Porenradienverteilungen in Kohlen gegeben. Die Bestimmung strukturspezifischer Parameter von Kohlen durch quantitative Röntgenstreuung war das Ziel von LU et al. (2001). LU et al. führten ein vereinfachtes Kohlestrukturmodell ein. In diesem Modell existieren zwei Typen von Kohlenstoffstrukturen, kristalliner (aromatisch) und amorpher (nicht-aromatisch) Kohlenstoff. Der Gehalt an Kohlenstoff steigt (kristallin) bzw. sinkt (amorph) linear mit der Reife. Die Grösse bzw. Höhe der Kristallitstrukturen wächst ebenfalls mit der Reife von 0,75 nm für Kohle mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen V_M von 34.5% auf 1.375 nm für $V_M = 9.6\%$. Der Durchmesser der Kristallitstrukturen ändert sich nicht reifeabhängig und beträgt 0.6 nm.

2.3 Qualitative Beschreibung des strukturellen Aufbaus von Kohlen

Zentrale Bedeutung hat das „two-phase“-Konzept, das prinzipiell bereits Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt war, ausgehend von der Beobachtung, dass Kohle aus einem festen (polymeren) und einem extrahierbaren Teil (Bitumen) bestand. Der erste, der den polymeren Charakter von Kohlen in ein strukturelles Modell fasste, war VAN KREVELEN (DORMANS & VAN KREVELEN 1960, VAN KREVELEN 1966). Aus diesen Ansätzen entwickelte VAHRMAN (1970) in den 70er Jahren die „Host-Guest“-Struktur oder auch „clathrate model“ genannt. Eine ähnliche, qualitativ aber genauere Beschreibung der Kohlestruktur basiert auf dem „Zwei-Komponenten“-Modell, das im Wesentlichen auf den Arbeiten von LARSEN (1985) sowie ROUZAUD & OBERLIN (1990) basiert. Entwickelt wurde das Konzept des „Zwei-Komponenten-Modells“ in den 80er Jahren von GIVEN et al. (1986) und MARZEC (1986) und basierte zunächst auf NMR-Daten, zeigte sich aber im Folgenden konsistent mit TEM-Arbeiten von ROUZAUD & OBERLIN sowie der Extraktionsanalytik von LARSEN et al., die wesentlich zu deren Weiterentwicklung beitrugen (ROUZAUD,

persönliche Mitteilung). Das Zwei-Komponenten-Modell ist das zur Zeit akzeptierte Kohlestrukturmodell (VAN KREVELEN 1993). Die Grundaussage des Modells ist, dass Kohle aus zwei Komponenten besteht, einer makromolekularen Komponente (ein dreidimensional-verbundenes Netzwerk) und einer molekularen Komponente, die sich in den Poren der makromolekularen Komponente befindet (VAN KREVELEN 1993). Die makromolekulare Komponente ist im Wesentlichen aus Kristalliten aufgebaut, die durch kovalente und nicht-kovalente Wechselwirkungen verbunden sind (NISHIOKA & LARSEN 1990). Grundbaustein der Kristallite sind aromatische Kohlenstofflamellen, sogenannte Basic Structural Units (BSUs), mit einem Durchmesser, der in den verschiedenen Arbeiten zwischen 6.0 – 6.2 Å (LU et al. 2001), < 7 Å (NELSON 1954), 7.6 Å (RULAND 1968), 7 Å - 9 Å (HIRSCH 1954) und 7.5 Å – 12 Å BRATEK et al. (2002) schwankten. Auch die Ergebnisse der Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) bestätigen, dass die BSUs sich in der Größenordnung ≈ 10 Å befinden (OBERLIN 1979, 1984). Damit einher gehen auch die Interpretationen über die Anzahl der Aromaten innerhalb eines BSUs auseinander. LU et al. (2001) gehen von einem Benzolring über den gesamten Reifebereich aus, NELSON (1954) von bis zu vier kondensierten aromatischen Ringen, DIAMOND (1957) von bis zu fünf, ebenso wie aktuell BRATEK et al. (2002).

Mit zunehmender Reife vergrößern sich diese Strukturen durch „Stapelung“ weiterer BSUs zu Kristalliten. Über die Größenveränderungen der Kristallite mit der Reife gehen die Interpretationen der verschiedenen Arbeiten auseinander. ROUZAUD & OBERLIN (1990) beschreiben die mittels TEM detektierten BSUs als aromatische Lagen von 4 bis 12 Ringen, die Kristallite bis zu einer Höhe von 3 Lagen ausbilden können. LU et al. (2001) sehen das Anwachsen der Kristallite als einen nur in die „Höhe“ stattfindenden Prozess, während der Durchmesser der BSUs über den gesamten Reifebereich konstant bleibt. Sie ermittelten an Kohlen mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (daf) zwischen 34.5 % und 9.6 % ein Anwachsen der Kristallithöhe von 7.5 Å auf 13.75 Å. BRATEK et al. (2002) beschreiben in einer aktuellen Veröffentlichung ein genau gegenteiliges Verhalten. In einem hochreifen Bereich zwischen 14 % und 2 % flüchtiger Bestandteile (daf) veränderte sich die Kristallithöhe nicht (≈ 16 Å), während der BSU-Durchmesser bzw. die „Breite“ der Aromatenschicht mit der Reife zunahm. Diese Interpretation wird durch NMR-Arbeiten an künstlich gereiften Vitriniten gestützt (SCHENK et al. 1990), die ein temperaturbedingtes Anwachsen polyaromatischer Strukturen durch Umwandlung von aliphatisch in aromatisch gebundenen Kohlenstoff beschreiben. Auch andere Autoren (SCHUYER & VAN KREVELEN 1955, DIAMOND 1957) ermittelten ein sehr starkes Anwachsen der Grösse der

BSUs für Proben mit einem Kohlenstoffgehalt $> 94\%$. In diesem Sachverhalt könnte auch der Grund für das exponentielle Ansteigen der Absorption und der Anisotropie im hochanthrazitischen Bereich liegen (VAN KREVELEN 1993, BRATEK et al. 2002). Eine mögliche Erklärung ist das starke Ansteigen von direkten Kohlenstoffbindungen im Bereich $> 87\% \text{ C}$.

Einig sind sich alle Autoren, dass eine Verringerung der Aromatenabstände (d_{002}) zwischen den BSUs mit der Reife stattfindet. Die Werte des sogenannten d-spacings liegen in allen Arbeiten (NELSON 1954, HIRSCH 1954, ERGUN 1968, LU et al. 2001, BRATEK et al. 2002) zwischen $3.43 \text{ \AA}$ und $3.92 \text{ \AA}$.

Auch wenn die Ergebnisse hinsichtlich des „Wachstums“ der BSUs und der Kristallite in „Höhe“ und „Breite“ kein vollkommen deckungsgleiches Bild ergeben, steht ausser Frage, dass die aromatischen Strukturen mit der Reife grösser werden.

Die BSUs und Kristallite spielen für die hohe Mikroporosität von Kohlen eine entscheidende Rolle. Ein wesentlicher Punkt in diesem Zusammenhang ist nicht nur die Dimension dieser Strukturen, sondern auch deren Ordnung sowie Bindung untereinander. Aus diesem Grund soll hier genauer auf das „Zwei-Komponenten“-Modell eingegangen werden, das im Wesentlichen von LARSEN und ROUZAUD & OBERLIN geprägt wurde. ROUZAUD & OBERLIN (1990) untersuchten gemahlene Kohleproben verschiedener Reife, deren Partikelgrösse sich im Bereich von wenigen hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern befand. Eine wesentliche Erkenntnis dieser Arbeit liegt in der Identifizierung von Partikeln mit zwei unterschiedlichen Morphologien:

- „Solid-like particles“ (SLP), die, nach dem Mahlen, kantige, winkelige Fragmente ergeben und eine zufällige Verteilung von BSUs bzw. Kristalliten aufweisen (turbostratisch). Diese zufällige Verteilung ändert sich über einen weiten Reifebereich nicht; erst ab $\approx 1.4\% \text{ VR}_r$ bilden sich kleinere ($\approx 100 \text{ \AA}$) Molecular Orientation Domains (MOD). In diesen Zonen findet eine schwache Parallelisierung bzw. Einreglung der Kristallite statt. Die SLP-Partikelform machte den weitaus grössten Anteil der Probenpartikel aus. Diese Partikel sind Bruchstücke des makromolekularen Netzwerkes bzw. der Matrix.
- „Liquid-like particles“ (LLP), deren Form als tropfenförmig beschrieben wird. Deren Anteil ist in Abhängigkeit von der Reife deutlich geringer, im Bereich von einigen wenigen bis 20 Prozent. Die Autoren unterstrichen den Umstand, dass sich eine exakte Quantifizierung als sehr schwierig erwies, da die Verteilung der Partikel auf den TEM-Gittern sehr heterogen war. Die Entwicklung der LLPs ist durch ein Anwachsen der

MODs von 50 Å ($VR_r \approx 0.5 \%$) auf 1000 Å ($VR_r \approx 1.4 \%$) gekennzeichnet. Im Bereich über $\approx VR_r 1.4 \%$ sind die LLPs verschwunden, d.h., sie sind wahrscheinlich in das makromolekulare Netzwerk der Kohlen integriert worden. LLPs werden auch als „mobile Komponente“ der Kohlenstruktur bezeichnet, da ihr Anteil weitestgehend mit dem Gehalt an löslichen Bestandteilen der Kohle korreliert (β -Resine, die Fraktion, die in Toluol bei 80 °C unlöslich und in Anthrazenöl bei 380 °C löslich ist). Die LLPs bestehen aus kleinen aromatischen und aliphatischen Molekülen, die durch Adsorption oder schwache Bindungen miteinander verbunden sind (ROUZAUD, persönliche Mitteilung), wodurch den Kristalliten innerhalb dieser Strukturen eine gewisse „Mobilität“ beschieden wird, wenn durch Abspaltung von funktionalen Gruppen eine Neustrukturierung möglich ist. Damit liesse sich auch das Anwachsen der MODs innerhalb der LLPs mit der Reife erklären. Diese Partikel stellen die molekulare Komponente des „Zwei-Komponenten“-Modells dar.

Die molekulare Komponente verschwindet bis 1.4 % VR_r weitgehend bzw. wird vom makromolekularen Netzwerk aufgenommen. Einen präzisen Schwellenwert für die Assimilierung der molekularen Komponente in das makromolekulare Netzwerk anzugeben ist nicht möglich, da in dem Probensatz (Reifebereich 0.44 % - 5.15 % VR_r) von ROUZAUD & OBERLIN (1990) zwischen 0.84 % und 1.41 % VR_r eine Lücke bestand. In diesem Fenster muss das Verschwinden der molekularen Komponente bzw. der LLPs liegen.

Abschliessend soll noch auf einen bemerkenswerten Punkt hingewiesen werden. In einer nicht veröffentlichten Arbeit von François Fortin der Universität von Orléans mit unterschiedlicher Probenvorbereitung liessen sich LLP nicht nachweisen. Im Unterschied zur ersten Untersuchung von ROUZAUD & OBERLIN mahlte Fortin die Proben nicht auf, sondern erzeugte dünne Schichten mit Hilfe eines Ultramikrotoms. Reifeabhängige Effekte beim Aufmahlen von Kohlen sind hinreichend bekannt (z.B. Fraktionierung von Mazeral- oder Mikrolithotypen durch verschiedene Partikelgrößen) und daher wird angenommen, dass das Mahlen eine Koaleszenz kleinerer LLPs hervorruft (ROUZAUD, persönliche Mitteilung). Auf die Verteilung und Dimension der LLPs lässt sich daher noch keine eindeutige Antwort geben. Geht man davon aus, dass die LLPs fein dispers (im Bereich weniger 10er Nanometer) im makromolekularen Netzwerk verteilt sind, könnten hier auch die Limitierungen der TEM-Technik offenkundig werden. So lassen sich nur perfekt planare BSUs bzw. Kristallite erkennen, die der einzige periodische Teil der Kohle sind. Daraus folgt, dass chemische Gruppen oder isolierte nicht-periodische Moleküle „unsichtbar“ sind, ein Umstand, der auch bei der Interpretation von Daten unreifer Kohle problematisch ist (ROUZAUD & OBERLIN,

1990). Ein weiterer Nachteil der TEM-Technik liegt in dem Umstand, dass zwischen offener und geschlossener Porosität nicht unterschieden werden kann.

LARSEN und seine Co-Autoren (bes. NISHIOKA 1990) entwickelten ein ähnliches Kohlestrukturmodell. Mittels Extraktionschemie zeichnen sie ein Bild der Struktur von bituminösen Kohlen als ein verbundenes Netzwerk aromatischer Einheiten, in denen sich gelöste organische Makromoleküle sowie kleinere Moleküle befinden, die hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken und van der Waals-Kräfte an das Netzwerk gebunden sind. Dieses (unlösliche) Netzwerk ist sowohl durch kovalente als auch durch nicht-kovalente Wechselwirkungen miteinander verbunden, wobei auch hier die Wasserstoffbindungen eine wichtige Rolle spielen.

LARSEN & WEI (1988) gehen auch auf den plötzlichen Wechsel der physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität von Kohlen ab 86-88 % C (VAN KREVELEN 1993) ein und sehen in diesem „coalification jump“ den Beginn von zusammenhängenden Stapel-Wechselwirkungen zwischen polynuklearen aromatischen Systemen, die zunehmend durch kovalente Bindungen verbunden sind. Auch NISHIOKA & LARSEN (1990) erkennen in diesem Wechsel den Beginn gemeinsamer Wechselwirkungen aromatischer Systeme. Unklar ist, ob das plötzliche Ansteigen der Bedeutung von Stapel-Wechselwirkungen durch die Zunahme der Grösse oder der Konzentration aromatischer Systeme bedingt ist. LARSEN & WEI (1988) spekulieren, dass, wenn eine kritische Konzentration von aromatischen Gruppen bei ca. 87 % C erreicht ist, die aromatisch-aromatischen Stapelwechselwirkungen zur plötzlichen Entwicklung eines sehr fest gebundenen Netzwerks führen. VAN KREVELEN (1993) kommentiert diese Annahme zustimmend mit einem Zitat aus FLORY (1953), in dem darauf hingewiesen wird, dass ein solches Verhalten beim Überschreiten einer kritischen Konzentration für Kondensationspolymerisationen typisch ist.

ROUZAUD & OBERLIN (1990) sehen die Formierung von parallel orientierten Zonen (MODs) mit der Reife als einen linear ansteigenden Prozess. Abbildung 2-3 zeigt das Anwachsen der MODs in den „liquid-like particles“ bzw. der „liquid-like phase“. Einschränkend muss man hinzufügen, dass sich Abbildung 2-3 nur auf das Anwachsen der Größe der einzelnen MODs bezieht; eine absolute Quantifizierung aller MODs ist mit der von ROUZAUD benutzten Methodik nicht möglich.

Die LLPs sind ab VR_T 1.4 % verschwunden bzw. nur noch rudimentär vorhanden und Teil der makromolekularen Struktur geworden. Ab VR_T 1.4 % finden sich die ersten MODs in den SLPs (s.o.), die sich in der Größenordnung von 100-200 Å befinden (ROUZAUD, persönliche Mitteilung). Diese Annahmen unterstreichen die Ergebnisse von LU et al. (2001),

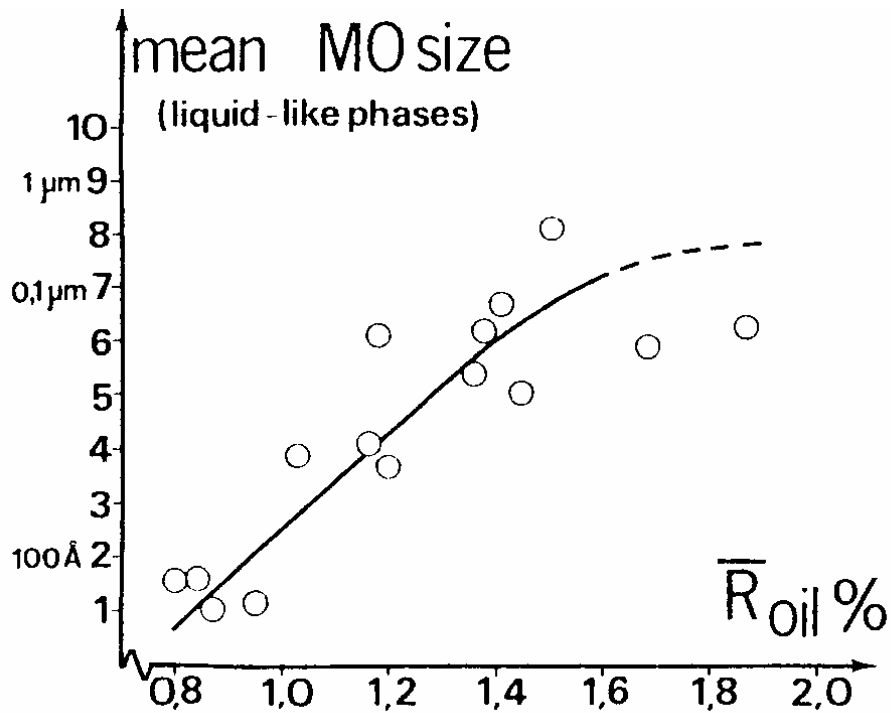


Abbildung 2-3: Verteilung der Grösse von MODs mit der Reife in der LLP (liquid-like phase). Aus ROUZAUD & OBERLIN (1990).

die das „Simplified Coal Model“ einführen. Dieses Modell sagt ein lineares Ansteigen des aromatisch gebundenen Kohlenstoffs (kristalline Phase) sowie eine lineare Abnahme des nicht-aromatisch gebundenen Kohlenstoffs (amorphe Phase) mit zunehmender Reife voraus. Zwar ist prinzipiell nicht jeder aromatisch gebundene Kohlenstoff auch direkt Teil einer MOD; die Untersuchung von LU et al. (2001) beziehen sich jedoch explizit auf Kristallitstrukturen, die wiederum das Grundelement der MODs darstellen.

3. Herkunft und stratigraphische Stellung der Proben

3.1 Lage des Probengebietes

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden von der Ruhrkohle AG, Herne, zur Verfügung gestellt und dem laufenden Abbau aus Bergwerken des Ruhrkarbons bzw. Ruhrbeckens entnommen. Die geographische Lage sowie die Geologie des Ruhrbeckens ist in Abb. 3-1 dargestellt.

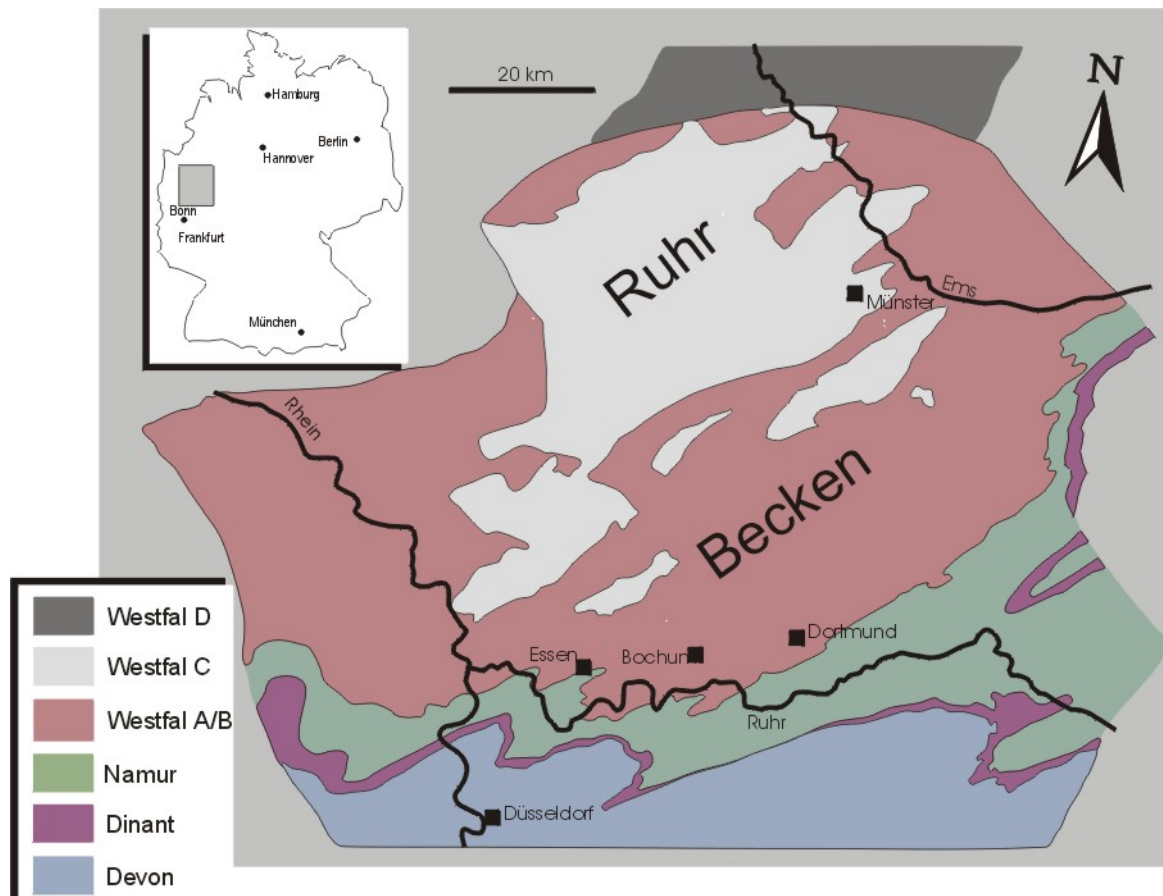


Abbildung 3-1: Geologie und geographische Lage des Ruhrkarbons (nach WALTER 1992)

Das Ruhrbecken umfasst den SW-Teil der subvariszischen Saumsenke, dem Vorlandbecken des Rhenoheryzynikums. Das Ruhrbecken ist im Westen durch das Krefelder Gewölbe begrenzt, das das Ruhrbecken vom Aachen-Südlimburger Raum trennt. Im Osten ist es durch die Beckumer Querstruktur, im NE durch die Osning-Störung und im Süden durch den Remscheid-Altena-Arnsberger Sattel begrenzt.

3.2 Geologische Geschichte des Ruhrkarbons

Die Entstehung des Ruhrbeckens im Karbon ist eine Folge der paläogeographischen Umgestaltungen im Zuge der variszischen Orogenese (400 – 250 Ma). Die variszische Einengung begann mit der acadischen Phase im Mitteldevon (380 Ma) und der bretonischen Phase an der Grenze Oberdevon/Unterkarbon (ca. 360 – 350 Ma). Ihre Auswirkungen sind in Mitteleuropa wegen späterer Überprägungen oft nur bruchstückhaft zu entziffern. Besser erkannt werden die Kompressionsereignisse der sudetischen und asturischen Phase an der Wende Unterkarbon/Oberkarbon (ca. 325 Ma) bzw. am Ende des Westfal (ca. 300 Ma) (WALTER 1992). Motor der variszischen Einengung war die Drift der südlichen Lithosphärenplatte (Gondwana) in Richtung auf die nördlich gelegene, vermutlich inaktive, Laurussia-Platte. Vom ersten Berührungspunkt aus wanderte die Kollisionsenergie in einer „epirogenen“ Front über den Schelf nach Norden.

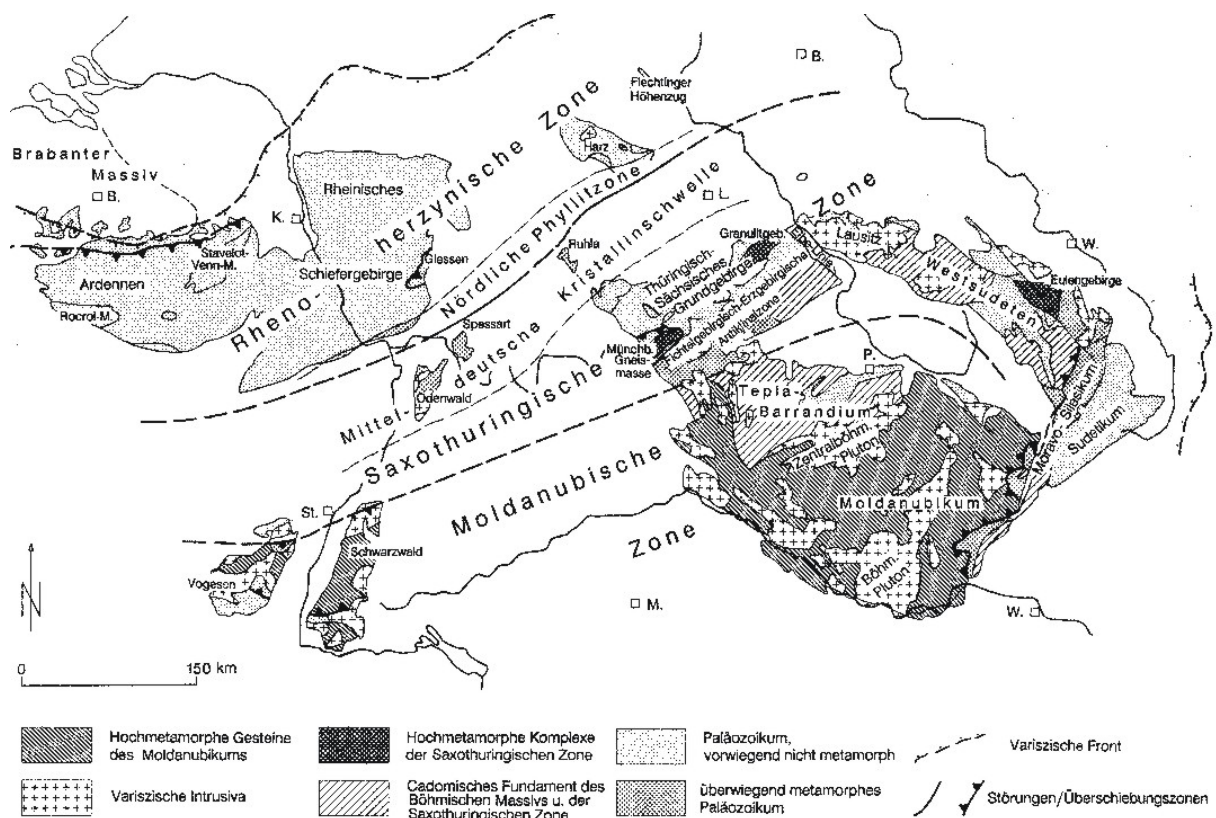


Abbildung 3-2: Die europäischen Varisziden nach Kossmat (WALTER 1992).

Die europäischen Varisziden werden in Zonen eingeteilt, die Gebiete gleichartiger fazieller, magmatischer und tektonischer Entwicklung verbinden. Diese bewährte und bis heute gültige Gliederung wurde von KOSSMAT (1927) aufgestellt. Die klassischen Zonen sind in Mitteleuropa – vom kaledonischen Nordrand ausgehend: 1. das Subvariszikum, 2. das Rhenoharzynikum, 3. das Saxothuringikum, 4. das Moldanubikum (SCHÖNENBERG & NEUGEBAUER 1981) (siehe Abbildung 3-2).

Das Subvariszikum, der Aussenmolassetrog der Varisziden, bildete sich mit dem Beginn der Namur-Stufe. Die sich rasch senkende Vortiefe füllte sich zunächst mit dem „Flözleeren“, überwiegend sandigen, bis zu 3000m mächtigen Sedimenten. Im Namur C bildeten sich die ersten bauwürdigen Kohleflöze, was auf eine zunehmende Verlandung des Beckens deutet. Die folgende paralische Sedimentation dauerte neueren Untersuchungen zufolge bis in das Stefan an (LITKE et al. 2000). Eine mehr als 5000m umfassende Folge mit ca. 250 Kohleflözen kam in einem bis in das Namur-Becken, die Campine und in die südliche Nordsee reichenden Senkungsgebiet zur Absenkung. Kohlegerölle aus bereits wieder der Abtragung unterliegenden älteren Kohleflözen und ein hoher Reifegrad der Sandsteine besonders im höheren Westfal sind Anzeichen für eine auch während des Oberkarbons in nordwestlicher Richtung fortschreitende allmähliche Heraushebung des variszischen Faltungsgebietes (WALTER 1992). Mit der von Süden nahenden Faltungsfront wanderte auch die Beckenachse nach Norden und mit der letzten variszischen Deformationsphase, der asturischen Faltung, wurde die subvariszische Saumsenke gefaltet.

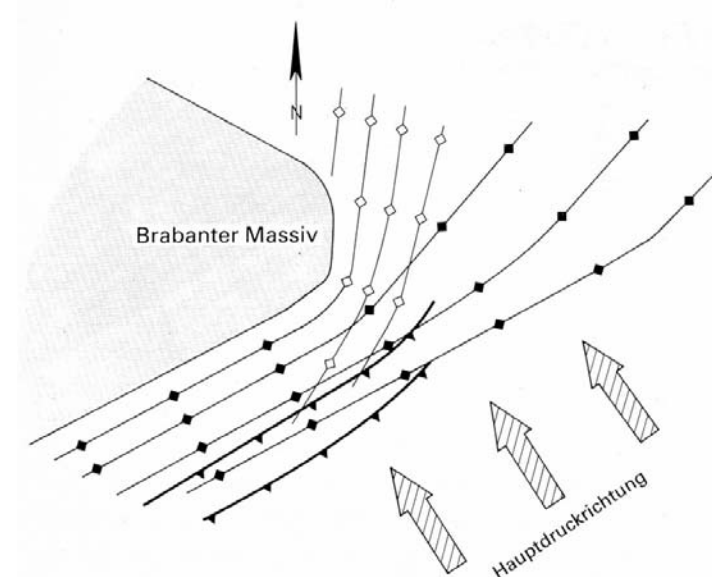


Abbildung 3-3: Prinzipskizze der variszischen Falten am Ostrand des Brabanter Massivs.
Aus DROZDZEWSKI & WREDE (1994).

Dieser, sich von Süden herannahenden orogenen Faltungsfront stammte sich das Brabanter Massiv als starres „Widerlager“ entgegen. Als Folge dieses Prozesses schwenkten die anlaufenden Faltenstränge nach Norden und wurden um das Massiv herumgezogen (siehe Abbildung 3-3). Folge dieses Ereignisses ist ein NE-SW streichender Faltenbau, der im südlichen Ruhrkarbon durch einen engständigen, nordwestvergenten Faltenbau gekennzeichnet ist. In nördlicher Richtung des Beckens werden diese Strukturen zunehmend durch weite, trog- oder kofferförmige Mulden abgelöst. Hauptmerkmal des Ruhrbeckens sind seine Grosssattel und –muldenstrukturen.

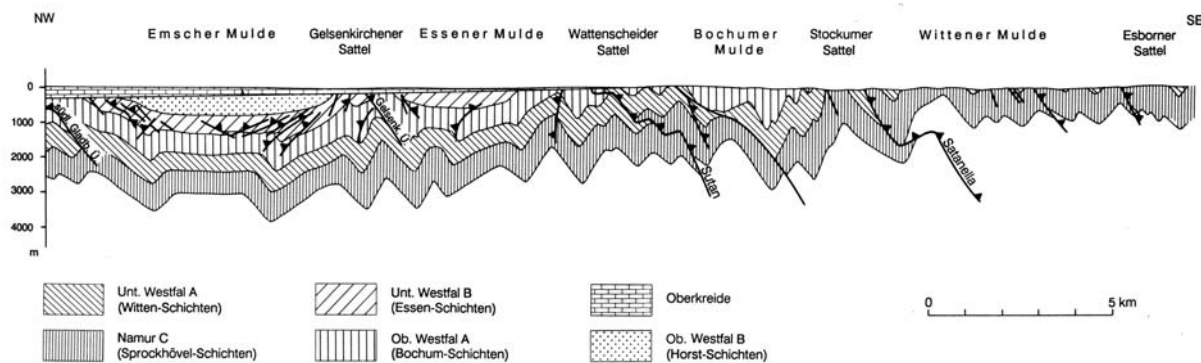


Abbildung 3-4: NW-SE Profil durch das Ruhrkarbon mit den wichtigsten Sattel- und Muldenstrukturen (WALTER 1992).

Der Faltenbau des Ruhrkarbons wird von WSW – ENE streichenden Sätteln und Mulden bestimmt, die sich zu grossräumigen Antiklinorien und Synklinorien anordnen. Von SE nach NW sind dies der Esborner Hauptsattel, der nur im mittleren Ruhrgebiet ausgeprägt ist, sowie die Wittener Hauptmulde und der Stockumer Hauptsattel, die sich aus dem nach E hin abtauchenden Antiklinorium des Velberter Sattels entwickeln. Hierauf folgen die Bochumer Hauptmulde, der Wattenscheider Hauptsattel, die Essener Hauptmulde, der Gelsenkirchener Hauptsattel und die Emscher Hauptmulde. Im westlichen Ruhrkarbon wird diese vom Vestischen Hauptsattel begrenzt, der sich nach NE hin in den Blumenthal-Hauptsattel und den Auguste-Victoria-Hauptsattel aufspaltet, die die Lüdenscheider Hauptmulde einschliessen. NW vom Vestischen Hauptsattel beziehungsweise Auguste-Victoria-Hauptsattel erstreckt sich die weitgespannte Lippe-Hauptmulde, die durch den Dorstener Hauptsattel von der Raesfelder Hauptmulde abgegrenzt wird (DROZDZEWSKI & WREDE 1994).

3.3 Lithologische und stratigraphische Stellung der Proben

Das Oberkarbon des Ruhrgebietes umfasst eine ca. 5500 m mächtige Schichtenfolge, die von der Basis des Namur bis in das höhere Westfal reicht. Sie enthält einen älteren flözleeren Abschnitt (Namur A und B) und einen jüngeren flözführenden Abschnitt (Namur C bis Westfal C) (WALTER 1992). Die Grenze Namur B/C ist biostratigraphisch nicht nachgewiesen und wird an die Basis der „Werksandsteinbank“ gelegt, die die sandsteinarme Ziegelschieferzone des Namur B zum Hangenden abschliesst. Etwa 100 m im Hangenden setzt mit dem Flöz Sengsbänkggen die Flözführung im Ruhrkarbon ein. Der Abschluß des flözführenden Oberkarbons im Ruhrbecken liegt im Top der Lembecker Schichten (DROZDZEWSKI & WREDE 1994).

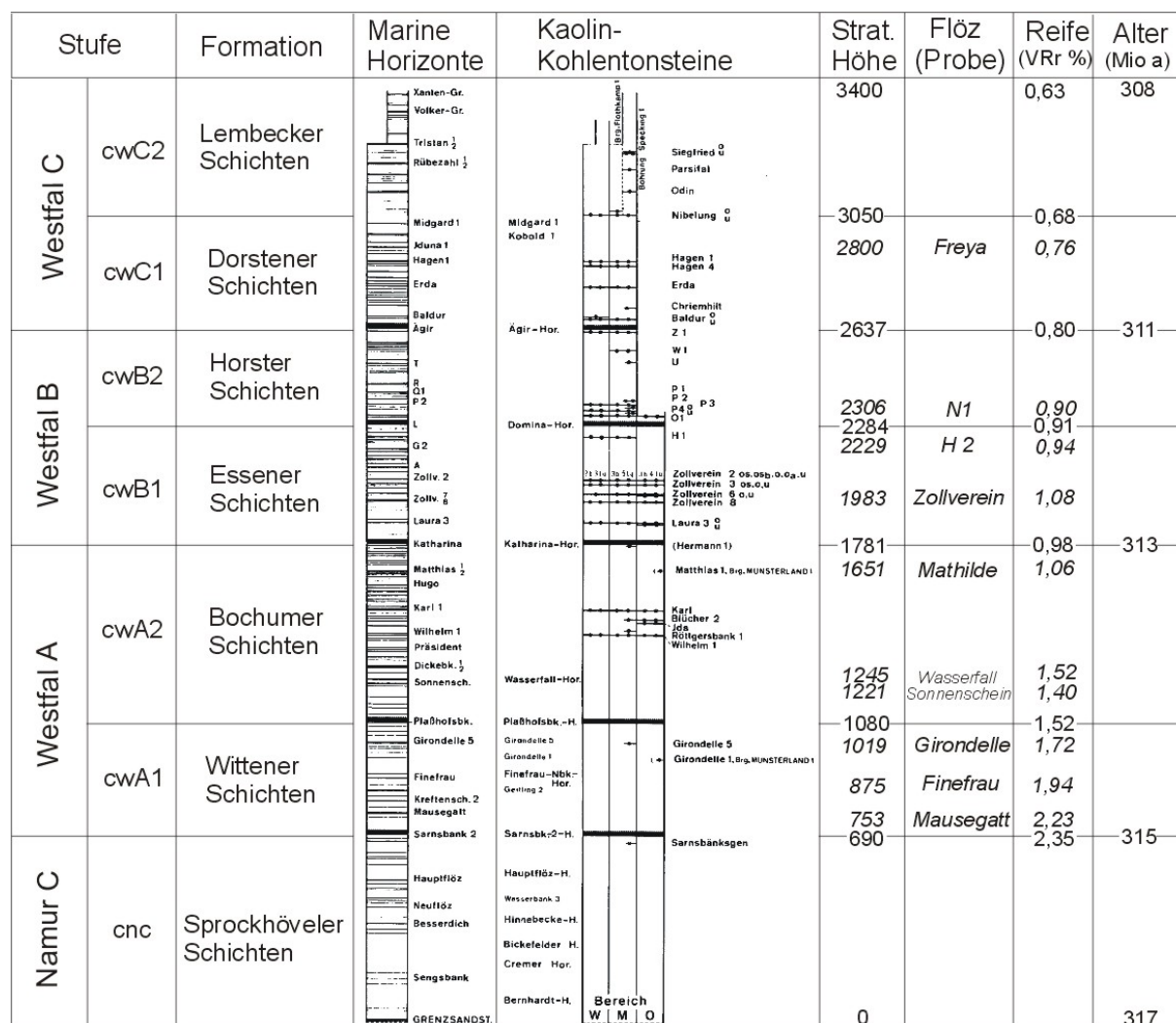


Abbildung 3-5: Stratigraphische Höhe der untersuchten Proben und Stratigraphie des flözführenden Oberkarbons, Erläuterungen im Text (nach BURGER et al. 1984, ergänzt).

Die flözführenden Schichten des Ruhrkarbons sind zyklisch und vorwiegend aus feinklastischen Gesteinen, unreinen Tonsteinen, Schluffsteinen und feinkörnigen Sandsteinen aufgebaut. So orientiert sich die stratigraphische Gliederung des flözführenden Oberkarbons weitgehend an marinen Horizonten und Kaolin-Kohlentonsteinen. Im Ruhrkarbon sind 45 Kaolin-Kohlentonsteine nachgewiesen, von denen 28 große stratigraphische Bedeutung besitzen (BURGER et al. 1984). Der gemittelte Kohlenanteil an der Gesamtmächtigkeit entspricht ca. 4% (STRACK & FREUDENBERG 1984), wobei vom Anthrazit bis zur Flammkohle alle Inkohlungsgrade vertreten sind. Die maximale Anzahl übereinanderliegender Flöze > 30 cm beträgt über den Schichtenabschnitt Westfal A bis C ca. 160 (JUCH 1994). Die stratigraphische Stellung eines Flözes bzw. einer Probe läßt sich durch ihre stratigraphische Höhe festlegen. Diese besitzt ihr „Nullniveau“ an der Grenze Namur B/C bzw. „Werksandsteinbank“ und ist definiert bis zum Ende Westfal C bzw. Top Lembecker Schichten. Abbildung 3-5 gibt einen Überblick über die Stratigraphie und die Leithorizonte des flözführenden Oberkarbons sowie die stratigraphische Stellung der in dieser Arbeit untersuchten Flöze bzw. Proben. Weiterhin verdeutlicht Abbildung 3-5, daß die untersuchten Proben nahezu die komplette Flözführung des Ruhrkarbons abdecken.

Die Flözführung des Ruhrkarbons läßt sich in drei petrographisch unterscheidbare Typen differenzieren (LITTKE 1985). Typ I, der am häufigsten anzutreffende, ist vitrinitreich, enthält viele Tonbänder sowie syngenetisch gebildete Eisensulfide. Typ III wird durch einen hohen Anteil an Inertinit und charakteristische Sporen gekennzeichnet. Typ II ist ein Mischtyp aus Typ I und III, zeichnet sich aber durch einen geringeren Mineralanteil aus. Dabei wird die Entwicklung des Typs mit der Änderung des Ablagerungsmilieus begründet. Flöze, die dem Typ I zugeordnet werden, sind in „Niedertorfmooren“ entstanden, während der Typ II den Wechsel des Ablagerungsmilieus von Nieder- zu Hochmooren widerspiegelt (LITTKE 1987). Generell sind die Kohlen des Ruhrkarbons vitrinitreich und aschearm, wobei der Aschegehalt zum stratigraphisch jüngeren zunehmend ist (LITTKE & TEN HAVEN 1989).

Ein Vergleich der erwarteten (nicht-kursiv) und gemessenen (kursiv) Vitrinitreflexionswerte zeigt teilweise Abweichungen. Der erwartete Wert beruht auf der Annahme eines linearen Inkohlungsgradienten, der aufgrund der ausgeprägten Sattel- und Muldenstruktur des Ruhrkarbons nur in erster Näherung Gültigkeit hat. Zwar war die Hauptinkohlung vor der asturischen Faltung schon weitgehend abgeschlossen (BÜKER 1996), doch sorgten unterschiedliche Temperaturgradienten und Überlagerungsmächtigkeiten für lokale Differenzen. Das Flöz Sonnenschein, ein Beispiel, das in Abbildung 3-2 besonders

hervorsticht, hat im östlichen Teil des Ruhrkohlebeckens eine Vitritreflexion von VR_r 1.38 % und im westlichen Teilgebiet VR_r 1.57 % (BUNTEBARTH & KOPPE 1984). Hier ist der zweite Wert der zur stratigraphischen Höhe passende, aber es ist offensichtlich, daß die hier vorliegende Probe aus dem östlichen Teil des Ruhrbeckens stammt.

4. Organisch-geochemische und organisch-petrographische Methodik

4.1 Vitritreflexionsanalyse

Das Reflexionsvermögen einer Kohle ist (zusammen mit dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen) der Parameter zur Bestimmung des Inkohlungsgrades bzw. der Reife. HOFFMANN & JANKER (1932) stellten fest, daß das Reflexionsvermögen der Vitritite kontinuierlich mit abnehmendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zunimmt. Bestimmt wurde der mittlere Reflexionsgrad R_r im ordentlichen Strahl (546 nm Wellenlänge) mit einem 40/0.85 Ölimmersionsobjektiv (Brechungsindex $n_{öl} = 1.515$) nach DIN 22020 (1988). Die Probe wurde quer zur Schichtung eingebettet und angeschliffen. Gemessen wurden 100 Telocollinite je Probe. Näheres ist in TAYLOR et al. (1998) beschrieben.

4.2 Mazeralgruppenanalyse

Macerale sind die Einzelbausteine, aus denen eine Kohle zusammengesetzt ist. In allen Kohlen lassen sich drei große Gruppen unterscheiden: Vitritite, Liptinitite und Inertinitite. Diese drei Gruppen unterscheiden sich in ihrem chemischen Aufbau und in ihren optischen Eigenschaften voneinander. Für die Messung wurden je Probe 200 Punkte nach DIN 22020 (1988) bestimmt.

4.3 Bestimmung der Asche- und Mineralgehalte

Die Asche- und Mineralbestimmung wurde im Lehrstuhl für Erdöl und Kohle der RWTH Aachen durchgeführt. Die Analyseverfahren für den Aschegehalt stützt sich auf die DIN 51719. Jede Probe wurde zur Kontrolle zweifach gemessen. Der Mineralgehalt wurde über den Aschegehalt bestimmt. Hierzu wurde eine Gleichung von GRAY (1983) herangezogen.

$$\text{Mineralgehalt} = \text{Aschegehalt} * 1.09 (\pm 0.06)$$

Die einfache Beziehung hat einen graphischen Hintergrund, in der GRAY den Mineralgehalt von Kohlen gegen den Aschegehalt aufgetragen hat und die Gleichung durch Regression

bestimmte. Minerale besitzen im Vergleich zu den organischen Bestandteilen einer Kohle kaum Einfluß auf die Adsorptionskapazität (MAVOR, CLOSE & PRATT 1991). Daher wird der Gewichtsanteil der Minerale aus der Einwaage der Probe ebenso herausgerechnet wie die Analysenfeuchte der Kohle. Diese spielte in den Untersuchungen keine Rolle, da die Proben vor jeder Messung ausgeheizt wurden.

4.4 Bestimmung der Analysenfeuchte und Einstellen der Gleichgewichtsfeuchte

Der Analysenfeuchte der Kohleproben wurde am Lehrstuhl für Erdöl und Kohle der RWTH Aachen nach DIN 51718 bestimmt. Die Analysenfeuchte entspricht der Wasserhaltefähigkeit der Kohleproben bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck. Für die Bestimmung werden die Proben 12 Stunden bei 105 °C getrocknet und anschliessend der Gewichtsverlust berechnet.

Gleichung 4-1:
$$\text{Analysenfeuchte} = \frac{(m_{\text{Einwaage}} - m_{\text{Rückwaage}}) \times 100}{m_{\text{Rückwaage}}}, (\text{Gew.}\%)$$

Die Analysenfeuchte spiegelt nicht den in-situ Wassergehalt wider bzw. den Wassergehalt, der alle benetzbaren Bereiche der Porenstruktur der Kohle erreicht. Diese Feuchte wird als Gleichgewichtsfeuchte bezeichnet. Das für die Einstellung der Gleichgewichtsfeuchte am häufigsten verwendete Verfahren ist die ASTM-Norm (American Society for Testing and Materials) D 1412. Dieses Verfahren ermöglicht dank seiner Verbreitung ein Vergleichen der Messdaten mit denen aus anderen Publikationen. Prinzipiell werden Proben bei definiertem Druck (30 mm Hg) und definierter Temperatur (30 °C) einer relativen Feuchtigkeit von 96-97 % über 48-72 Stunden ausgesetzt. Das Verfahren ist im Detail in der „ASTM D 1412 – 93: Standard Test Method For Equilibrium Moisture of Coal at 96 to 97 Percent Relative Humidity and 30°C, ASTM Committee on Standards, Philadelphia“ beschrieben.

4.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden in den Laboratorien der NITG-TNO, Niederlande mit einem CHNS-Analysator der Firma LECO durchgeführt. Die Proben wurden vor der Untersuchung

entkarbonatisiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Alle Messungen wurden zweifach ausgeführt, gemittelt und durch eine dritte Messung bestätigt. Der Sauerstoffgehalt wurde durch Differenzbildung ermittelt (VAN KREVELEN 1993).

4.6 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FT-IR) ist eine Anwendung zur qualitativen und begrenzt quantitativen Bestimmung von funktionalen Gruppen. Das Prinzip basiert auf dem Effekt, dass jede funktionale Gruppe, bzw. deren Bindung, einen charakteristischen Teil des Infrarotspektrums absorbiert. Die Probe, z.B. ein Polymer wird hierzu mit polychromatischem Infrarot-Licht durchstrahlt. Dabei absorbiert die Probe aus dem Spektrum des IR-Lichts, in welchem zunächst alle Wellenlängen enthalten sind, für das Probenmaterial charakteristische Bereiche. Das Spektrum hinter der Probe erlaubt somit eine Identifikation des Materials bzw. seiner Bestandteile. Trägt man die Strahlungsintensität des Infrarotlichts gegen die Frequenz auf, lassen sich chemische Gruppen innerhalb des Materials anhand ihrer charakteristischen Absorption identifizieren.

0,5 mg der Probe wurden mit 200 mg Kaliumbromid homogenisiert und unter hohem Druck (5 t) zu einer klaren Tablette gepresst. Gemessen wurde mit einem Nicolet 510P Spektrometer am Lehrstuhl für Erdöl und Kohle der RWTH Aachen. Alle Spektren wurden in einem Absorptionsbereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} durch 128 Scans mit 4 cm^{-1} Auflösung erhalten.

4.7 Gaschromatographische Untersuchungen an Flözgasproben

Im Rahmen des Flözgasprojekts der Saarbergwerke wurde die Bohrung Weiher 1 in das Saarkarbon abgeteuft. An den Bohrkernen wurden Desorptionsversuche ausgeführt und die Flözgasproben am Lehrstuhl für Erdöl und Kohle der RWTH Aachen untersucht. Gemessen wurde mit einem Hewlett-Packard 4100 Gaschromatographen und einem Heliumionisationsdetektor (HID). Für die Trennung der Gase wurde eine SupelcoTM Carboxen 1010 Kapillarsäule benutzt. Das Trägergas (Helium) wurde auf 2 mL/min eingestellt. Es wurde kein Split benutzt. Die Ofentemperatur betrug während der Messungen 35°C. Die Auswertung der Peaks erfolgte relativ zum Methananteil in der Probe.

5. Methodik der Gasadsorptionsmessungen

5.1 Niedrigdruckmessungen

5.1.1 Messapparatur

Die Messungen wurden mit einem GEMINI 2360 der Firma MICROMERITICS durchgeführt. Der Meßbereich liegt zwischen 0 und 950 mm Hg. Der minimal auflösbare Relativdruckbereich ist $(P/P_0) < 10^{-4}$ mm Hg.

Das Gerät arbeitet nach einer dynamischen Technik, d.h. sowohl in die Probenzelle als auch in eine Balancezelle strömt gleichzeitig Meßgas. Den Unterschied macht das Probenmaterial in der Probenzelle. Das Nachströmen des Gases wird allein von der Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Probe Gasmoleküle auf der Oberfläche adsorbieren kann. In der Balancezelle wird der Gasfluß so geregelt, daß sich der gleiche Druck einstellt wie in der Probenzelle. Kontrolliert wird die Druckdifferenz über einen Differenzdruckaufnehmer, der mit beiden Zellen verbunden ist. Der Gleichgewichtsdruck in den Zellen gilt als eingestellt, wenn nach sechsmaliger Prüfung des Druckes in beiden Zellen keine Differenz mehr feststellbar ist. Die Zeitspanne der Prüfabstände wird ebenfalls vor der Messung festgelegt. Beide Zellen sind in ein Kühlbad getaucht, wobei aufgrund der Temperatur und des Druckes der Sättigungsdampfdruck anliegt. Die adsorbierte Gasmenge wird als Differenzdruck zwischen zwei Vorratsbehälter gemessen, die die beiden Zellen mit Gas speisen. Die Ergebnisse werden in einem Meßprotokoll in $\text{cm}^3(\text{STP})$ Adsorbat/g Adsorbent in Abhängigkeit vom Druck ausgegeben.

5.1.2 Messungen mit CO_2 bei 273 K an trockenen Proben

Bei der Aufnahme von Niederdruckisothermen mit CO_2 an kohlenstoffhaltigen Adsorbenten ist eine Meßtemperatur zwischen 273 und 298 K dringend empfohlen (TODA et al. 1970, MARSH 1986). Nur in diesem Temperaturbereich sind die adsorbierten CO_2 -Moleküle im Gleichgewicht mit dem kohlenstoffhaltigen Adsorbenten und es treten keine aktivierten Diffusionseffekte auf. Das GEMINI 2360 ist bauartbedingt nicht für CO_2 -Messungen bei 273 bzw. 275 K ausgelegt. Um die Messungen durchführen zu können, wurden zwei zusätzliche Arbeitsschritte nötig. MICROMERITICS bestätigte auf Anfrage folgende Überlegungen.

Die Software erlaubt nur die Eingabe von Sättigungsdampfdrücken bis 900 mmHg. Da der Sättigungsdampfdruck von CO₂ bei 273 K 26140 mmHg beträgt und den Arbeitsbereich des Gerätes (0-950 mmHg) deutlich übersteigt, sind ohnehin nur Messungen bei sehr niedrigen Relativdrücken möglich. Mit der Softwareeingabe von 900 mm für den Sättigungsdampfdruck und einem Meßbereich bis zu einem Relativdruck von 0.9 lassen sich Messungen im Relativdruckbereich zwischen 10^{-2} und 10^{-4} durchführen. Günstigerweise ist dies für die Auswertung nach der Theorie der Mikroporenfüllung der optimale Bereich.

Das GEMINI 2360 ist für Messungen mit N₂ bei 77 K konzipiert worden. Die adsorbierte Gasmenge ist bei tiefen Temperaturen größer als bei höheren Temperaturen. Bei Messungen, die nahe der Raumtemperatur liegen, tritt folgender Effekt ein: Die in den Gasleitungen des Gerätes vorhandenen Meßgase haben freien Zugang zu den Meßzellen bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Zellen evakuiert werden. Dies spielt bei tiefen Temperaturen keine Rolle, da die adsorbierte Gasmenge die in den Leitungen vorhandene deutlich übertrifft. Bei hohen Temperaturen (273 K) führt dieser Effekt zu einem meßbaren Fehler. Durch Aufheizen der Meßzellen mit einem Heizmantel auf 105°C bis zum Zeitpunkt der Evakuierung läßt sich diese Fehlerquelle ausschalten. Durch die hohe Temperatur ist das Gas aus den Leitungen nicht in der Lage, an der Oberfläche der Probe zu adsorbieren und kann während der Evakuierung abgesaugt werden.

Die gemahlenen Proben wurden vor der Messung 24 Stunden bei 100°C in einem Meßgasstrom ausgeheizt (MICROMERITICS FLOW-PREP 060). Als Kühlbad für die beiden Messzellen wurde ein Dewar mit einem Eis/Wasser-Gemisch verwendet. Pro Isotherme wurden 15 Messpunkte ermittelt.

5.1.3 Messungen mit CO₂ bei 275 K an feuchten Proben

Prinzipiell wurden die Messungen bei 275 K analog den Messungen bei 273 K durchgeführt. Bedingt durch die Temperaturdifferenz sowie den feuchten Proben wurden folgende Veränderungen vorgenommen:

- a. Um die Temperatur von 275 K über einen längeren Zeitraum (6-8 Stunden) halten zu können, wurde der Dewar mit einem Thermostaten verbunden. Dieser kühlte ein Alkohol/Wasser-Gemisch auf ca. 273 K und pumpte das Gemisch über Schläuche in den Dewar. Durch Temperaturverluste während des Transports des Gemisches stellte sich im

Dewar eine Temperatur von 275 K ein. Die Temperatur im Dewar wurde ständig über ein Thermoelement kontrolliert.

- b. Das Micromeritics 2360 evakuiert die Messzellen im Standardmodus zwei Mal. Im ersten Schritt wird nach Anschluss der Zellen die Luftatmosphäre evakuiert und zum Zweiten wird nach der Totvolumenbestimmung das hierfür erforderliche Helium abgesaugt. Diese Evakuierungen können den Feuchtegehalt der Proben verändern und einen nicht-systematischen Fehler in die Messungen einbringen. Daher wurde ein Modus des Gerätes gewählt, der bei Proben genutzt werden kann, die eine spezifische Oberfläche $> 25 \text{ m}^2/\text{g}$ Adsorbent aufweisen. Da die Proben spezifische Oberflächen zwischen 117 und $256 \text{ m}^2/\text{g}$ Kohle aufweisen, konnte dieser Modus genutzt werden. Dabei wird die Totvolumenbestimmung nicht benötigt und nur die Luftatmosphäre evakuiert. Um den Feuchtegehalt zu fixieren, wurde die Probe sowohl vor als auch während der Evakuierung in einem Eisbad gekühlt. Nach dem Einstromen des Messgases wurde der Eiswasserdewar gegen den Messdewar ausgetauscht. Der erste Messpunkt wurde immer verworfen. Damit hatte die Probe ca. 30 Minuten, sich auf die 2 Grad höhere Temperatur zu equilibrieren, was sich als ausreichend erwies.

Der Sättigungsdampfdruck für CO_2 bei 275 K von 27552 mm wurde mit der Zustandsgleichung von SPAN & WAGNER berechnet. Pro Isotherme wurden 15 Messpunkte ermittelt.

5.1.4 Messungen mit N_2 bei 77K

Da das Gemini 2360 für Messungen mit N_2 bei 77 K ausgelegt ist, konnten alle Messungen im Standardmodus ausgeführt werden. Als Kühlbad wurde flüssiger Stickstoff mit einer Temperatur von 77 K verwendet. Der Sättigungsdampfdruck von N_2 bei 77 K beträgt 759 mm und die Dichte von N_2 im flüssigen Zustand an der Sättigungsdampfdruckkurve beträgt 0.8081 g cm^{-3} (LEMMON et al. 2000). Pro Isotherme wurden 25 Messpunkte ermittelt.

5.2 Hochdruckmessungen

Die in dieser Arbeit gemessenen Methan- und Kohlendioxidisothermen sind mit volumetrischen Versuchsanordnungen bestimmt worden. Die alternative Möglichkeit der

28

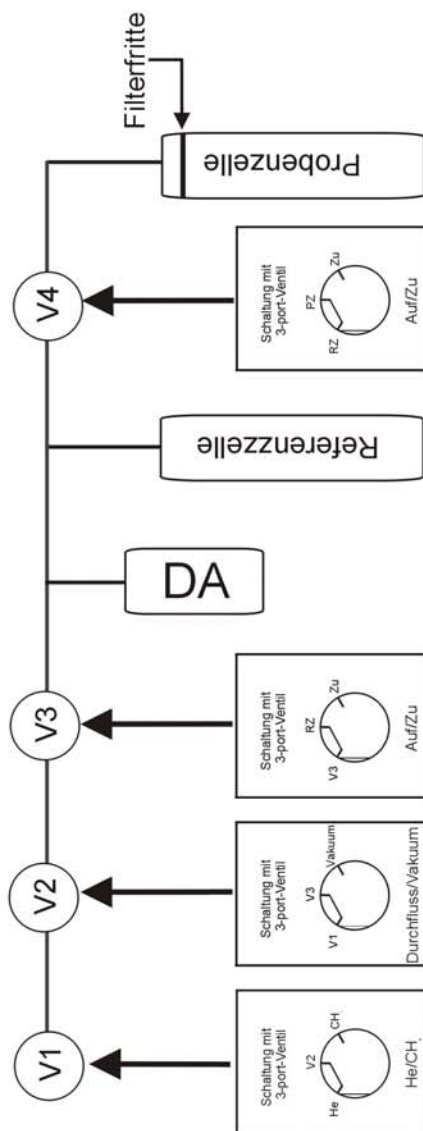
gravimetrischen Versuchsanordnung wurde hauptsächlich aus zwei Gründen verworfen: a) Der konstruktive Aufwand ist im Verhältnis zur volumetrischen Anordnung grösser; b) Die Messung der Gewichtszunahme durch die an der Probe adsorbierten Moleküle wird mit zunehmendem Druck durch den Auftrieb der Gasphase beeinflusst. Bei hohen Drücken ($> 7\text{--}8\text{ MPa}$) werden Korrekturrechnungen durch die Nicht-Idealität zunehmend schwieriger, zudem die nicht bekannte Dichte der adsorbierten Phase die Korrekturrechnungen ebenfalls erschwert.

Das volumetrische Verfahren beruht auf der Annahme einer Massenbilanzierung. Prinzipiell sind zwei Zellen mit bekannten Volumina und bekannten P,T-Bedingungen über ein Verschlussventil miteinander verbunden. Wird nun in eine der beiden Zellen eine Probe positioniert und die andere Zelle mit nicht-adsorbierendem Gas (d.h., bei den P,T-Bedingungen der Messung) beladen und das Ventil geöffnet, expandiert das Gas in die Probenzelle. Mit dem sich einstellenden Gleichgewichtsdruck lässt sich nun das Volumen der Probe bestimmen. Dieses Prinzip ist auch als pyknometrisches Verfahren bekannt. Wird nun statt des nicht-adsorbierenden Gases ein an der Probe adsorbierendes Gas verwendet, lässt sich aus der Druckdifferenz zwischen erwartetem und gemessenem Gleichgewichtsdruck die an der Probe adsorbierte Masse an Gasmolekülen berechnen (bei bekannten P,T-Bedingungen).

5.2.1 Versuchsaufbau

Die Anlagen bestehen im Wesentlichen aus Proben- und Referenzzelle, die wie alle Verbindungen (Swagelok und Gyrolok) und Leitungen, aus Stahl (SS316) gefertigt wurden. Ausnahme bildet eine Filterfritte aus Sintermetall, die als Schutz der Ventile vor Kohlepartikel in die Probenzelle eingebaut wurde. Alle Ventile sind Valco-HPLC-Ventile (Dichtungsmaterial Valcon H), die bis 34 MPa und 70 °C zugelassen sind und in diesem Bereich eine bestmögliche Lecksicherheit (Leckrate $10^{-9}\text{ cm}^3/\text{bar}\cdot\text{sec}$) darstellen. Nach Zusammenbau der Anlagen wurden diese mit Helium bei 15 MPa und Messtemperatur abgedrückt. Veränderte sich der Druck innerhalb von 48 Stunden nicht, galt die Anlage als leckfrei. Vor jeder Messung wurde diese Prozedur über 12 Stunden wiederholt. Die verwendeten Druckaufnehmer der Firma VDO (Typ 3387) arbeiten mit einem Messfehler von $\pm 0.01\text{ \%}$ auf den maximalen Arbeitsdruck ($16\text{ bzw. }25\text{ MPa}$).

Versuchsanordnung 1:



Versuchsanordnung 2:

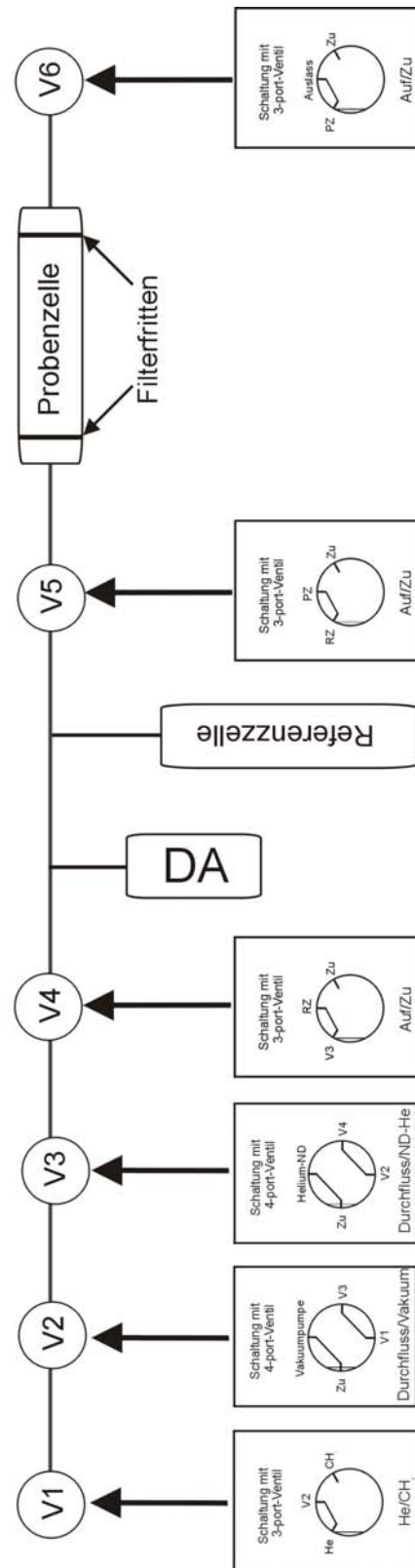


Abbildung 5-1: Versuchsanordnungen der volumetrischen Hochdruckgasapparaturen zur Aufnahme von Isothermen an trockenen (Versuchsanordnung 1) und feuchten Kohleproben (Versuchsanordnung 2). Nähere Erläuterungen im Text.

Hinsichtlich ihres Verwendungszweckes wurden verschiedene Anlagen gebaut und unterschiedlich thermostatisiert (siehe Abbildung 5-1). Versuchsanordnung 1 wurde für die Messung von Adsorptionsisothermen an trockenen Kohleproben bei 40 °C genutzt.

Referenz- und Probenzelle sowie der Druckaufnehmer befanden sich in einem Gaschromatographie-Ofen mit einer Temperaturkonstanz von ± 0.1 °C. Die Ventile waren in einem thermostatisierten Behälter (bei Messtemperatur) untergebracht. Die gleiche Versuchsanordnung wurde für die Kohlendioxidmessungen bei 2 °C genutzt. Die Thermostatisierung der Referenz- und Probenzelle sowie des Druckaufnehmers wurde hier durch ein Wasser/Alkoholbad hergestellt. Die Temperaturschwankungen betrugen ± 0.2 °C. Die Ventile waren bei 2.8 °C ± 0.5 °C in einem Kühlschrank untergebracht. Aufgrund des geringen Eigenvolumens der Ventile (1 μ l) im Verhältnis zum Volumen der Messzellen und des Druckaufnehmers (28.71 cm³) ist die geringe Temperaturdifferenz vernachlässigbar. Messungen an feuchten Proben wurden mit Versuchsanordnung 2 durchgeführt und auf gleiche Weise thermostatisiert wie Versuchsanordnung 1. Temperaturschwankungen der Referenzzellen, Probenzellen und Druckaufnehmer wurden bei allen Messungen aufgezeichnet und in den Berechnungen entsprechend berücksichtigt.

5.2.2 Berechnung der Zellenvolumina und des Totvolumens

Die Berechnung der Zellenvolumina bzw. die „Eichung“ der Adsorptionsanlage erfolgte durch Messungen mit Helium. Helium kann bei den P,T-Bedingungen, unter denen die Versuche abliefen (0 – 15 MPa, 2 – 40 °C), als hinreichend nicht-adsorbierend angesehen werden, da die kritische Temperatur von Helium ($T_{\text{krit}} = -268$ °C) eine solche Näherung zulässt. Die Messungen erfolgten durch eine stufenweise Druckerhöhung der Referenzzelle (RZ), der jeweils eine Öffnung des Verbindungsventils (V5) zur Probenzelle (PZ) erfolgte. Sowohl der Druck $P_{(1)}$ (in der Referenzzelle) vor der Öffnung als auch der Ausgleichsdruck $P_{(2)}$ (in Referenz- und Probenzelle) wurde aufgezeichnet. 12 – 15 Druckstufen jeweils mit und ohne einen in die Probenzelle platzierten Eichkörper (EK) aus Stahl ($V = 6.5350$ cm³) wurden durchgeführt. Durch das bekannte Volumen des Eichkörpers liessen sich nun die Volumina von Proben- und Referenzzelle bestimmen. Den Berechnungen lag das reale Gasgesetz zugrunde:

Gleichung 5-1:

$$n = \frac{V \cdot P}{Z_{P,T} \cdot R \cdot T}$$

mit n (Stoffmenge [mol]), P (Druck [MPa]), R (Gaskonstante; $8.3143 \text{ [kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$), T (Temperatur [K]), V (Volumen [l]) und dem druck-, temperatur- und stoffabhängigen Kompressibilitätskoeffizienten Z . Die Berechnung von Z erfolgte mit einem VBA-Modul, das von GASCHNITZ (2000) programmiert wurde und auf dem Datensatz von MICHELS & WOUTERS (1941) basiert. Der Datensatz hat eine Gültigkeit zwischen T : $0 - 150 \text{ °C}$ und P : $1 - 17.4 \text{ MPa}$. Alle Messungen liefen innerhalb dieses P,T -Fensters ab.

Betrachtet man die Stoffmengen vor = (1), und nach = (2) dem Druckausgleich muss gelten:

Gleichung 5-2:

$$n_{RZ(1)} + n_{PZ(1)} = n_{RZ(2)} + n_{PZ(2)}$$

Setzt man hier das reale Gasgesetz ein, ergibt das für die Messungen ohne Eichkörper:

Gleichung 5-3:

$$\frac{V_{RZ} \cdot P_{RZ(1)}}{Z_{RZ(1)} \cdot T_{(1)}} + \frac{V_{PZ} \cdot P_{PZ(1)}}{Z_{PZ(1)} \cdot T_{(1)}} = \frac{V_{RZ} \cdot P_{(2)}}{Z_{(2)} \cdot T_{(2)}} + \frac{V_{PZ} \cdot P_{(2)}}{Z_{(2)} \cdot T_{(2)}}$$

Durch Umformen von Gleichung 5-3 ergibt sich das Volumenverhältnis zwischen Referenzzelle und Probenzelle ohne Eichkörper $K_{\text{ohne EK}}$:

Gleichung 5-4:

$$K_{\text{ohne EK}} = \frac{V_{RZ}}{V_{PZ}} = \frac{\frac{P_{(2)}}{Z_{(2)} \cdot T_{(2)}} - \frac{P_{PZ(1)}}{Z_{PZ(1)} \cdot T_{PZ(1)}}}{\frac{P_{RZ(1)}}{Z_{RZ(1)} \cdot T_{RZ(1)}} - \frac{P_{(2)}}{Z_{(2)} \cdot T_{(2)}}}$$

Analog den oben angeführten Messungen wurden solche mit dem Eichkörper durchgeführt. D.h. das Volumen der Probenzelle wurde um das Volumen des Eichkörpers reduziert ($V_{PZ} - V_{EK}$). Daraus ergibt sich in Analogie zu Gleichung 5-4 das Volumenverhältnis $K_{\text{mit EK}}$:

Gleichung 5-5:

$$K_{\text{mit EK}} = \frac{V_{RZ}}{(V_{PZ} - V_{EK})} = \frac{\frac{P_2}{Z_2 \cdot T_2} - \frac{P_{PZ(1)}}{Z_{PZ(1)} \cdot T_{PZ(1)}}}{\frac{P_{RZ(1)}}{Z_{RZ(1)} \cdot T_{RZ(1)}} - \frac{P_{(2)}}{Z_{(2)} \cdot T_{(2)}}}$$

Durch Auflösen der Gleichungen 5-4 und 5-5 und Auflösen nach V_{PZ} erhält man:

Gleichung 5-6:
$$V_{PZ} = \frac{K_{mit\ EK} \cdot V_{EK}}{K_{mit\ EK} - K_{ohne\ EK}}$$

Und das Volumen der Referenzzelle V_{RZ} ist nach Gleichung 5-4:

Gleichung 5-7:
$$V_{RZ} = V_{PZ} \cdot K_{ohne\ EK}$$

Mit den ermittelten Volumina und Volumenverhältnissen lassen sich nun das Volumen einer Probe bzw. das Totvolumen der Probenzelle ($V_{PZ(leer)} - V_{Probe}$) durch Auflösen von Gleichung 5-8 bestimmen:

Gleichung 5-8:
$$V_{Probe} = \frac{V_{PZ(leer)} \cdot (K_{mit\ Probe} - K_{ohne\ Probe})}{K_{mit\ Probe}}$$

Das Volumen der Referenzzelle für Versuchsanordnung 1 wurde mit 8.55505 cm^2 und das der Probenzelle mit 18.0033 cm^3 bestimmt. Die Werte für die Versuchsanordnung 2 sind 8.54127 cm^3 und 12.79781 cm^3 .

5.2.3 Berechnung der adsorbierten Stoffmenge an trockenen Proben

Die Berechnung der adsorbierten Stoffmenge basiert auf einer Massenbilanzierung. Innerhalb der Referenzzelle befindet sich bei bekanntem Volumen der Zelle, Druck P_1 und Temperatur eine berechenbare Stoffmenge n . Wird das Ventil zur Probenzelle geöffnet, expandiert das Gas (für $P_1 > P_2$) von der Referenz- in die Probenzelle und ein Ausgleichsdruck P_2 (abhängig von dem Druck in der Probenzelle vor der Öffnung des Ventils in der Probenzelle, P_{2-i}) stellt sich ein. Ist dieser Ausgleichsdruck P_2 niedriger als der erwartete Druck (bei bekannten Volumen der Probenzelle, des Drucks P_{2-i} und der Temperatur), wird davon ausgegangen, unter Vernachlässigung der Adsorption an den Stahlwänden der Anlage, dass die Druckdifferenz durch Adsorption von Gasmolekülen an der Probe verursacht wurde. Diese Druckdifferenz bzw. Stoffmenge wird zumeist in mmol oder in cm^3 des Gases bei 0 °C und 0.1 MPa (STP-Bedingungen, Standard Temperature and Pressure) pro Gramm Adsorbent

angegeben. Die Berechnung der Stoffmengen erfolgte mit den Zustandsgleichungen von SETZMANN & WAGNER (1991) für Methan und SPAN & WAGNER (1996) für Kohlendioxid. Der Gültigkeitsbereich beider Zustandsgleichungen überdeckt den Messbereich (CH₄: T - bis 625 K, P – bis 1000 MPa; CO₂: T - Triplepunkt bis 1100 K, P - bis 800 MPa). Beide Zustandsgleichungen liegen als aufrufbare Subroutine für Excel vor und wurden in ein Auswerteschema implementiert. Die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} lässt sich berechnen mit:

Gleichung 5-9:
$$n_{\text{ads}} = n_{P1,RZ} + n_{P2-i,Pz} - n_{P2,Rz+Pz}$$

5.2.4 Berechnung der adsorbierten Stoffmenge an feuchten Proben

Im Vergleich zur Auswertung an trockenen Proben sind bei der Auswertung an feuchten Proben aufgrund der unterschiedlichen Versuchsdurchführung Änderungen erforderlich. Grund ist das in der Probenzelle vorhandene Helium, dass, um den Feuchtegehalt der Probe zu fixieren, nicht evakuiert werden kann. Nach der Totvolumenbestimmung wird das in der Probenzelle vorhandene Helium über Ventil V6 (siehe Abbildung 5-1) bis auf Atmosphärendruck entlastet und V6 wieder geschlossen. Anschliessend wird die Referenzzelle evakuiert und mit Messgas gefüllt, womit der Messzyklus beginnt. Hinsichtlich der geringen Menge an Helium, die in der Probenzelle verbleibt, wurden in Bezug auf die Messungen folgende Feststellungen bzw. Annahmen getroffen:

- Helium bei 40 °C adsorbiert nicht.
- Die geringe Stoffmenge an Helium verschiebt nicht das Sorptionsgleichgewicht in der Probenzelle.
- Es findet nur eine Gasbewegung von der Referenzzelle in die Probenzelle statt, d.h., das Helium verbleibt während der Messung in der Probenzelle. Diese Annahme beruht auf dem Umstand, dass 1. der Druck in der Referenzzelle vor der Öffnung von V5 immer höher ist als der Druck in der Probenzelle und 2. eine Diffusion des Heliums in Richtung Probenzelle durch den geringen Querschnitt der 1/16-Zoll-Leitungen innerhalb des Zeitfensters des Ausgleichsdruckes nicht möglich ist.
- Da die Summe der Partialdrücke gleich dem Gesamtdruck ist und Punkt b. gilt, lässt sich in der Probenzelle durch Subtraktion des Heliumdruckes vom Arbeitsdruck der Partialdruck und damit die Stoffmenge des Messgases ermitteln.

Zur Verifizierung der oben angegebenen Annahmen wurden Testmessungen an trockener Kohle durchgeführt. Ziel der Messungen an Probe 2 war es, die Methodiken der Auswertung an feuchten und trockenen Proben zu vergleichen. Abbildung 5-2 zeigt die gemessenen Isothermen. Unter Berücksichtigung, dass die Isothermen

- mit verschiedenen Auswertungsmethodiken berechnet wurden und
 - mit der gleichen Kohle aber nicht derselben Probe bestimmt wurden,
- zeigt, dass sowohl die Übereinstimmung der Methodiken als auch die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist.

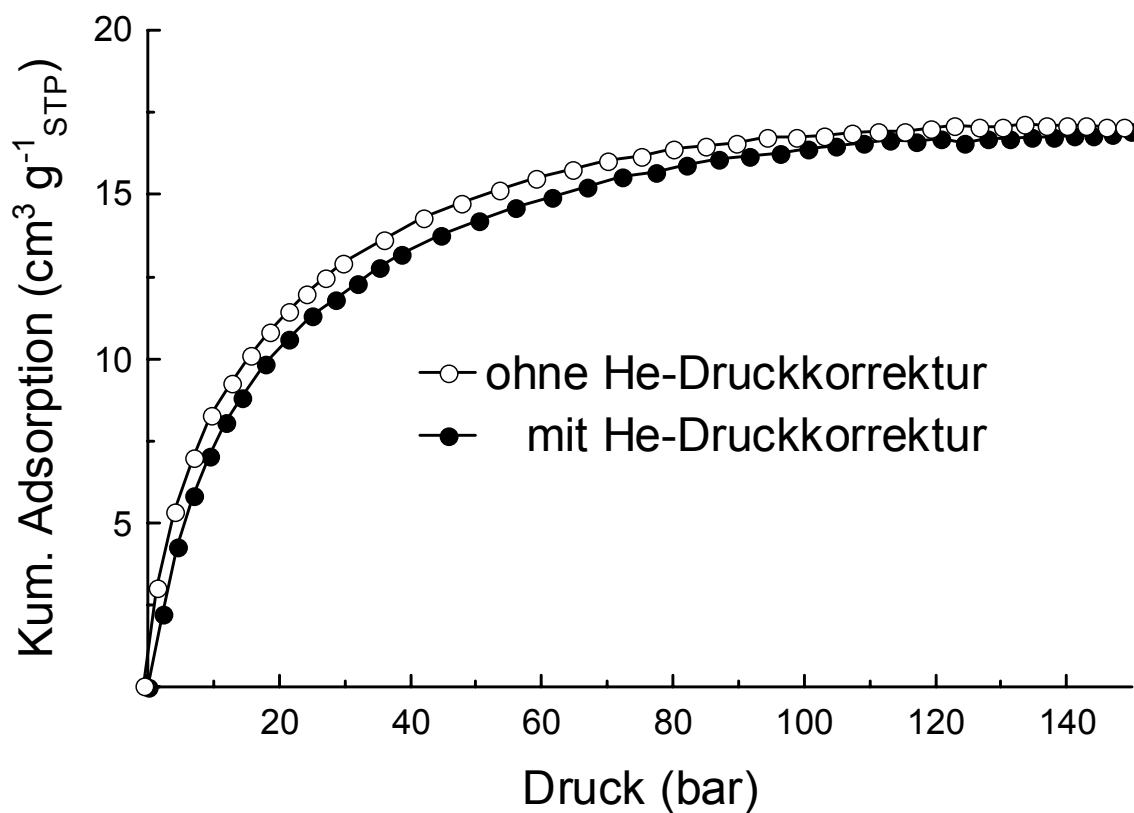


Abbildung 5-2: Vergleich der verschiedenen Berechnungsmethoden für feuchte (mit He-Druckkorrektur) und trockene (ohne He-Druckkorrektur) Proben. Der Vergleich wurde an einer trockenen Probe (Probe 2) durchgeführt.

5.3. Theorien zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichtes

5.3.1 Allgemeines

Mit Adsorption wird die Anlagerung von Gasen oder Flüssigkeiten an festen Oberflächen bezeichnet. Den umgekehrten Vorgang, dass ein angelagertes Gas oder eine angelagerte Flüssigkeit eine feste Oberfläche verlässt, wird Desorption genannt. Prinzipiell lassen sich bei der Adsorption zwei Phänomene unterscheiden, die Physisorption und die Chemisorption. Bei der Physisorption wird die Anlagerung nur aufgrund von physikalischen Wechselwirkungen hervorgerufen, während es bei der Chemisorption zu einer chemischen Reaktion kommt. Die Adsorption ist ein exoenergetischer Vorgang, wobei die freiwerdende Wärmemenge bei der Physisorption im Bereich von Kondensationswärmen, $< 50 \text{ kJ mol}^{-1}$, und bei der Chemisorption im Bereich von Reaktionswärmen, etwa 500 kJ mol^{-1} , liegt. Bei der Desorption muss diese Energie wieder zugeführt werden, was durch Temperaturerhöhung erfolgen kann. Das zu adsorbierende Gas wird als Adsorptiv, der Feststoff als Adsorbens und die auf dem Feststoff adsorbierte Phase als Adsorbat bezeichnet.

Bei der Reinstoffadsorption besteht die Möglichkeit, die Systeme aufgrund der unterschiedlichen Isothermenform einzuteilen. In der Regel erfolgt eine Unterscheidung nach der Klassifikation von BRUNAUER, EMMETT & TELLER (1938). Die typischen Isothermenformen sind in Abbildung 5-3 dargestellt.

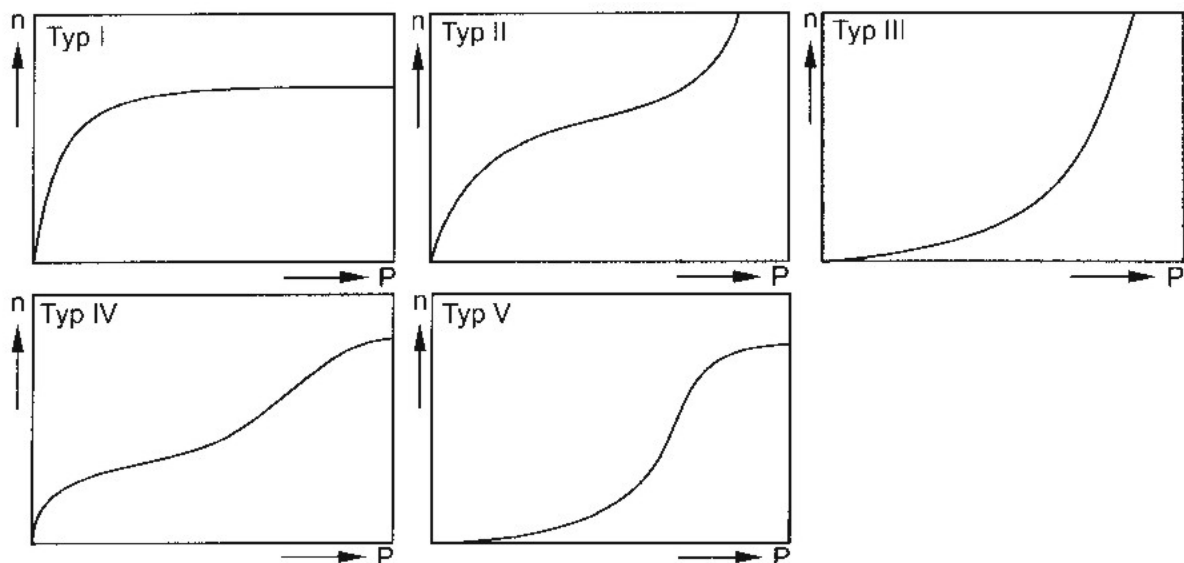


Abbildung 5-3: Isothermenformen nach der Klassifizierung von BRUNAUER, EMMETT & TELLER (1938). P=Pressure (Druck), n=adsorbierte Moleküle. Aus SANDER (2000).

Die Isotherme des Typs I wird auch als Langmuir-Isotherme (siehe Kapitel 5.3.2) bezeichnet. Sie stellt das typische Aussehen einer Isotherme bei der Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht dar, während es z.B. beim Typ II und Typ III zur Ausbildung einer mehrschichtigen Adsorbatphase kommt. So zeigt sich bei der Adsorption von unpolaren Gasen, wie Methan, Ethan oder Stickstoff an Zeolithen eine Langmuir-Isotherme, bei der Adsorption von Wasser bildet sich in der Regel eine mehrschichtige Adsorbatphase nach Typ II aus. Wird hier ein unpolares Adsorbens wie Aktivkohle verwendet, so kommt es bei polaren Komponenten wie Methanol oder Wasser zuerst aufgrund des hydrophoben Charakters des Adsorbens nur zu einer geringen Aufnahme des Adsorptivs. Die Anwesenheit einer Adsorbatphase erleichtert dann die weitere Adsorption und es folgt eine Isothermenform des Typs III oder V (SANDER 2000). Der Typ IV tritt vor allem bei der Kapillarkondensation in Meso- und Makroporen auf und wenn die Adsorbat-Adsorbent – Wechselwirkungen gering sind (SIRCAR 1987).

Bei der Adsorption einer oder mehrerer Komponenten stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptiv ein, zu dessen Beschreibung eine Reihe von Modellen entwickelt wurde. Die in dieser Arbeit verwendeten werden auf den folgenden Seiten beschrieben.

5.3.2 Langmuir-Isotherme

Die erste quantitative Theorie der Adsorption von Gasen an festen Grenzflächen stammt von LANGMUIR (1916), der davon ausging, daß sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der Sorbatphase einstellt, bei dem pro Zeiteinheit die gleiche Anzahl von Molekülen aus der Gasphase im Sorbat gebunden wird wie auch von der Sorbatphase wieder in das Gas übertritt. Langmuir stellte sich die Oberfläche des Adsorbens als einheitlich vor, d.h. auf molekularem Maßstab glatt. Weiterhin ist diese in eine definierte Anzahl von Elementarflächen unterteilt, von denen jede nur ein einziges Gasmolekül binden kann. Die einzelnen Flächen sind energetisch gleichwertig, d.h. die Adsorptionswärme ist für alle Flächen gleich, wobei zwischen den adsorbierten Molekülen keine Wechselwirkungen stattfinden. Mit zunehmendem Gasdruck werden immer mehr der Elementarflächen besetzt, bis schließlich eine Sättigung eingetreten ist, wobei die Adsorption höchstens zu einer Monolage adsorbierter Moleküle führt. Eine weitere Erhöhung des Gasdruckes führt nicht zu einer Erhöhung der Zahl der adsorbierten Moleküle, da die Adsorptionskräfte bereits vollständig abgesättigt sind. Unter diesen Annahmen leitete Langmuir durch Betrachtung der

Kinetik der Adsorption und Desorption von Gasmolekülen an einer Grenzfläche eine Adsorptionsisotherme ab. Ist Θ der Anteil einer Oberfläche, der zu irgendeinem Zeitpunkt von adsorbierten Molekülen bedeckt wird, dann ist die Desorptionsgeschwindigkeit proportional Θk_{des} , wobei k_{des} bei konstanter Temperatur eine Konstante ist, die Desorptionskonstante. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional der noch freien Oberfläche $1-\Theta$ sowie der Konzentration der Moleküle in der Gasphase und damit dem Gasdruck. Die Adsorptionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur ist also gleich $k_{\text{ads}}P(1-\Theta)$, wobei k_{ads} die Adsorptionskonstante ist.

Für das dynamische Gleichgewicht ergibt sich

Gleichung 5-10:
$$k_{\text{des}}\Theta = k_{\text{ads}}P(1-\Theta)$$

Damit folgt für den Bedeckungsgrad

Gleichung 5-11:
$$\Theta = \frac{k_{\text{ads}}P}{k_{\text{des}} + k_{\text{ads}}P}$$

Nach Einführen einer Gleichgewichtskonstanten

Gleichung 5-12:
$$b = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}}$$

ergibt sich für Θ in Abhängigkeit von P die Langmuirsche Adsorptionsisotherme:

Gleichung 5-13:
$$\Theta = \frac{bP}{1+bP}$$

Für kleine Drücke kann der Nenner bP gegen 1 vernachlässigt werden. Bei hohen Drücken überwiegt P , so daß $\Theta = 1$ wird. Um die Übereinstimmung mit dem Experiment über den gesamten Druckbereich zu betrachten, ist es vorteilhafter, diese Beziehung in eine Geradengleichung zu überführen. Ist V die bei einem Experiment gemessene adsorbierte Menge bei einem bestimmten Druck und V_{Mono} diejenige bei vollständiger Beladung, so ist der Bedeckungsgrad gegeben durch

Gleichung 5-14:

$$\theta = \frac{V}{V_{\text{Mono}}}$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Langmuirsche Adsorptionsisotherme ein, so erhält man nach Umformen

Gleichung 5-15:

$$\frac{P}{V} = \frac{P}{V_{\text{Mono}}} + \frac{1}{bV_{\text{Mono}}}$$

Trägt man nun P/V gegen P auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $D_L = 1/V_{\text{Mono}}$ und einem Achsenabschnitt $1/bV_{\text{Mono}}$.

Die Langmuir-Oberfläche S_L ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ergibt sich aus:

Gleichung 5-16:

$$S_L = \frac{CSA * N_A}{22414 * 10^{18} * D_L}$$

Nach der Langmuir-Theorie ist die in einer monomolekularen Schicht adsorbierte Menge nicht von der Temperatur abhängig. Durch die verstärkte Eigenbewegung der Moleküle bei höherer Temperatur werden jedoch Moleküle, die schwächer gebunden sind, die Oberfläche verlassen können. Dies ist durch eine Reihe von Untersuchungen wie z.B. von BARTON et al. (1986) oder RUPPEL et al. (1974) belegt worden, in denen eine Abnahme des maximalen Belegungsgrades mit steigender Temperatur nachgewiesen werden konnte.

Auch ist die Vorstellung einer monomolekularen Adsorbatschicht bei Sättigung nicht zu halten. Im unterkritischen Bereich eines Gases beginnt im Porenbereich zwischen 2 und 30 nm Kapillarkondensation einzusetzen, welche mit einer multimolekularen Adsorbatschicht verbunden ist. Im überkritischen Bereich, wo Kondensation unwahrscheinlich ist, kann die Langmuir-Theorie besser greifen, da in den Mikroporen wegen der geringen Porendurchmesser faktisch nur eine monomolekulare Belegung möglich ist. Tatsächlich wurde die Beobachtung, daß Messungen mit dem System Methan/Kohle im überkritischen Bereich die Langmuir-Isotherme erfüllen, bereits gemacht (RUPPEL et al. 1974).

5.3.3 Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme

1938 leiteten BRUNAUER, EMMETT und TELLER eine Gleichung für die mehrschichtige Adsorption ab, die im Wesentlichen auf den kinetischen Vorstellungen von LANGMUIR basiert. Damit wurden auch Voraussetzungen wie die der energetischen Homogenität der Oberfläche oder des Fehlens lateraler Wechselbeziehungen bei ihrer Herleitung beibehalten. Prinzipiell wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Gleichung von LANGMUIR für jede Adsorptionsschicht gesondert gilt. Für die Adsorption in n möglichen Schichten erhält man:

Gleichung 5-17:
$$\frac{V}{V_{\text{Mono}}} = \frac{b\phi}{1-\phi} \cdot \frac{1-(n+1)\phi^n + n\phi^{n+1}}{1+(b-1)\phi + b\phi^{n+1}}$$

mit $\Phi = P/P_0$, wobei man mit P_0 den Dampfdruck des reinen Adsorbates bei der Messtemperatur bezeichnet. Bei kleinen Drücken P bzw. P/P_0 deckt sich die Gleichung mit der von LANGMUIR (1916), um dann, wie zu erwarten, erst bei höheren Drücken in die Adsorption von mehreren Schichten überzugehen. Für $n \rightarrow \infty$ erhält man, wegen $\Phi < 1$, die als BET-Gleichung bekannte Beziehung:

Gleichung 5-18:
$$\frac{V}{V_{\text{Mono}}} = \frac{\phi}{1-\phi} \cdot \frac{b}{1+(b-1)\phi}$$

Die BET-Gleichung besitzt wie die Langmuir-Gleichung zwei Parameter: V_{Mono} als monomolekulare Beladung und b als Maß für die Bindungsenergie. Im Bereich kleinerer Dampfdrücke tragen die höheren Schichten wenig zur Gesamtbladung bei. Für $P/P_0 = 1$ bei $n \rightarrow \infty$ geht die Beladung gegen unendlich.

Um die Konstanten b und V_{MONO} zu bestimmen, schreibt man die BET-Gleichung in der Form

Gleichung 5-19:
$$\frac{\phi}{V(1-\phi)} = \frac{1}{bV_{\text{Mono}}} + \frac{(b-1)\phi}{bV_{\text{Mono}}}$$

und trägt $\Phi/(V(1-\Phi))$ gegen Φ auf. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden lassen sich nun die Konstanten b und V_{Mono} bestimmen. Der Linearitätsbereich ist gegenüber der Langmuir-Gleichung deutlich erweitert; er liegt in der Regel zwischen $P/P_0 = 0.01-0.3$.

Über die monomolekulare Beladung V_{MONO} läßt sich die Anzahl der adsorbierten Moleküle n berechnen. Mit der Avogardoschen Zahl N_A und dem Platzbedarf eines Moleküls CSA ergibt sich die BET-Oberfläche S_{BET} wie folgt :

Gleichung 5-20:
$$S_{\text{BET}} = CSA * N_A * n$$

5.3.4 CRANSTON-INKLEY-Methodik

In den fünfziger Jahren wurde ein Bedarf zur Charakterisierung von Porenstrukturen neuer Materialien wie Silicagel oder aktivierte Aluminiumsilikatsysteme erkannt. Basierend auf der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER (1938) formulierten BARRETT, JOYNER und HALENDA (BJH) 1951 eine Methodik zur Bestimmung von Porenradienverteilungen durch N_2 -Desorptionsisothermen. 1957 griffen CRANSTON und INKELY die BJH-Methodik auf und formulierten eine Weiterentwicklung dieser Theorie, die eine Auswertung von Adsorptions- oder Desorptionsisothermen von N_2 -Messungen bei 77K ermöglicht. CRANSTON und INKELY weisen in ihrer Arbeit darauf hin, daß bei den meisten Materialien die Untersuchung der Adsorptionsisotherme präzisere Ergebnisse liefert. Neben der Porenradienverteilung ist auch eine Bestimmung der inneren Oberfläche, weitgehend unabhängig vom BET-Wert, möglich.

Bei der Berechnung wird angenommen, dass bei einem bestimmten Relativdruck, P/P_0 , zwischen 0 und 1, die Wände aller Poren mit einem Radius r mit einer Adsorbatschicht der Dicke t belegt sind, während alle Poren, die kleiner sind als r , bereits gefüllt sind durch Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation. Die Berechnung von Porenradienverteilungen basiert auf adsorbierten Volumina in Abhängigkeit vom Relativdruck des Messgases, die einer bestimmten Zunahme im Porendurchmesser entsprechen.

Es sei $V_r \delta r$ das Porenvolumen mit einem Radius zwischen r und $r+\delta r$, wobei δr im Verhältnis zu r sehr klein ist. Weiterhin sei ein Adsorptionsschritt von einem Relativdruck P_r , in dem sich die kleinsten Poren, die mit Kondensat füllbar sind, gerade gefüllt haben, zu einem Relativdruck $P_{(r+\delta r)}$, in dem sich die größten Poren im untersuchten Porenspektrum gerade

gefüllt haben, angenommen. Während dieses Druckschrittes werden die Poren im untersuchten Spektrum mit Kondensat gefüllt, d.h. kleine Poren sind bereits gefüllt, während bei den größeren Poren die Dicke der adsorbierten Schicht zunimmt von t_r nach $t_r + \delta t$. Das gesamte adsorbierte (flüssige) Volumen an N_2 ist dann gegeben durch

Gleichung 5-21:
$$v_r \delta r = \frac{(r - t_r)^2}{r^2} V_r \delta r + \delta t \int_{r+\delta r}^{\infty} \frac{(r + t_r)}{r} \frac{2V_r}{r} dr$$

wobei $v_r \delta r$ das gesamte Porenvolumen im Radienspektrum δr beschreibt. Wenn δr gegen 0 geht, wird aus Gleichung 5-13:

Gleichung 5-22:
$$v_r dr = \frac{(r - t_r)^2}{r^2} V_r dr + dt \int_r^{\infty} \frac{2V_r(r - t_r)}{r^2} dr$$

v_r wird aus experimentellen Daten gewonnen, r , t_r , dr und dt sind Funktionen des Druckes.

Aus Erwägungen der Praktikabilität formulierten CRANSTON und INKELY Gleichung 5.13 als ein Integral über kleine, finite Porenradien. Hierbei wurde ein finiter Adsorptionsschritt angenommen von einem Druck P_1 zu einem Druck P_2 , wobei P_1 zu einem Radius r_1 gehört und P_2 zu einem Radius r_2 und $r_2 > r_1$. Die in diesem Druckschritt adsorbierte Menge N_2 entspricht dann

Gleichung 5-23:
$$v_{12} = \int_{r_1}^{r_2} v_r dr = \int_{r_1}^{r_2} \frac{(r - t_1)^2}{r^2} V_r dr + (t_2 - t_1) \int_{r_2}^{\infty} \frac{V_r (2r - t_1 - t_2)}{r^2} dr$$

wobei t_1 und t_2 die Dicke der adsorbierten Schichten entsprechend den Drücken P_1 und P_2 sind. Unter der Annahme, dass die Radiuszunahme $(r_2 - r_1)$ entsprechend klein und damit V_r nahezu konstant ist, wird aus Gleichung 5-14

Gleichung 5-24:
$$v_{12} = \frac{V_{12}}{r_2 - r_1} \int_{r_1}^{r_2} \frac{(r - t_1)^2}{r^2} dr + (t_2 - t_1) \int_{r_2}^{\infty} \frac{V_r (2r - t_1 - t_2)}{r^2} dr$$

wobei V_{12} das Volumen von Poren ist mit den Porenradien r_1 bis r_2 . Umgeformt ergibt sich

Gleichung 5-25:
$$V_{12} = R_{12} (v_{12} - k_{12} \int_{r_2}^{\infty} \frac{r - t_{12}}{2r^2} V_r dr)$$

mit

Gleichung 5-26:

$$R_{12} = \frac{r_2 - r_1}{\int_{r_1}^{r_2} \left[\frac{(r - t_1)^2}{r^2} \right] dr}$$

und $k_{12} = 4(t_2 - t_1)$ und $t_{12} = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$. Ersetzt man das Integral durch einen Summenterm für alle Porenradienzunahmen von r_2 bis zur größten Pore, ergibt sich

Gleichung 5-27:

$$V_{12} = R_{12} (v_{12} - k_{12} \sum_{r_2 + \frac{1}{2}\Delta r}^{r_{\max}} \frac{r - t_{12}}{2r^2} V_r \Delta_r)$$

oder, als Summenterm für Porendurchmesser

Gleichung 5-28:

$$V_{12} = R_{12} (v_{12} - k_{12} \sum_{d_2 + \frac{1}{2}\Delta d}^{d_{\max}} \frac{d - t_{12}}{d^2} V_d \Delta d)$$

wobei Δd die Porendurchmesserzunahme beschreibt, $d_{\max}$ den Durchmesser der grössten Pore und $V_d \Delta d$ das Volumen der Poren mit einem Durchmesser zwischen $(d - \frac{1}{2}\Delta d)$ und $(d + \frac{1}{2}\Delta d)$. Die spezifische Oberfläche S_{12} in $m^2 g^{-1}$ lässt sich dann über die folgende Beziehung berechnen.

Gleichung 5-29:

$$S_{12} = \frac{4a * V_{12}}{d_c}$$

Die Gesamtoberfläche S_{Cl} ist dann die Summe der Einzeloberflächen aller Porenradienzunahmen. Der Faktor $a = 1,584 * 10^{-3}$ (Umrechnungsfaktor für N_2 im gasförmigen Zustand bei STP zu dem im flüssigen Zustand) und d_c ist der Durchschnitt der Zunahme im Porendurchmesser. Der Durchschnitt der Porendurchmesser d_p in nm ergibt sich aus:

Gleichung 5-30:

$$d_p = \left(\frac{4V}{S_{Cl}} \right) \times 10^3$$

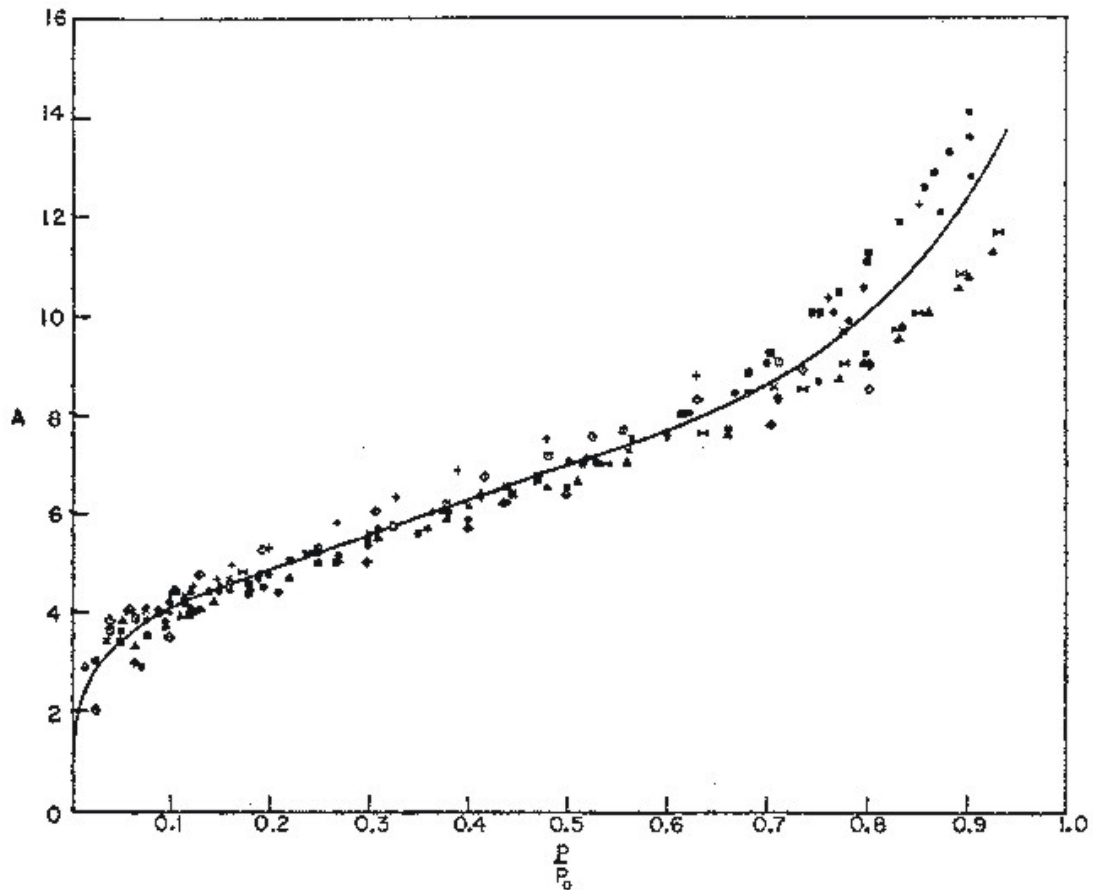


Abbildung 5-4: Verhältnis der Dicke der adsorbierten Schicht zum Relativdruck für 15 nichtporöse Materialien. Gemessen mit N₂ bei 77 K, (CRANSTON & INKLEY 1957).

R_{12} und k_{12} sind in der Arbeit von CRANSTON und INKLEY für einen Relativdruckbereich bis 0.931 tabellarisch wiedergegeben. Die Werte beruhen auf der Abhängigkeit der Dicke der Adsorbatschicht von N₂ bei –196°C vom Relativdruck. CRANSTON und INKLEY haben für diesen Zweck die Ergebnisse von N₂-Adsorptionsuntersuchungen an 15 nichtporösen Adsorbenten ausgewertet (siehe Abbildung 5-4). Aus diesen Daten wurden über die BET-Fläche und die adsorbierte N₂-Menge die Dicke der adsorbierten Schicht in Abhängigkeit vom Relativdruck berechnet. Zur Vereinfachung wurden in dieser Arbeit die k_{12} und R_{12} Werte der Originalarbeit von CRANSTON und INKLEY übernommen. Die Umrechnung der Relativdrücke und adsorbierten Mengen in die Werte der CRANSTON-INKLEY Veröffentlichung wurde mittels eines cubic splines vorgenommen. Dieser wurde mit Hilfe eines Mathematikprogramms (MAPLE) erstellt.

5.3.5 Theorie der Mikroporenfüllung TVFM (Theory of Volume Filling of Micropores)

Mikroporöse Adsorbenten, wie zum Beispiel Steinkohle, sind dadurch gekennzeichnet, daß der für die Beladung wesentliche Anteil der Porendurchmesser ≤ 1 nm ist (DUBININ 1979). Das Bild eines dynamischen Gleichgewichtes in Poren, deren Dimension im Bereich der Ausdehnung der Gasmoleküle liegt, verliert physikalisch seinen Sinn. Von dieser Tatsache ausgehend, entwickelte DUBININ (1965), basierend auf der Potentialtheorie von POLANYI (1914), (1932), die Theorie der Mikroporenfüllung.

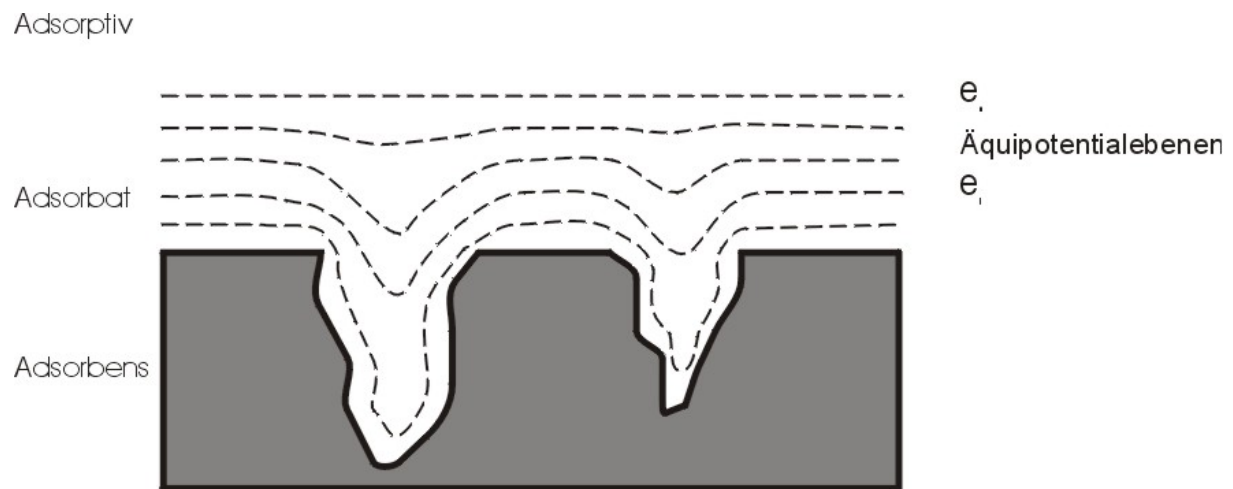


Abb. 5-5: Schematische Darstellung des Adsorptionspotentialfeldes einer Pore.

POLANYI ging davon aus, daß an der Oberfläche eines Adsorbens kurzreichweitige Anziehungskräfte existieren, die sich in den nahen Raum erstrecken und Moleküle aus der Gasphase an die Oberfläche binden. Diesem Adsorptionsfeld lassen sich nun in Abhängigkeit von der Entfernung zur Oberfläche Werte eines Adsorptionspotentials zuordnen. Hierbei ist das Adsorptionspotential als die isotherme Arbeit definiert, die benötigt wird, um ein Adsorptivmolekül aus der freien Gasphase zu einem Punkt über der Oberfläche des Adsorbens zu transferieren. Das Adsorptionspotential wird dabei als Funktion des Volumens des adsorbierten Gases beschrieben, das sich zwischen der Oberfläche des Adsorbens und der dem Adsorptionspotential entsprechenden Äquipotentialfläche befindet. Den Adsorptionsraum über dem Adsorbens kann man als eine Reihe von Äquipotentialflächen betrachten (siehe Abbildung 5-5), jede mit einem bestimmten Adsorptionspotential ε_i und einem dazugehörigen Volumen V_i , das kleiner wird, wenn der Abstand von der Oberfläche des Adsorbens abnimmt, bis es auf Null abfällt. In diesem Fall hat man das Grenzvolumen V_G

erreicht, das von der Adsorbensoberfläche und der Äquipotentialfläche $\varepsilon = 0$ umschlossen wird. Umgekehrt ist ε maximal, wenn $V = 0$ ist.

Die Beziehung zwischen ε und V ist durch eine sogenannte charakteristische Kurve gegeben, die temperaturunabhängig ein bestimmtes Gas/Festkörper-System beschreibt.

Das Adsorptionspotential ist gegeben durch:

Gleichung 5-31: $T < T_c$
$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Gleichung 5-32: $T > T_c$
$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{T^2 P_c}{T_c^2 P} \right)$$

Darin bedeuten: R Allgemeine Gaskonstante, T Absolute Temperatur, T_c Kritische Temperatur, P Partialdruck, P_0 Sättigungsdampfdruck, P_c Kritischer Druck. ε entspricht mit umgedrehtem Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie ΔG (DUBININ 1988).

Basierend auf zahlreichen experimentell gewonnenen Daten fügten DUBININ und seine Ko-Autoren (1965, 1966) der POLANYI-Theorie ein zweites Postulat hinzu: Für einen identischen Grad an Porenfüllung ist das Verhältnis des Adsorptionspotentials ε eines bestimmten Gases oder Dampfes zu dem Adsorptionspotential ε_0 eines als Standard bestimmten Dampfes ein konstanter Wert:

Gleichung 5-33:
$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \beta$$

wobei β als Affinitätskoeffizient bezeichnet wird und als charakteristische Konstante für ein Adsorbat dient. Benzen ist das Standard-Adsorptiv mit $\beta = 1$ und ermöglicht damit, daß die charakteristischen Kurven für verschiedene Adsorptive in Übereinstimmung gebracht werden können.

Unter Annahme einer Gauss'schen Porenradienverteilung formulierten DUBININ (1965) und DUBININ (1975) mit seinem Ko-Autor RADUSHKEVICH eine Beziehung, die den Grad der Mikroporenfüllung ins Verhältnis zum Adsorptionspotential setzt:

Gleichung 5-34:

$$\theta = \frac{V}{V_G} = \exp \left[-k \left(\frac{\varepsilon}{\beta} \right)^2 \right]$$

Die Wechselwirkungskonstante k ist ein von der Porenstruktur abhängiger Wert, der über DUBININs Affinitäts-Postulat mit Benzen als Standard am Beispiel von CO_2 wie folgt berechnet werden kann:

Gleichung 5-35:

$$k_{\text{CO}_2} = \beta_{\text{CO}_2} k_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

Der k -Wert von Benzen wird dabei empirisch in einem absolut mikroporösen System bestimmt, das die Benzen-Moleküle vollständig umschließt (MEDEK 1977).

Kombiniert man das POLANYI-Adsorptionspotential mit der von DUBININ (1960) und Radushkevich formulierten Beziehung, erhält man die Dubinin-Radushkevich (DR)-Gleichung:

Gleichung 5-36:

$$\theta = \frac{V}{V_G} = \exp \left[-\frac{k}{\beta^2} \left(RT \ln \frac{P_0}{P} \right)^2 \right]$$

Durch Verwendung logarithmischer Koordinaten läßt sich die DR-Gleichung linearisieren:

Gleichung 5-37:

$$\log V = \log V_G - D_{\text{DR}} \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

mit

Gleichung 5-38:

$$D_{\text{DR}} = 2.303k \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2$$

Bei perfekter Übereinstimmung mit der Theorie ergibt das DR-Diagramm in den Koordinaten $\log V$ gegen $\log^2 (P_0/P)$ eine Gerade mit dem Achsenabschnitt V_G und der Steigung D_{DR} . Das adsorbierte Volumen V und das maximale Volumen V_G lassen sich über folgende Beziehung in das Volumen W bzw. das maximale Mikroporenvolumen W_0 umrechnen, das das Gas im adsorbierten Zustand besitzt.

Gleichung 5-39:

$$W_0 = \frac{V_{\text{STP}} M \cdot 10^{-3}}{22414 \rho_{\text{ads}}}$$

V_{STP} ist die adsorbierte Gasmenge in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$, M die molare Masse (in g mol^{-1}) und ρ die Dichte (in g cm^{-3}) des Gases im adsorbierten Zustand.

Für viele Experimente mit mikroporösen Adsorbenten ergibt die DR-Gleichung eine gerade Linie, doch gibt es eine Reihe von typischen Abweichungen.

MARSH & RAND (1970) und RAND (1976) klassifizierten die Abweichungen in drei Typenklassen (A, B, C), denen RODRIGUEZ-REINOSO & LINARES-SOLANO (1989) zwei weitere hinzufügten, die aber nur Variationen der Klassifizierung von MARSH & RAND sind. Aus diesem Grund soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden (siehe Abbildung 5-6).

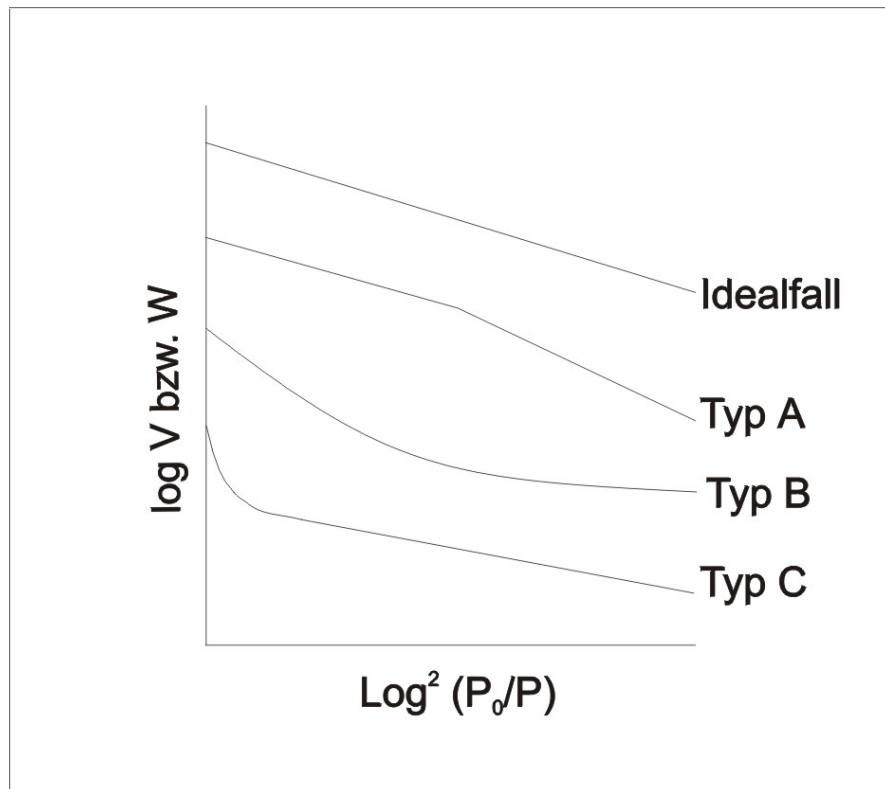


Abbildung 5-6: Klassifizierung der Dubinin-Radushkevich-Diagramme nach MARSH & RAND (1970).

Typ A: Dieser Typ von Dubinin-Radushkevich-Kurve zeigt zwei lineare Sektionen mit zwei verschiedenen Steigungen. Eine Extrapolation der beiden Sektionen führt zu sehr unterschiedlichen Mikroporenvolumen. Dieser Kurventyp wird in Zusammenhang mit CO_2 und N_2O beobachtet, adsorbiert auf ultramikroporösen kohlenstoffhaltigen Adsorbenten wie

Kohlen, Aktivkohlen mit einer niedrigen burn-off-Rate oder Molekularsieben bei Raumtemperaturen (273–298 K, minimierte aktivierte Diffusion) und Messungen im Atmosphärenbereich. RAND (1976) beschreibt diese Kurven als typisch für eine annähernd homogene Oberfläche und hält die DR-Gleichung in diesem Fall für ungeeignet. Bezogen auf diesen Kurventyp empfiehlt RAND die allgemeinere DUBININ-ASTAKHOV-Gleichung, auf die später noch eingegangen wird.

Typ B: Hier zeigt die Kurve im gesamten Bereich des Diagramms eine Krümmung, die eine genaue Extrapolation nahezu unmöglich macht. MARSH & RAND (1970) sehen diese Kurve, die typisch für Aktivkohlen mit hoher bis sehr hoher Aktivierung ist, als das Resultat einer log-normal Verteilung des Adsorptionspotentials.

Typ C: Diese Abweichung wird u.a. in Aktivkohlen mit mittlerer bis hoher Aktivierung angetroffen. Die Kurve zeigt einen linearen Part, um mit zunehmendem Druck plötzlich anzusteigen. RODRIGUEZ-REINOSO & LINARES-SOLANO (1989) sehen diesen Effekt als beginnende Multischichten-Adsorption und Kapillarkondensation in den Mesoporen, wenn sich der Druck dem Sättigungsdampfdruck nähert. RAND (1976) geht von einer bimodalen Mikroporenverteilung aus, da der Knickpunkt der Kurve im Relativdruckbereich von ≈ 0.02 liegt.

Bedingt durch die Unsicherheiten, die bei der Extrapolation der DUBININ-RADUSHKEVICH Diagramme auf $\log^2 (P_0/P) = 0$ auftreten können, versuchten DUBININ und seine Ko-Autoren (DUBININ & POLYSTYANOV 1966, DUBININ & ASTAKHOV 1971), den Anwendungsbereich der DR-Gleichung durch eine allgemeinere Form zu vergrößern. Der entstandene Ausdruck, die DUBININ-ASTAKHOV (DA)-Gleichung, basiert auf einer Gauss'schen statt einer Weibull'schen Porenverteilung:

Gleichung 5-40:

$$\theta = \frac{V}{V_0} = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{E} \right)^n \right]$$

wobei für n ursprünglich ein ganzzahliger Wert zwischen 1 und 3 postuliert wurde, inzwischen aber nachgewiesen wurde, daß n jeden Wert zwischen 1 und 4 für kohlenstoffhaltige Adsorbenten und sogar bis 6 für Zeolithe annehmen kann (HUBER, STOECKLI & HOURIET 1978). Für Steinkohlen liegt der Wert zwischen 1.5 und 2.5. E ist eine charakteristische Adsorptionsenergie, die vom untersuchten Adsorbat-Adsorbent-System abhängig ist und die Konstanten k und β der DR-Gleichung beinhaltet (HUBER, STOECKLI

& HOURIET 1978). Nach Einfügen des Adsorptionspotentials für den unterkritischen Bereich ergibt sich:

Gleichung 5-41:
$$\theta = \frac{V}{V_G} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \right)^n \ln^n \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]$$

Durch Verwendung logarithmischer Koordinaten läßt sich die DA-Gleichung linearisieren und graphisch auftragen:

Gleichung 5-42:
$$\log V = \log V_G - D_{DA} \log^n \left(\frac{P_0}{P} \right)$$

Daraus wird ersichtlich, daß die DR-Gleichung ein Sonderfall der DA-Gleichung mit $n = 2$ ist. Der Einfluß der beiden neuen Parameter E und n läßt sich wie folgt zusammenfassen:

Ein Adsorbat-Adsorbent-System mit einem niedrigen E -Wert besitzt eine homogenere Mikroporenstruktur als ein System mit hohem E -Wert.

Ein System mit einem niedrigen n -Wert besitzt eine heterogenere Mikroporenstruktur mit einer breiteren Porenverteilung als ein System mit einem höheren n -Wert (RODRIGUEZ-REINOSO & LINARES-SOLANO 1989).

Die DA-Gleichung funktioniert sehr gut für kohlenstoffhaltige Adsorbenten, die ein schmales Mikroporenspektrum (z.B. Steinkohlen) besitzen, verliert aber ihre Gültigkeit für z.B. stark aktivierte Kohlenstoffe mit einem breiten Mikroporenspektrum. Diesen Bereich decken eine Reihe von Weiterentwicklungen der DR- und DA-Gleichungen ab (WOJSZ & ROZWADOWSKI 1989), (STOECKLI, KRAEHENBUEHL, BALLERINI & DE BERNADINI 1989), (DUBININ & KADLEC 1975). Hervorzuheben ist die Gleichung von DUBININ & STOECKLI (1980), die die verschiedenen Sektionen der oben beschriebenen Abweichungen einzeln erfasst und aufsummiert.

5.3.6 Theoretischer Ansatz von MEDEK

Die DA-Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionspotential und dem adsorbierten Volumen her, der von MEDEK (1977) aufgegriffen wurde. Da das

Adsorptionspotential eine Funktion der Porengröße ist, läßt sich diese über das adsorbierte Volumen bestimmen. Dabei wurden (verkürzt) folgende Annahmen getroffen:

1. Das Adsorptionspotential ε läßt sich durch folgende einfache Beziehung wiedergeben:

Gleichung 5-43:
$$\varepsilon = kz^{-3}$$

wobei der aus den DUBININ-Gleichungen bekannte k-Wert dann größer wird, wenn das Adsorbatmolekül von möglichst vielen Porenwänden des Adsorbens begrenzt wird. Er ist maximal, wenn er omnidirektional umschlossen ist. z ist die Entfernung des Gasmoleküls zur Oberfläche des Adsorbens.

2. Wenn verschiedene Adsorbenswände das Adsorbatmolekül beeinflussen, wird z als Durchschnittsentfernung des Adsorbatmoleküls zu allen Adsorbenswänden gesehen. Der Porenradius r ist, wenn er durch z beschrieben wird, als Äquivalenzradius r_e zu bezeichnen.

3. Die Abhängigkeit von ε auf z erstreckt sich über den gesamten Mikroporenraum.

Die differentielle Porenverteilungskurve ist dann gegeben durch:

Gleichung 5-44:
$$\frac{d\theta}{dr_e} = \frac{dW}{dW_0 dr_e} = 3n \left(\frac{k}{E} \right)^n r_e^{-(n-1)} \exp \left[- \left(\frac{k}{E} \right)^n r_e^{-3n} \right]$$

Der durchschnittliche Äquivalenzradius r_e^D ist gleich:

Gleichung 5-45:
$$r_e^D = \frac{\left(\frac{k}{E} \right)^{\frac{1}{3}}}{\Gamma \left(\frac{3n+1}{3n} \right)}$$

k, n und E sind die aus der DA-Gleichung bekannten Parameter. Γ ist die Gamma Funktion und läßt sich mathematischen Tabellen entnehmen.

6. Methodik und Theorie der SANS-Experimente

Die Methode der elastischen Neutronenstreuung liefert Informationen über den strukturellen Aufbau der kondensierten Materie. Dies können atomare Anordnungen, magnetische Strukturen oder auch Grösse, Zahl und Korrelation von Objekten wie ausgeschiedene Phasen in Metallen oder Polymere sein. Eine ausführliche Diskussion der Streuungstheorie mit besonderem Augenmerk auf kohlenstoffhaltige, poröse Materialien findet sich in HOINKIS (1997).

6.1 Probenvorbereitung

Die gemahlene Kohle (30-80 μm) wurde locker in einen verschliessbaren Quartzkolben von 1 mm Durchmesser gefüllt. Die Kolben wurden evakuiert ($\approx 10^{-2}$ Torr) und für 6 Stunden bei 105 °C in einem Vakuum ausgeheizt. Anschliessend wurde der Vakuumofen mit Helium geflutet und die Kolben in einer Heliumatmosphäre verschlossen. Bis zu ihrem Gebrauch standen die Kolben in einem mit Helium gefüllten Exsikator.

6.2 Aufbau des Messinstruments KWS1 und Datenaufnahme

Die Messungen wurden mit dem “Kleinwinkelneutronenspektrometer 1” (KWS1) des Instituts für Festkörperforschung (IFF) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Als Neutronenquelle dient ein Kernreaktor, der mit hoch angereichertem ^{235}U betrieben wird. Zur Erzeugung eines Neutronenflusses wird ^{235}U mittels thermischer Neutronen gespalten. Dabei wird ein thermisches Neutron von einem ^{235}U -Kern adsorbiert. Der dabei hoch angeregte Kern zerfällt in einige Spaltfragmente mittelschwerer Elemente und zusätzlich 2-5 (im Mittel 2,5) hochenergetische, sogenannte schnelle, Spaltneutronen (mittlere Energie von ca. 1 MeV). Um diese schnellen Neutronen nutzbar zu machen, müssen sie durch Stösse mit den leichten Kernen einer geeigneten Moderatorsubstanz (z.B. D_2O) abgebremst werden. Um eine Kettenreaktion aufzubauen, werden im Mittel 1,5 abgebremste (moderierte) Neutronen benötigt. Eine Reaktorquelle liefert also pro Kernspaltung ca. 1 Neutron. Diese Neutronen werden nach der Moderation aus dem Reaktor durch den Neutronenleiter in das eigentliche Messinstrument geführt. Zuerst werden die “kalten” Neutronen durch den Monochromator

und den Kollimator geführt (siehe Abb. 6-1), die nur Neutronen einer vorgegebenen Wellenlänge und Divergenz passieren lassen. Die in diesen Experimenten benutzte

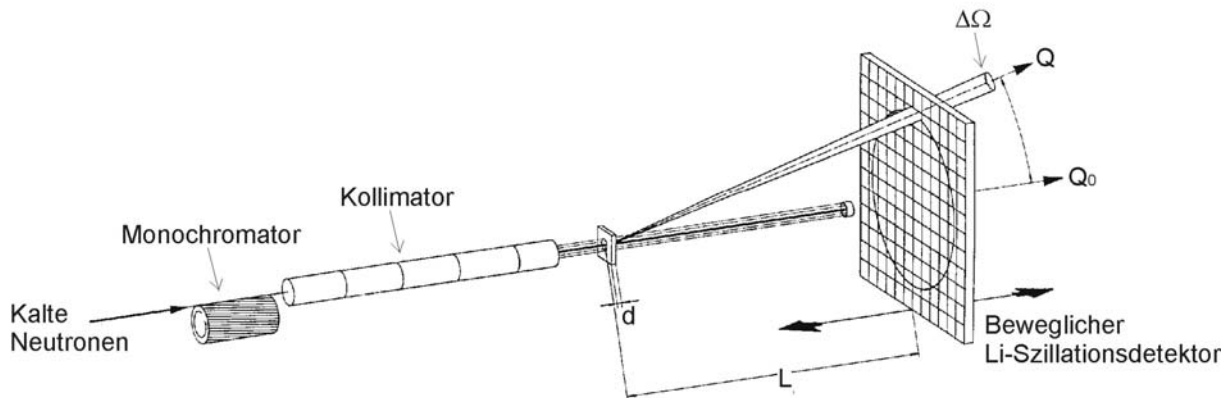


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung einer Neutronenstreuanlage. Erläuterungen zu den einzelnen Begriffen und Symbolen finden sich im Text. Nach HOINKIS (1996), bearbeitet.

Wellenlänge war $\lambda = 7 \text{ \AA}$ mit einer Wellenlängenauflösung von $\Delta\lambda/\lambda = 20\%$. Der Monochromator ist zumeist ein mechanischer Geschwindigkeitsselektor. Dieser besteht aus einem Rotor, der in einem Gehäuse mit bis zu 30000 Umdrehungen pro Minute läuft. In Flussrichtung der Neutronen bzw. der Richtung der Achse des Rotors sind Bleche mit einem bestimmten Verdrillungswinkel angeordnet. Je nach Geschwindigkeit des Rotors wird dieser damit für Neutronen einer bestimmten Wellenlänge transparent. Mittels des Monochromators lassen sich Wellenlängen zwischen 5 und 15 $\text{\AA}$ einstellen. Der anschliessende Kollimator besteht aus zwei Blenden aus neutronenadsorbierendem Material (wie z.B. Cadmium). Hinter dem Kollimator befindet sich der Probenhalter. Die Probe wird von dem Neutronenstrahl durchstrahlt und die Neutronen in der Probe gestreut bzw. gebeugt. Die gestreuten Neutronen werden anschliessend von einem beweglichen Detektor registriert. Die nicht gestreuten Neutronen werden von einem Strahlfänger vor dem Detektor adsorbiert. Der Detektor in diesem Experiment ist ein zweidimensionaler Li-Szillationsdetektor mit 64x64 Segmenten von 0.8 cm Durchmesser. Der Li-Szillationsdetektor ist ein Festkörperdetektor, dessen Funktionsprinzip sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben lässt:

Gleichung 6-1:
$${}^6\text{Li} + n \rightarrow {}^4\text{He} + {}^3\text{H} + 4.79\text{MeV}$$

Die Probe-zu-Detektor-Abstände L_{SD} betrugen in diesem Experiment 20, 8 und 2 m, um den kompletten Streuungsvektorbereich von $0.002 < Q < 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ abzudecken. Die Intensität am

Detektor I_D wird bestimmt durch den Beugungswinkel $2\Theta_B$ (Winkel zwischen Q und Q_0 , siehe Abbildung 6-1), der Intensität an der Probe I_0 und dem Raumwinkel $\Delta\Omega$:

Gleichung 6-2:
$$\Delta I_D(\Theta_B) = I_0 * D * T * \frac{d\Sigma}{d\Omega} * \Delta\Omega_D$$

D ist die Probendicke und T der Schwächungskoeffizient des Primärstrahls durch die Probe (Transmission). Der makroskopische Streuquerschnitt $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ ist die Messgrösse, sie wird in absoluten Einheiten in $1/\text{cm}$ gemessen. Die aufgezeichneten Daten wurden hinsichtlich der Detektoreffizienz, des Hallenhintergrunds (Cd-run), des Quartzkolbens sowie des Leerstrahls korrigiert. Die absolute Intensität wurde mittels eines inkohärent streuenden Polyethylenstandard (Lupolen) bestimmt, der zuvor an dem bekannten Wert von Vanadium kalibriert wurde. Die absoluten Intensitäten ergeben sich dann pixelweise durch:

Gleichung 6-3:
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{\left(T_d \frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Lupolen}} (L_s)^2}{(T_d)_{\text{Probe}} (L_{\text{Lupolen}})^2} * \Delta I$$

mit

Gleichung 6-4:
$$\Delta I = \frac{(I_{\text{Probe}} - I_{\text{Cd}}) - T_s(I_{\text{Leerzelle}} - I_{\text{Cd}})}{(I_{\text{Lupolen}} - I_{\text{Cd}}) - T_{\text{Lupolen}}(I_{\text{Leerstrahl}} - I_{\text{Cd}})}$$

wonach eine radiale Mittelung der Intensitäten durchgeführt wurde. T , d , L_s , L_{Lupolen} sind der Schwächungskoeffizient, Probendicke (in cm) und L_i sind die Detektordistanzen für Probe i (i = Probe oder Lupolen). Der Schwächungskoeffizient wurde in-situ bei $Q=0$ in einem separaten Neutronenzähler gemessen, der sich im Zentrum des Strahlfängers oder beamstops befindet.

Die absolute Kalibrierung erlaubt das Zusammenlegen von Datensätzen, die mit verschiedenen Detektordistanzen gemessen wurden und beinhaltet eine Korrektur hinsichtlich Probenvolumen, Strahldurchmesser sowie Primärintensität.

6.3 Auswertung der SANS-Daten

Im Streuexperiment wird die (hier: absolute) Intensität $\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q})$ oder $I(\mathbf{Q})$ der gestreuten Neutronen als Funktion des Impulsübertrages $\mathbf{Q}$ gemessen (HOINKIS 1997):

Gleichung 6-5:
$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

mit der Wellenlänge der Neutronen λ und dem Beugungswinkel 2θ . Der Impulsübertrag ist invers zu der zu untersuchenden Längenskala. Bei Q der Größenordnung $1 \text{ \AA}^{-1}$ misst man interatomare Abstände, in Bereichen $10^{-1} \text{ \AA}^{-1} - 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ mesoskopisch grosse Objekte.

6.3.1 Bestimmung der fraktalen Dimension und Oberfläche

Röntgen- und Neutronenstreuung sind aufgrund der geringen Wechselwirkungen zwischen Probe und Teilchen geeignete Methoden zur strukturellen Untersuchung poröser Körper. Bei der Entwicklung von Modellen zur Auswertung von Streuungsdaten stand lange Zeit die Annahme einer lokal "glatten" Oberfläche im kleinsten Auflösungsmaßstab im Vordergrund (HURD et al. 1989). Komplexe Geometrien wie die von Sedimentgesteinen lassen sich anhand dieser Modelle nur unzureichend beschreiben. BALE & SCHMIDT (1984) formulierten einen Ansatz, der die Oberflächenstruktur der Grenzflächen von Poren als fraktale Geometrie beschreibt. Der die Rauigkeit einer fraktalen Oberfläche kennzeichnende Parameter ist die fraktale Dimension D_s . Für glatte Oberflächen ist $D_s = 2$, für raue Oberflächen ist $D_s = 3$. Oberflächenfraktale zeigen bei hohen Q -Werten ein asymptotisches Verhalten, das mit folgender Potenzbeziehung beschrieben werden kann:

Gleichung 6-6:
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = A(D_s) \times Q^{D_s-6} + B$$

Aus dieser Beziehung lässt sich die Dimension eines Oberflächenfraktals $D_s = 6 - \alpha$ (SASTRY et al. 2000) direkt bestimmen. B ist ein Q -unabhängiger Faktor, der den inkohärenten Hintergrund widerspiegelt (WONG et al. 1986). Der inkohärente Hintergrund ist bedingt durch den hohen Gehalt an Wasserstoff in der Kohlematrix. Der Hintergrundfaktor B

wurde vor der weiteren Datenanalyse von den Originärdaten subtrahiert. Die Amplitude $A(D_s)$ kann für poröse Materialien, die aus zwei homogenen Phasen bestehen, direkt mit der Quantität der Grenzflächen innerhalb des Materials in Beziehung gebracht werden (WONG et al. 1986, WONG et al. 1988):

Gleichung 6-7:
$$A(D_s) = \pi \rho_0 F(D_s) \sigma_x \Delta \rho_{\text{SLD}}^2$$

wobei ρ_0 die Massendichte (Heliumdichte) ist (siehe Kapitel 6.3.2). $\Delta \rho_{\text{SLD}}^2$ ist die Differenz der Streulängendichten zweier Phasen. Unter der Annahme, dass Kohle aus einer homogenen Matrix und “leeren” Poren besteht, reduziert sich $\Delta \rho_{\text{SLD}}^2$ auf das Quadrat der Streulängendichte der Kohlematrix. Die Erweiterung $F(D_s)$ nach WONG & BRAY (1988) ist die Erweiterung für finite $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$ für $D_s \rightarrow 3$ (HOINKIS 1997):

Gleichung 6-8:
$$F(D_s) = \frac{\Gamma(5-D_s) \sin[(3-D_s)(\pi/2)]}{(3-D_s)}$$

Γ ist die Gammafunktion und σ_x steht mit der spezifischen Oberfläche von Oberflächenfraktalen über

Gleichung 6-9:
$$\sigma = \sigma_x r^{2-D_s}$$

in Beziehung, wobei r^{2-D_s} den Grössenmassstab definiert. Aus Gleichung 6-9 lässt sich ableiten, dass für eine glatte Oberfläche ($D_s=2$), σ_x gleich σ ist. Da die Neutronenstreuungsuntersuchungen mit N_2 -Gasadsorptionsexperimenten verglichen werden, ist der Grössenmassstab durch den effektiven Platzbedarf des N_2 -Moleküls vorgegeben, der mit 0.162 nm^2 angegeben wird (WONG et al. 1986). σ_x lässt sich aus dem Spektrum hoher Q -Werte absolut kalibrierter Streuungsdaten bestimmen (RADLIŃSKI 1999, WONG & BRAY 1988):

Gleichung 6-10:
$$\sigma_x = \frac{\lim_{Q \rightarrow \infty} \left[Q^{6-D_s} \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) \right]}{\pi \Delta \rho^2 \rho_0 F(D_s)}$$

6.3.2 Berechnung der Streulängendichte

Die Streulänge ist ein Mass für die Stärke der Neutronen-Kern-Wechselwirkungen und wird durch den Faktor b repräsentiert. Für die Berechnung der Streulängendichte ρ_{SLD} der Kohlematrix wurden die Elementaranalysewerte aus Tabelle 7-3 herangezogen. Die für die Berechnung genutzten Streulängen sind $b_{\text{Kohlenstoff}} = 6.646 \text{ fm}$, $b_{\text{Sauerstoff}} = 5.803 \text{ fm}$, $b_{\text{Wasserstoff}} = 3.741 \text{ fm}$, $b_{\text{Stickstoff}} = 9.362 \text{ fm}$ und $b_{\text{Schwefel}} = 2.847 \text{ fm}$.

Die Streulängendichte ρ_{SLD} lässt sich dann wie folgt berechnen:

Gleichung 6-11:

$$\rho_{\text{SLD}} = \sum_{i=1}^N b_i N_i \frac{\rho_0 N_A}{M}$$

N_A ist die Avogadrozahl, M ist molare Masse und b_i ist die Streulänge von Atom i , ρ_0 ist die Massendichte, die mit Helium bestimmt wurde. Die Heliumdichten wurden aus den Totvolumenmessungen der Hochdruckadsorptionsmessungen berechnet. Die berechneten Heliumdichten und Streulängendichten sind in Tabelle 6-1 aufgelistet:

Probe	$\rho_0 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{SLD}} \text{ (10}^{10} \text{ cm}^{-2}\text{)}$
1	1.37	2.59
2	1.35	2.66
3	1.33	2.66
4	1.32	2.69
6	1.33	2.73
8	1.38	3.13
9	1.37	3.18
10	1.39	3.41

Tabelle 6-1. Gemessene Heliumdichten und berechnete Streulängendichten für acht Kohleproben aus dem Ruhrkarbon. Die Elementaranalysen, die der Berechnung zugrunde liegen, finden sich in Tabelle 7-3.

6.3.3 Bestimmung der SANS-Porenradienverteilungen

Für acht Kohlen wurden Porenradienverteilungen zwischen 10 und 1000 Å mit der Indirect Transformation Method berechnet. In dieser Arbeit wurde das Computerprogramm GNOM benutzt. GNOM ist ein Indirect-Transform Programm zur Bearbeitung von Kleinwinkelstreuungsdaten. Es lassen sich eindimensionale Streuungsintensitäten einlesen und u.a. die Grössenverteilungsfunktion für polydisperse Systeme $D(R_s)$ bestimmen, wobei:

Gleichung 6-12:
$$D(R_s) = \left(\frac{4\pi}{3} \right) R_s^3 N(R_s)$$

R_s entspricht dem Kugelradius und $N(R_s)$ der Anzahl von Teilchen oder Poren mit diesem Radius im System. Die ursprüngliche Entwicklung der Indirect Transformation Method geht auf GLATTER (1977) zurück. Eine detaillierte Beschreibung der in GNOM implementierten Algorithmen überschreitet den Rahmen dieser Arbeit und kann in Veröffentlichungen nachgelesen werden (SVERGUN & SEMENYUK 1987, SVERGUN et al. 1988, SVERGUN 1991, 1992). Viele der Algorithmen basieren auf THIKONOVs Regularisationstechnik (THIKONOV & ARSENIN 1977), sowie diversen, in THIKONOV et al. (1983) veröffentlichten Subroutinen.

6.3.4 Berechnung des Gyrationradius

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die Porengrössenverteilung zu erhalten, ist die Berechnung des Gyrationradius R_g . GUINIER (1955) zeigte, dass für isometrische Objekte, unabhängig von der genauen Form (Kugeln, Würfel, Zylinder) für kleine Q ($R_g \cdot Q \ll 1$) gilt:

Gleichung 6-13:
$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = I(0) \exp\left(\frac{-Q^2 R_g^2}{3}\right)$$

Der Gyrationradius R_g eines Partikels entspricht dem mittleren quadratischen Schwerpunktabstand gewichtet mit seiner Streulängendichte und $I(0)$ ist der absolute Streuquerschnitt bei $Q=0$. Der Gyrationradius kann aus der Steigung eines Diagramms $\ln \frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q)$ gegen Q^2 bestimmt werden und ist mit dem geometrischen Radius R_s einer Kugel

durch die Beziehung $R_g = \sqrt{3/5} * R_s$ verbunden. Hinsichtlich des nicht-linearen Verhaltens der Kurven wurden die Daten mittels einer polynomischen Erweiterung gefittet (siehe Anhang), die GETHNER (1986) einführt:

Gleichung 6-14:
$$\ln[I(Q)] = A - B_1 Q + B_2 Q^2$$

und R_g ist dann gegeben durch

Gleichung 6-15:
$$R_g = \sqrt{(3B_2)}$$

Analog den SANS-Messungen von GETHNER (1986) an Steinkohlen war der Koeffizient B_1 jeweils so klein, daß ein Weglassen des Koeffizienten keine signifikante Änderung der Qualität des Fits erzeugte.

7. Ergebnisse der Datenaufnahme

7.1 Ergebnisse der kohlenpetrographischen Untersuchung

Bei der kohlenpetrographischen Untersuchung wurden die Verteilung der Mazeralgruppen (Vitrinit, Inertinit und Liptinit) sowie der wichtigsten Minerale (Pyrit/Ton und Calcit) festgestellt. Die prozentualen Anteile der jeweiligen Gruppen sind in Tabelle 7-1 dargestellt. Generell ist ein Anstieg des Vitrinitgehaltes mit der Reife feststellbar, wie er aufgrund der Umwandlung der Liptinite zu erwarten ist (TAYLOR et al. 1998). Auffällig sind die hohen Gehalte an Inertinit, besonders Probe 6 (VR_r 1.40 %) ist hier hervorzuheben.

Probe	Vitrinit Vol.-%	Inertinit Vol.-%	Liptinit Vol.-%	Pyrit+Ton Vol.-%	Calcit Vol.-%
1	71.3	10.7	12.0	6.0	0.0
2	70.0	12.7	5.3	8.7	3.3
3	67.3	20.7	11.3	0.7	0.0
4	67.3	24.0	8.7	0.0	0.0
5	81.3	14.7	3.3	0.7	0.0
6	66.7	32.0	1.3	0.0	0.0
7	70.7	26.7	0.0	0.7	2.0
8	80.7	18.7	0.0	0.7	0.0
9	92.7	6.7	0.0	0.0	0.7
10	82.7	16.7	0.0	0.0	0.7

Tabelle 7-1: Prozentuale Anteile der Mazeralgruppen und wichtigsten Mineralien in den Proben dieser Arbeit.

7.2 Asche- und Mineralgehalte

Die gemessenen Asche- bzw. Mineralgehalte sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. Alle Werte sind in Gewichtsprozent angegeben. Die Asche- bzw. Mineralgehalte der niedrig inkohlten Kohlen (Probe 1 und 2, VR_r 0.76 und 0.90 %) sind deutlich höher als die der

anderen Proben. Im Bereich über $VR_r = 0.90 \%$ ist kein Zusammenhang mit der Reife festzustellen, der auch nicht zu erwarten ist.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Asche	15.17	8.38	2.85	1.89	2.91	6.24	1.33	4.76	1.77	2.33
Minerale	16.54	9.13	3.11	2.06	3.17	6.81	1.45	5.19	1.93	2.54

Tabelle 7-2: Ergebnisse der Asche- und Mineralgehaltsbestimmungen. Alle Werte sind in Gewichtsprozent pro Gramm Kohle angegeben.

7.3 Analysenfeuchte und Gleichgewichtsfeuchte

Die Ergebnisse der Feuchtegehaltmessungen (mineralfrei gerechnet, mf) zeigen einen deutlichen Zusammenhang mit der Reife (siehe Abbildung 7-1). Zuerst ist ein Abfallen der Feuchtegehalte mit zunehmender Vitritreflexion zu sehen, das sein Minimum (0.28 g g^{-1}) bei $\approx VR_r 1.4 \text{ Gew.}\%$ erreicht, um dann kontinuierlich anzusteigen.

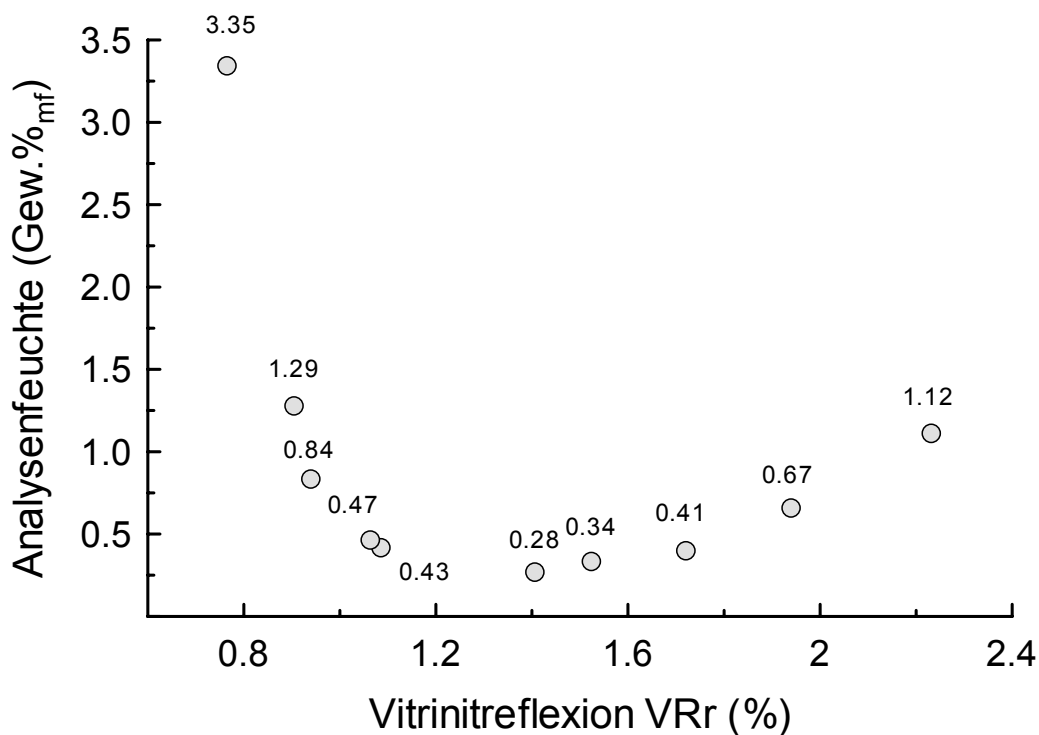


Abbildung 7-1: Gemessene Feuchtegehalte (Analysenfeuchte) in Massenprozent pro Gramm Kohle, mineralfrei gerechnet. Dargestellt gegen die Vitritreflexion VR_r (%).

Die gemessenen Werte für die hochinkohlten Proben sind, wenn man von Probe 1 ($VR_r = 0.76\%$) absieht, auf ähnlichem Niveau wie die Feuchtegehalte der niedrig inkohlten Proben.

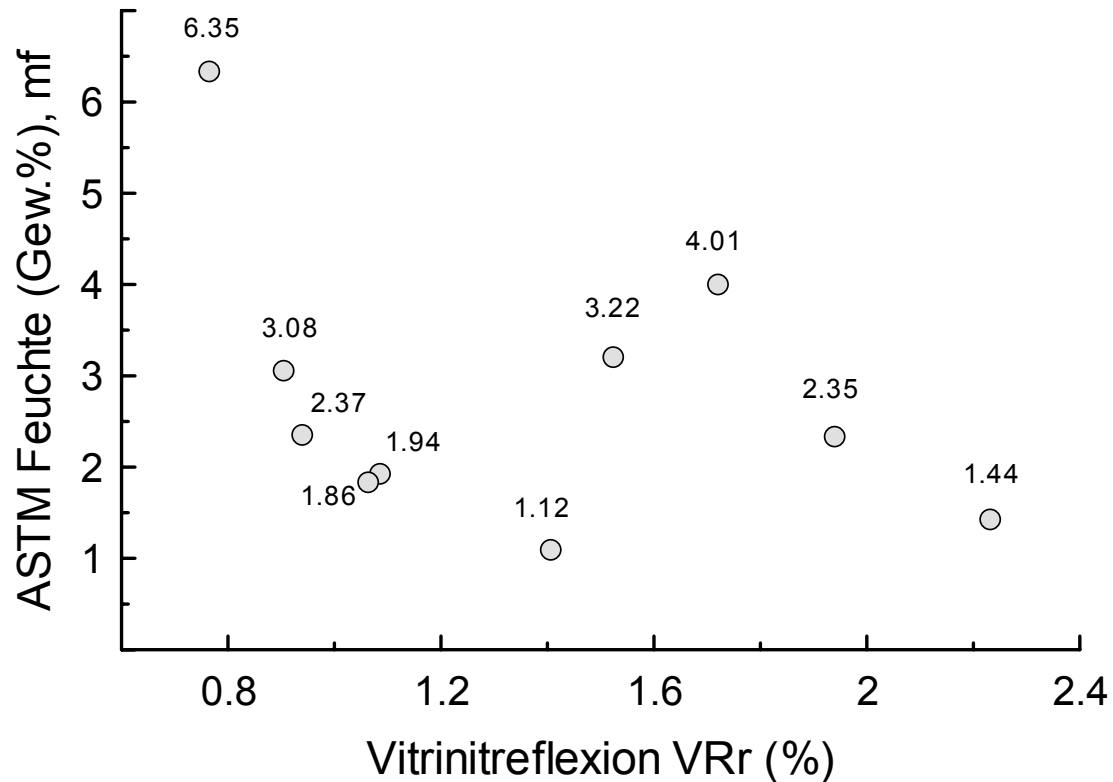


Abbildung 7-2: Verteilung der ASTM-Feuchte mit der Reife. Alle Werte sind mineralfrei gerechnet.

Die Werte der Befeuchtung nach der ASTM-Norm zeigen keine ausgeprägte Systematik. Zwar ist der Wert für die Probe mit dem niedrigsten Inkohlungsgrad erwartungsgemäss am höchsten, alle anderen Proben hingegen zeigen keine Korrelation mit der Reife. Dieses Verhalten war zu erwarten, da die Proben über den maximalen Wassersättigungswert (hygroskopische Feuchte) auch Haftwasser an der äusseren Oberfläche binden. Die Bindung des Haftwassers oder auch Oberflächenwassers (HÜCKEL 1967) ist abhängig von der Geschwindigkeit und der Genauigkeit, mit der die einzelnen Schritte der Befeuchtung durchgeführt werden. Für die Messungen mit feuchten Proben spielen diese Abweichungen keine Rolle, da die hygroskopische Feuchte nicht vom Haftwassergehalt abhängt. Ist der Haftwasseranteil sehr hoch, sind speziell bei Messungen mit Kohlendioxid Probleme mit dem verdunstenden Wasser in der Probenzelle zu erwarten. Über das Verhalten von

Wassermolekülen in der Porenstruktur von Steinkohlen sowie die Rolle der Feuchte bei Adsorptionsmessungen an Kohlen wird genauer in Kapitel 9 eingegangen.

7.4 Ergebnisse der Elementaranalyse und der Bestimmung flüchtiger Bestandteile

Die Ergebnisse der Bestimmungen von Elementarzusammensetzungen von 10 Kohlen aus dem Ruhrkarbon sind in Tabelle 7-3 dargestellt. Alle Werte sind mineralfrei (mf) und trocken gerechnet. Ein Quervergleich mit der Vitritreflexion VR_r zeigt, dass der Kohlenstoffgehalt nur in erster Näherung als Reifeparameter herangezogen werden kann. Alle Werte liegen auf dem Niveau vergleichbarer Karbonkohlen (VAN KREVELEN 1993).

Die Gehalte an flüchtigen Bestandteilen (Fl.) wurden im Zentrallabor der RUHRKOHLE AG bestimmt und korrelieren erwartungsgemäss sehr gut mit der Vitritreflexion VR_r . Eine grafische Darstellung ist im Anhang zu finden.

Probe	VR_r	Fl.	C	H	S	O	N
	%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
1	0.76	38.7	81.5	5.3	1.7	9.8	1.8
2	0.90	35.8	85.4	4.9	1.4	6.4	1.8
3	0.94	32.2	86.5	4.8	1.7	5.2	1.8
4	1.08	29.1	88.5	4.9	0.8	3.6	2.2
5	1.06	25.6	87.4	4.6	1.7	4.4	1.9
6	1.52	18.8	89.6	3.8	1.4	3.6	1.6
7	1.40	21.7	89.9	4.4	1.1	2.8	1.9
8	1.72	14.7	89.3	3.8	1.8	3.3	1.8
9	1.94	12.0	90.7	3.7	0.9	2.8	1.9
10	2.23	9.0	92.7	3.3	0.9	1.4	1.7

Tabelle 7-3: Elementarzusammensetzungen für 10 Kohlen aus dem Ruhrkarbon. Der Sauerstoffgehalt wurde „per Differenz“ bestimmt. Die Reife VR_r wurde zur Orientierung ebenfalls angegeben. Alle Werte sind auf wasser- und mineralfreier Basis angegeben.

7.5 Ergebnisse der Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometrie (FT-IR)

Die FT-IR Absorptionsspektren der einzelnen Kohleproben sind im Anhang zu finden. Eine quantitative Analyse ist nur bedingt möglich, da bei der Herstellung der Proben-tabletten Probenmenge und Wassergehalt nicht-systematisch variieren können. Eine weitere Fehlerquelle hinsichtlich der Interpretation liegt in der zunehmenden Dichte der Kohlen mit der Reife, die eine höhere Gesamtaborption des Spektrums verursachen, so dass bei der Beurteilung einzelner Peaks das gesamte Spektrum der jeweiligen Probe zum Vergleich herangezogen werden muss. Die absorbierten Bänder der Spektren können unter diesen Vorbehalten wie folgt interpretiert werden:

- 3550-3150 cm^{-1} : Diese Region wird OH- und NH-Gruppen zugewiesen. Der Peak zeigt eine langgezogene, wellenförmige Ausbildung und ist in den Proben niedriger Reife deutlicher zu sehen. Probe 8 zeigt nur noch eine kleine Wölbung und die Proben 9 und 10 praktisch keinen Peak mehr in diesem Bereich. Prinzipiell lässt sich ein Abnehmen der OH- und NH-Gruppen mit zunehmender Reife feststellen.
- 3100-3000 cm^{-1} : Hier befindet sich mit dem Maximum bei 3045 cm^{-1} das Deformationsband aromatischer CH. Die Signale sind sehr schwach für Kohlen höherer Reife.
- 3000-2800 cm^{-1} : Dieses Band korrespondiert mit den Dehnungsvibrationen von aliphatischen CH, CH₂ und CH₃ Gruppen. Diese Peaks sind für Kohlen geringerer Reife deutlich ausgeprägter als für Kohlen höherer Reife. Die Proben 9 und 10 zeigen den Peak nur noch andeutungsweise.
- 1800-1400 cm^{-1} : Dieser Bereich wird durch zwei Peaks geprägt. Der Peak mit dem Maximum bei 1600 cm^{-1} wird Kohlenstoffdoppelbindungen in aromatischen Ringen zugeordnet. Dieser Peak ist in allen Spektren vertreten und ist, mit Ausnahme der Peaks der Minerale, der jeweils dominanteste. In den Spektren der Proben 8, 9 und 10 ist diese Bindungsart die eindeutig vorherrschende. In Abbildung 7-3 ist das Verhältnis der Peakflächen von aromatischen Kohlenstoffdoppelbindungen zu aromatischen CH-Einzelbindungen (3100-3000 cm^{-1}) dargestellt. Zu erkennen ist das starke Abfallen des Verhältnisses bis $VR_F=1.1$, darüber hinaus bleibt das Verhältnis relativ konstant. Der zweite Peak in diesem Band bei 1442 cm^{-1} wird asymmetrischen, aliphatischen CH₂ Gruppen zugewiesen. Dieser Peak ist bei allen Proben erkennbar, er nimmt mit zunehmender Reife der Proben jedoch ab und ist bei Probe 10 kaum noch zu erkennen.

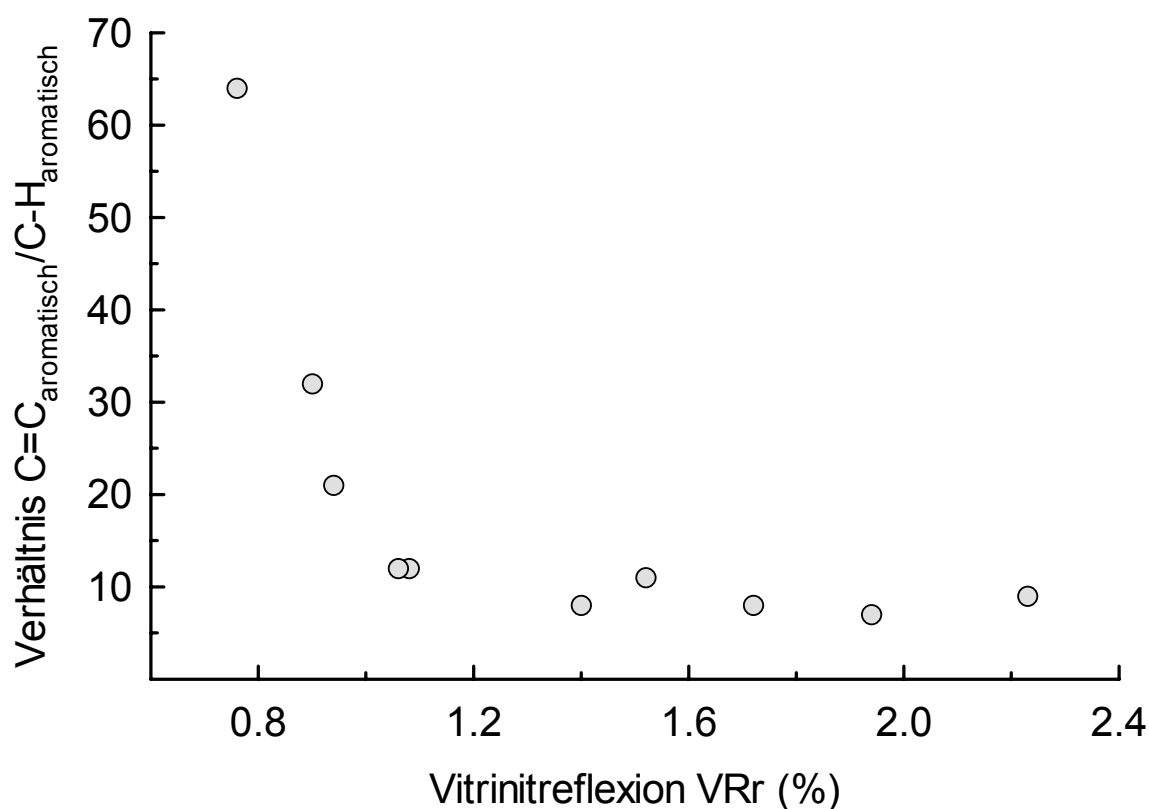


Abbildung 7-3: Darstellung des Verhältnisses der Peakflächen aromatischer Kohlenstoffdoppelbindungen zu aromatischen CH-Einzelbindungen.

- 900-700 cm^{-1} : In diesem Bereich finden sich die Deformationsbänder flacher, aromatischer CH Gruppen. Die Maxima bei 748, 815, 838 und 875 cm^{-1} korrespondieren mit vier, drei und zwei benachbarten CH Gruppen sowie einer isolierten CH Gruppe. Der Peak bei 838 cm^{-1} ist äusserst schwach und nur bei den Proben 8, 9 und 10 andeutungsweise zu sehen. Eine Veränderung der Bänder mit der Reife ist schwer zu interpretieren, für Kohlen höherer Reife scheinen die Peaks ausgeprägter zu sein.
- Die Bänder mit den Maxima bei 3650, 1033, 675, 539 und 479 cm^{-1} sind wahrscheinlich mineralischen Komponenten zuzuordnen (BRATEK et al. 2002). Die Richtigkeit dieser Vermutung lässt sich durch Korrelation der Peakflächen der oben genannten Bänder mit dem gemessenen Mineralgehalt in Gew.-% (siehe Tabelle 7-2) der entsprechenden Proben überprüfen. Wie aus Abbildung 7-4 ersichtlich, zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung, die durch einen Korrelationskoeffizienten von 0.981 belegt wird.

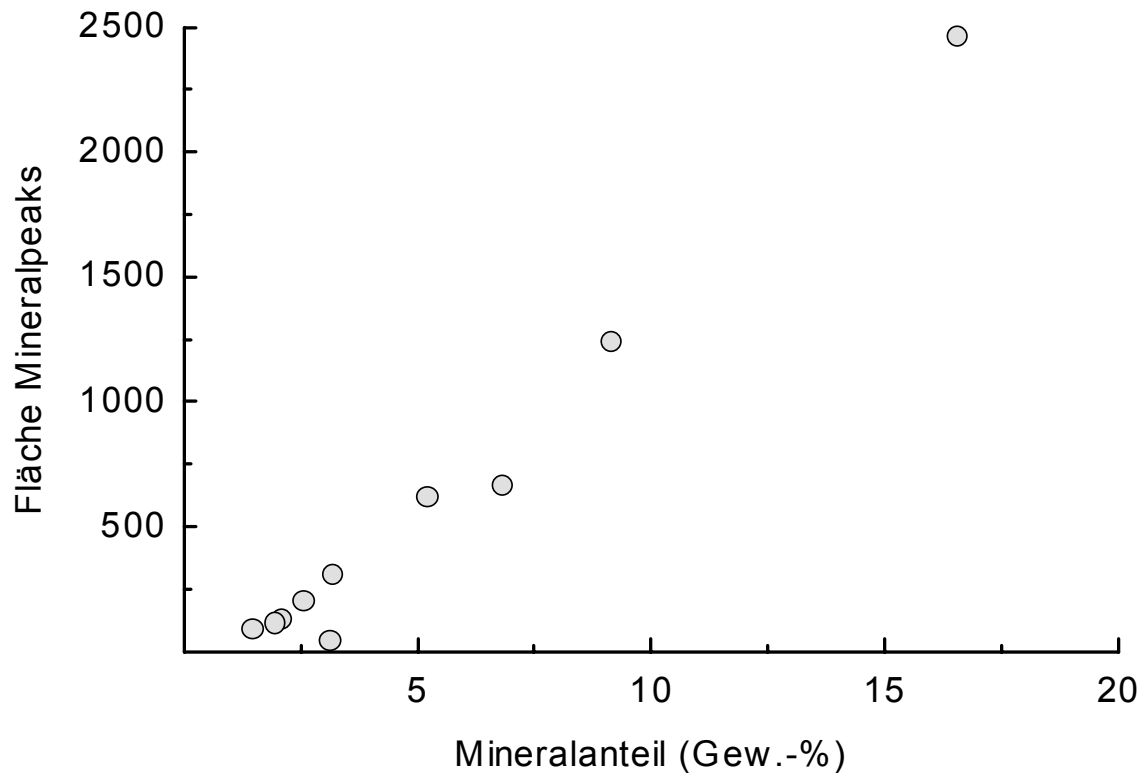


Abbildung 7-4: Peakflächen der Bänder von FT-IR Spektren, die Mineralien zugeordnet werden (Maxima bei 3650, 1033, 675, 539 und 479 cm^{-1}) im Verhältnis zu den entsprechenden gemessenen Mineralanteilen (in Gewichtsprozent).

7.6 Ergebnisse der Flözgasanalyse

Die Ergebnisse der Flözgasanalyse von Gasproben der CBM-Bohrung Weiher 1 (Saarland) sind in Abbildung 7-3 dargestellt. Die Proben entstammen 8 mit Bohrkernen gefüllten Desorptionskanistern, denen in unregelmässigen Zeitabständen Gasproben entnommen wurden. Den weitaus grössten Anteil an der Zusammensetzung der Flözgasproben stellt CH_4 , die Werte schwanken zwischen 90.7 % für Probe 3.4 und 98.2 für Probe 7.3. Betrachtet man die Zusammensetzungen aller Proben, ist C_2H_6 der Bestandteil, der am zweithäufigsten anzutreffen ist, gefolgt von CO_2 , C_3H_8 und N_2 , die nur in kleinen Mengen in den Proben 1.2 und 4.2 bzw. 7.3 und 8.1 vertreten sind. Ein systematischer Zusammenhang der Zusammensetzung mit der Zeit ist schwer abzuleiten. Einzig die Proben 1.1 bis 1.3 zeigen ein Absinken des CH_4 - und CO_2 -Gehaltes zugunsten eines Ansteigens des C_2H_6 -Gehaltes

innerhalb von ca. 6 Tagen. Die meisten Proben entstammen Kanister 8, wobei die Proben 8.1 bis 8.5 innerhalb von 9 Stunden entnommen wurden. Die Proben 8.6 und 8.7 wurden einen Tag später, Probe 8.8 3 Tage später entnommen.

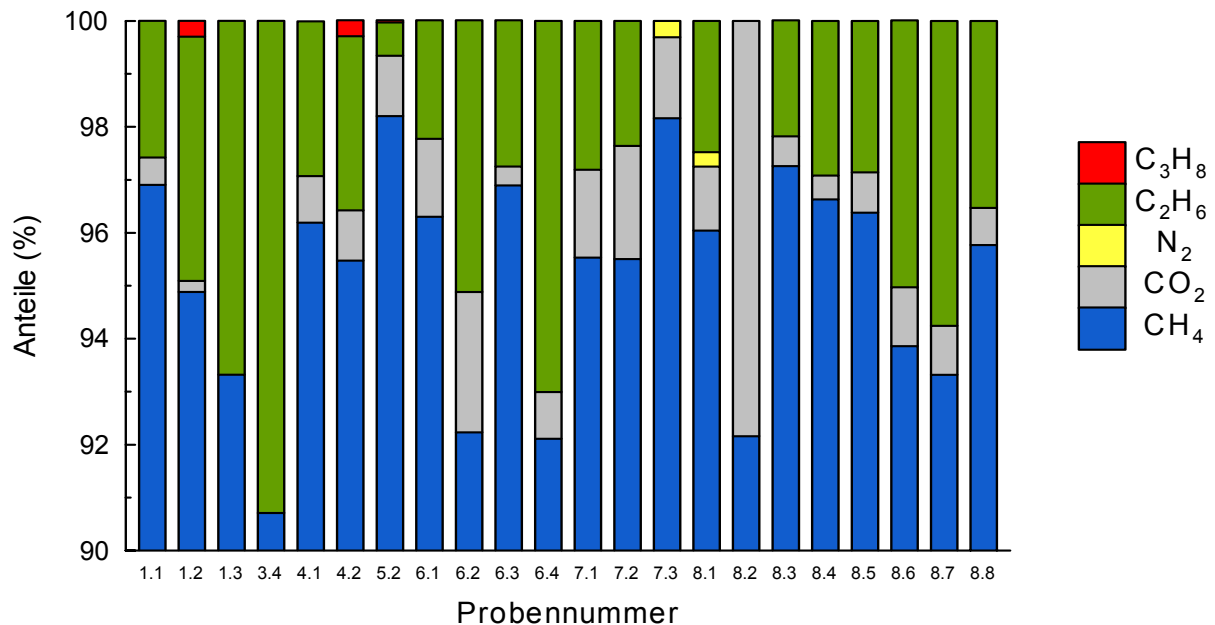


Abbildung 7-5: Ergebnisse der gaschromatographischen Untersuchung von Flözgas-Proben aus dem Saarkarbon (Bohrung Weiher 1). Die nicht dargestellten 90% bestehen aus CH₄.

7.7 Ergebnisse der Aufnahme von Niedrigdruckisothermen

7.7.1 CO₂-Isothermen bei 273 K an trockenen Proben

Die Isothermen von CO₂ bei 273 K an 10 Steinkohlen sind in Abbildung 7-4 in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion VR_r als Reifeparameter dargestellt. Alle Datenreihen zeigen einen steilen Anstieg der kummulativen Adsorption, was auf eine Typ I-Isotherme nach der BET-Klassifikation hindeutet. Der rasche Anstieg der Isothermen bei Relativdrücken im Bereich von 0.01-0.03 lässt nach der Potentialtheorie von POLANYI (1914) auf ein hohes Mass an Mikroporosität schliessen.

Die bei einem Relativdruck von 3.4×10^{-2} gemessenen maximalen Adsorptionswerte durchlaufen, über die Reife betrachtet, ein Minimum. Für Probe 1 (VR_r 0.76 %) liegt der Wert bei $16.12 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$, um auf $12.13 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ im Bereich von 1.4 % Vitrinitreflexion zu

fallen. Die Werte der reiferen Proben steigen kontinuierlich bis Probe 10 (VR_r 2.23 %) mit $19.68 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ an. Ein weiterer Hinweis auf die reifeabhängige Adsorption sind die Proben 4 und 5 (VR_r 1.08 % und 1.06 %), bei denen sowohl der Isothermenverlauf als auch die Maximaladsorption (12.43 und $12.20 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$) sehr dicht beieinander liegen. Leider sind bisher keine CO_2 -Isothermen an Steinkohlen bei 273 K veröffentlicht worden, so dass keine direkten Vergleiche möglich sind.

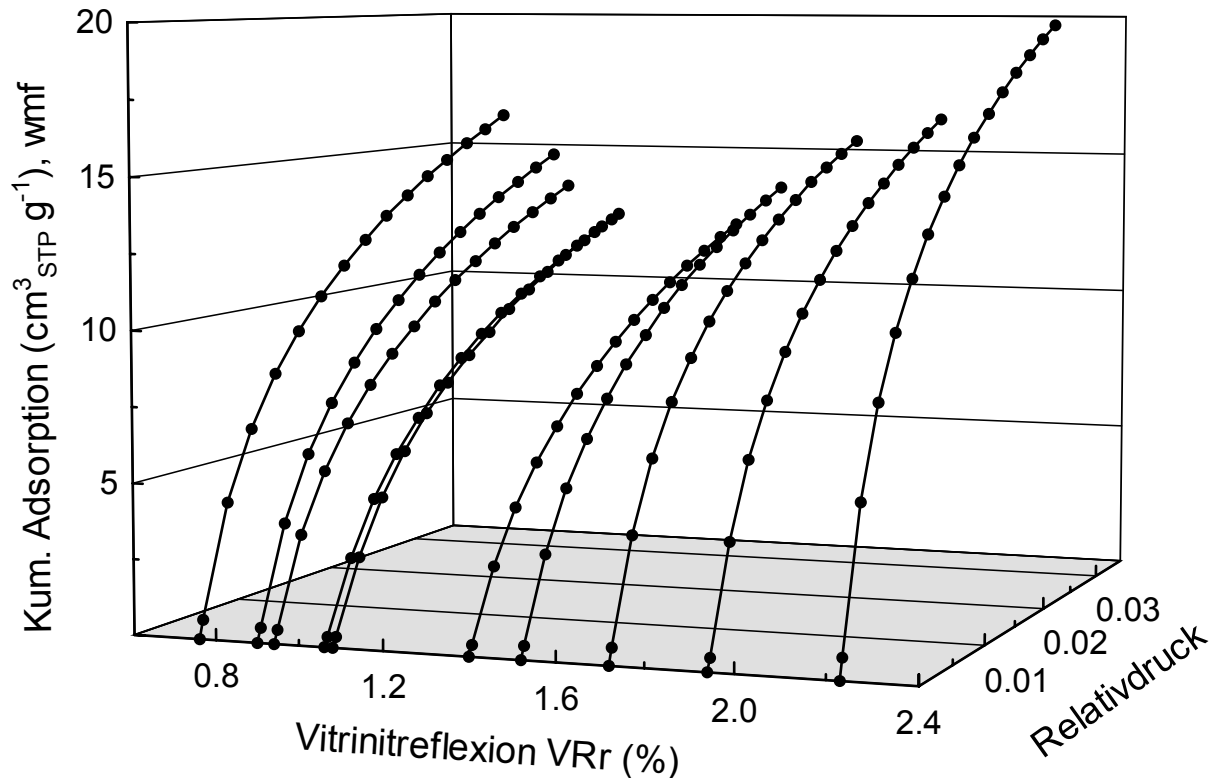


Abbildung 7-4: CO_2 -Isothermen an 10 trockenen Steinkohlen verschiedener Reife, gemessen im Relativdruckbereich 0.003-0.033 bei 273K.

7.7.2 CO_2 -Isothermen bei 275 K an feuchten Proben

Für 10 Kohleproben wurden Isothermen mit CO_2 bei 275 K aufgenommen. Die Erhöhung der Temperatur um 2° K gegenüber den Messungen an trockenen Proben wurde in Hinblick auf die Vermeidung möglicher Kristallisationseffekte des Wassers in der Porenstruktur vorgenommen.

Wie bei den Messungen an trockenen Proben, wurde ein Relativdruck zwischen 0.003 – 0.03 gewählt, um mit den Messungen den Bereich der Mikroporen (0 – 2 nm) zu erfassen. Die Isothermen (siehe Abbildung 7-5) zeigen im Vergleich mit den Isothermen der trockenen Proben deutliche Unterschiede. Der Anstieg der Adsorptionswerte verläuft besonders im Relativdruckbereich bis 0.15 flacher, wobei die Proben 1 – 3 einen nahezu geradlinigen Verlauf zeigen. Das Niveau der Maximaladsorption bei Relativdruck 0.033 liegt auf einem niedrigeren Niveau, bezogen auf die Maximalwerte der Messungen an trockenen Proben. Besonders die Proben niedriger Reife zeigen deutliche Unterschiede. Probe 1 mit einem Maximaladsorptionswert von $5,23 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ liegt um mehr als den Faktor 3 unter dem Wert der trockenen Probe. Die Werte steigen kontinuierlich mit der Reife, um dann einen Wert von $12,87 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ für Probe 10 (VR_r 2.23 %) anzunehmen. Auch dieser Wert liegt deutlich unter dem der trockenen Probe ($19,68 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$).

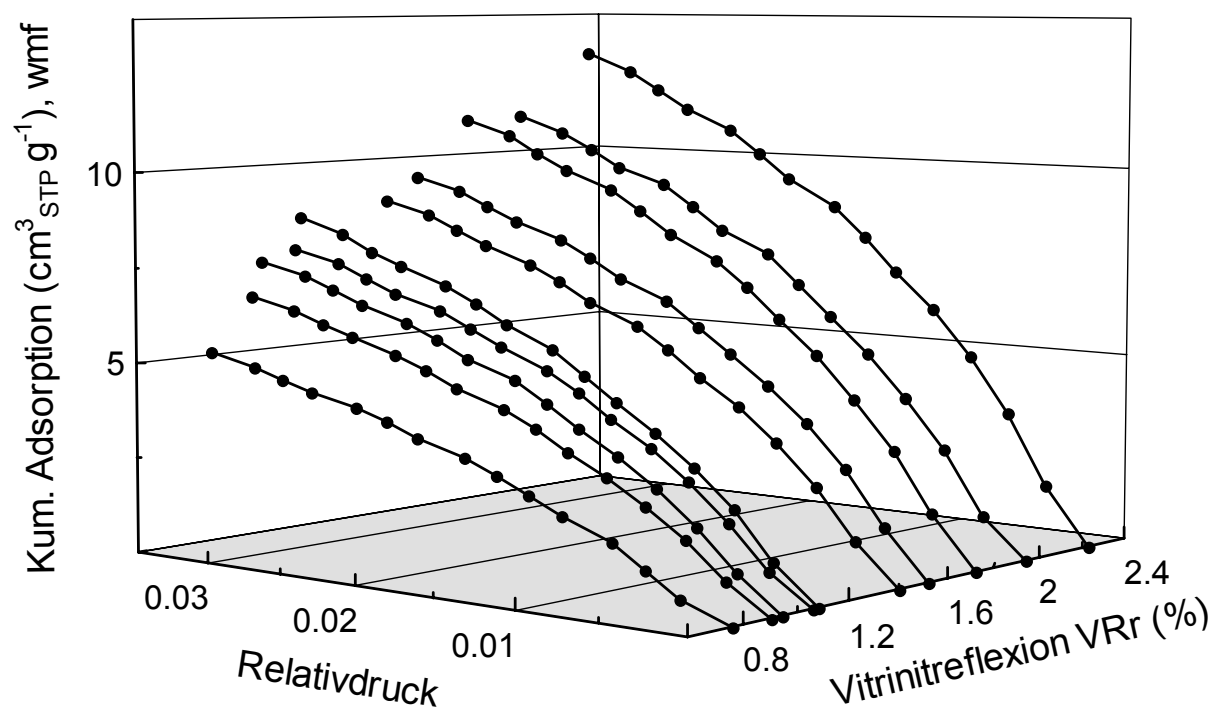


Abbildung 7-5: CO₂-Isothermen an 10 feuchten Kohleproben verschiedener Reife, gemessen im Relativdruckbereich 0.003-0.033 bei 275K.

7.7.3 N₂-Isothermen bei 77 K an trockenen Proben

Abbildung 7-6 zeigt die gemessenen N₂-Isothermen bei 77 K an 10 trockenen Kohleproben verschiedener Reife. Der Verlauf der Isothermen entspricht dem Typ IV oder V. Beide Isothermentypen treten bei der Anwesenheit grösserer Poren auf und wenn die Adsorbat-Adsorbent-Wechselwirkungen mässig (Typ IV) oder schwach (Typ V) sind (SIRCAR 1986). Auch geringe Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, die einer raschen multimolekularen Belegung entgegenstehen, begünstigen diesen Isothermenverlauf. So ist die Adsorptionszunahme, mit Ausnahme der Proben 1 und 2, bis zum Relativdruck von ≈ 0.8 sehr gering, die Werte liegen unter $1 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$. Über einem Relativdruck von 0.8 steigen die Werte für alle Isothermen schnell an, da im Bereich des Sättigungsdampfdruckes die Makroporen durch Kapillarkondensation gefüllt werden. Die beiden Proben mit der geringsten Reife, besonders Probe 1, zeigen eine deutlich höhere Adsorption und deuten damit auf eine breitere Verteilung des Porenspektrums hin. Der Maximalwert für Probe 1 liegt bei $5.59 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$, den geringsten Wert verzeichnet Probe 9 mit $1.35 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$.

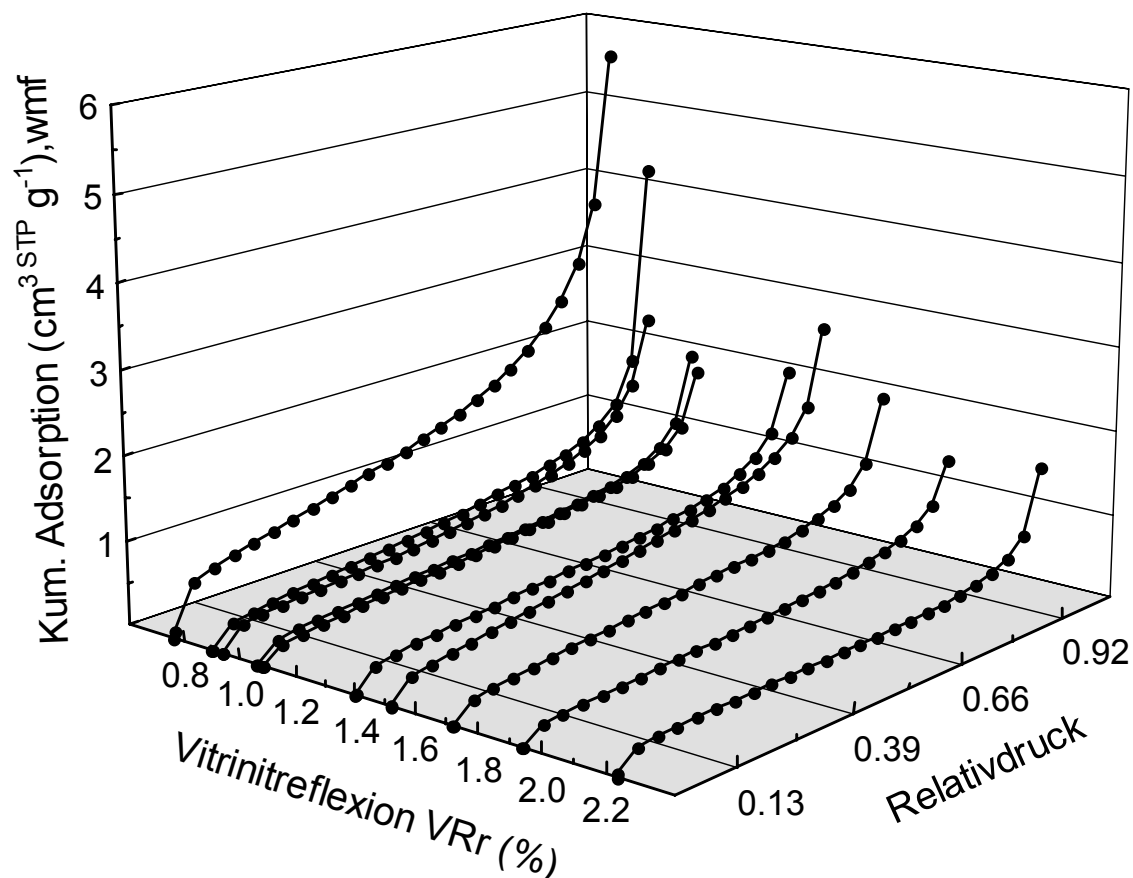


Abbildung 7-6: N₂-Isothermen an trockenen Kohleproben, gemessen bei 77 K.

7.8 Ergebnisse der Aufnahme von Hochdruckisothermen

7.8.1 CH₄-Isothermen bei 313 K an trockenen Proben

Die in den Abbildungen 7-7 und 7-8 dargestellten Isothermen von CH₄ an trockenen Steinkohlen verschiedener Reife sind Isothermen des Typs I nach der BET-Klassifikation. Der deutliche Adsorptionsanstieg bei Drücken unter 20 bar und das bis 150 bar anstehende Tableau deuten auf einen hohen Gehalt an Mikroporen. Eine Ausnahme ist die Isotherme der Probe 1, die auch bei Maximaldruck noch ansteigt. Dies deutet auf eine Füllung grösserer Poren hin. Die gemessenen Maximaladsorptionswerte steigen nicht mit der Reife an. Die geringsten Maximaladsorptionen zeigen die Proben 6, 3 und 4 (16.04, 16.05, 16.06 cm³_{STP} g⁻¹). Nur die hochreifen Proben 8, 9 und 10 zeigen einen korrelierbaren Anstieg der Maximaladsorption bei 150 bar mit der Reife. Die höchste gemessene Maximaladsorption verzeichnet Probe 10 mit 20.74 cm³_{STP} g⁻¹. Sowohl die in dieser Untersuchung gemessenen Maximaladsorptionswerte als auch der Verlauf der Isothermen sind in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten an trockenen Kohleproben (BUSTIN & CLARKSON 1998), in denen Werte zwischen 16 und 25 cm³_{STP} g⁻¹ publiziert wurden.

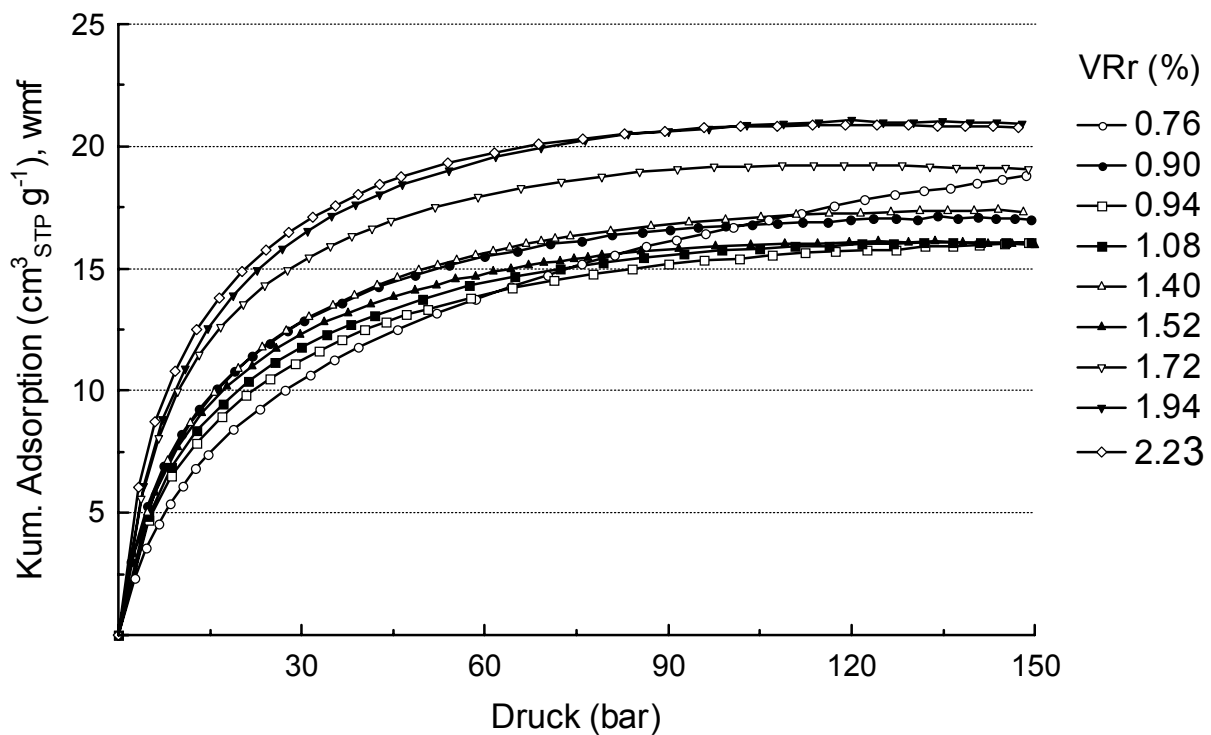


Abbildung 7-7: Zweidimensionale Darstellung von CH₄-Isothermen an trockenen Kohleproben verschiedener Reife, gemessen bei 313 K.

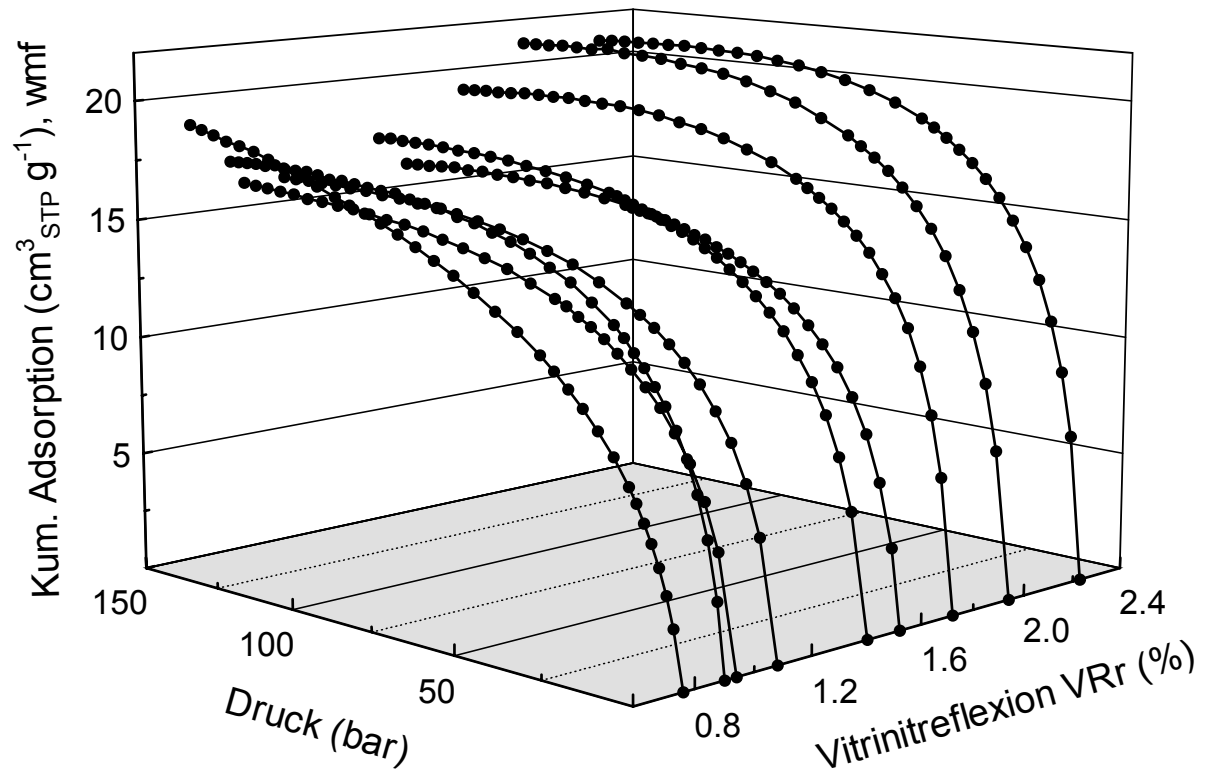


Abbildung 7-8: Dreidimensionale Abbildung von CH_4 -Isothermen an trockenen Kohleproben verschiedener Reife, gemessen bei 313 K.

7.8.2 CH_4 -Isothermen bei 313 K an feuchten Proben

Die in Abbildung 7-9 und 7-10 dargestellten Isothermen von CH_4 an feuchten Steinkohlen bei 313 K zeigen deutliche Unterschiede zu den Isothermen an trockenen Proben. Prinzipiell ist ein Anstieg der Maximaladsorption mit der Reife zu verzeichnen. Die gemessenen Werte bewegen sich zwischen $8.78 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ (Probe 1, VR_f 0.76 %) und $16.40 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ (Probe 10, VR_f 2.23 %). Auffällig ist der im Vergleich mit den trockenen Proben deutlich flachere Verlauf der Isothermen. Besonders deutlich ist dies für die unreifen Proben, wobei sich der Verlauf mit zunehmender Reife der Typ I-Isotherme annähert. Dieses Verhalten der Isothermen lässt sich mit einer Zunahme an Mikroporosität erklären, die eine schnellere Füllung der Poren bei niedrigen Drücken ermöglicht. Ein Vergleich der Daten ist aufgrund der geringen, in der Literatur vorhandenen Datenbasis nur bedingt möglich. Die einzige systematische Arbeit stammt von JOUBERT et al. (1973), die Isothermen für vier Kohlen unterschiedlicher Reife bis 60 atm aufgenommen haben. Auch hier lässt sich eine deutliche

Reduktion der Adsorption sowohl probenspezifisch als auch über die Reife feststellen. Auch der flachere Isothermenverlauf findet sich in den Daten von JOUBERT et al. (1973) wieder.

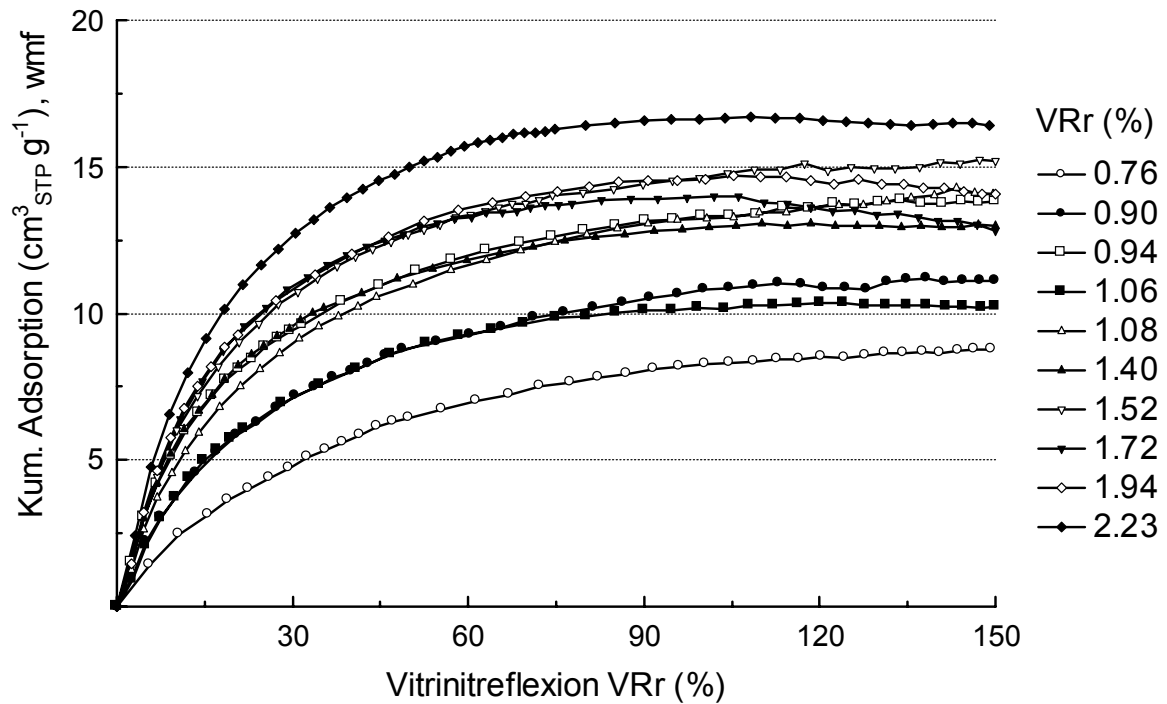


Abbildung 7-9: Zweidimensionale Abbildung von Isothermen an feuchten Steinkohlen unterschiedlicher Reife, gemessen bei 313 K.

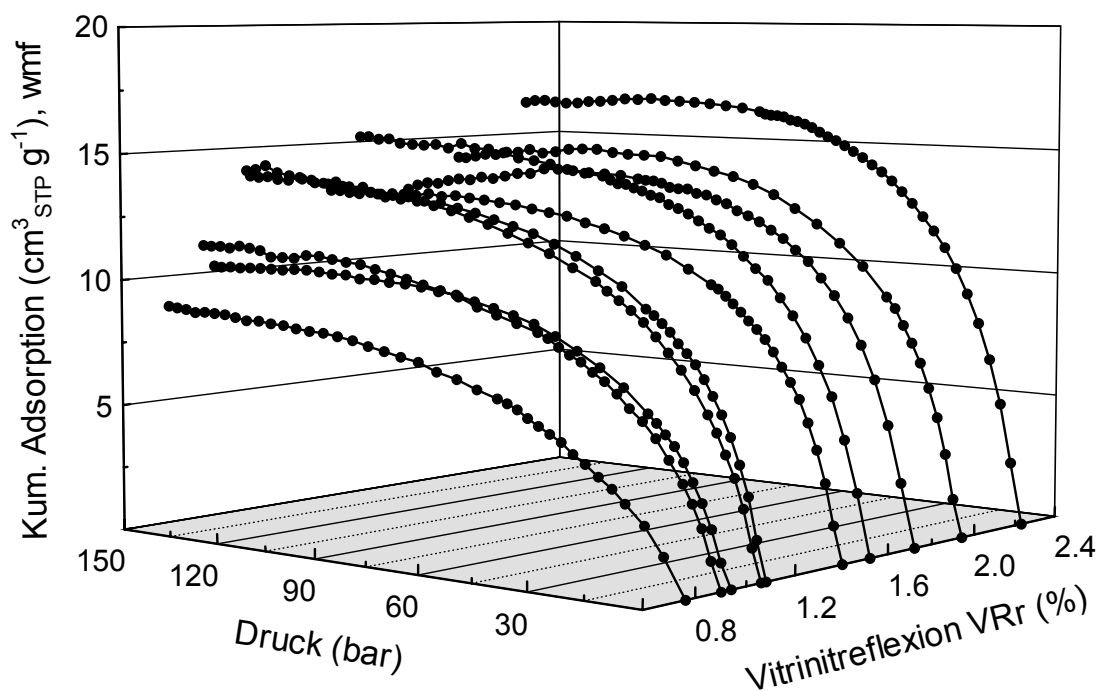


Abbildung 7-10: Dreidimensionale Abbildung von CH_4 -Isothermen an feuchten Steinkohlen unterschiedlicher Reife, gemessen bei 313 K.

7.8.3 CO₂-Isothermen bei 275 K (Hochdruck) an trockenen Proben

Abbildung 7-11 zeigt Hochdruckisothermen von CO₂ an acht trockenen Steinkohlen bei 275 K. Hintergrund der Aufnahme von CO₂-Hochdruckisothermen war die Ermittlung der BET-Oberfläche von Kohlen bei 275 K. Für diesen Zweck sind Relativdrücke im Bereich 0.05 bis 0.3 erforderlich, die mit den Niederdruckisothermen aufgrund des hohen Sättigungsdampfdrucks von CO₂ bei 275 K (3.659 MPa) nicht zu realisieren sind. Alle Isothermen zeigen einen Typ I-Verlauf, wobei kein Plateau erreicht wird, was auf eine noch nicht vollständige Sättigung der Proben hinweist. Die gemessenen Maximaladsorptionen bei ≈ 25 bar liegen zwischen 30 und 45 cm³_{STP} g⁻¹, wobei die meisten Werte sich zwischen 30 und 35 cm³_{STP} g⁻¹ bewegen. Probe 10 (VR_r 2.23 %) zeigt mit 45 cm³_{STP} g⁻¹ eine deutlich höhere

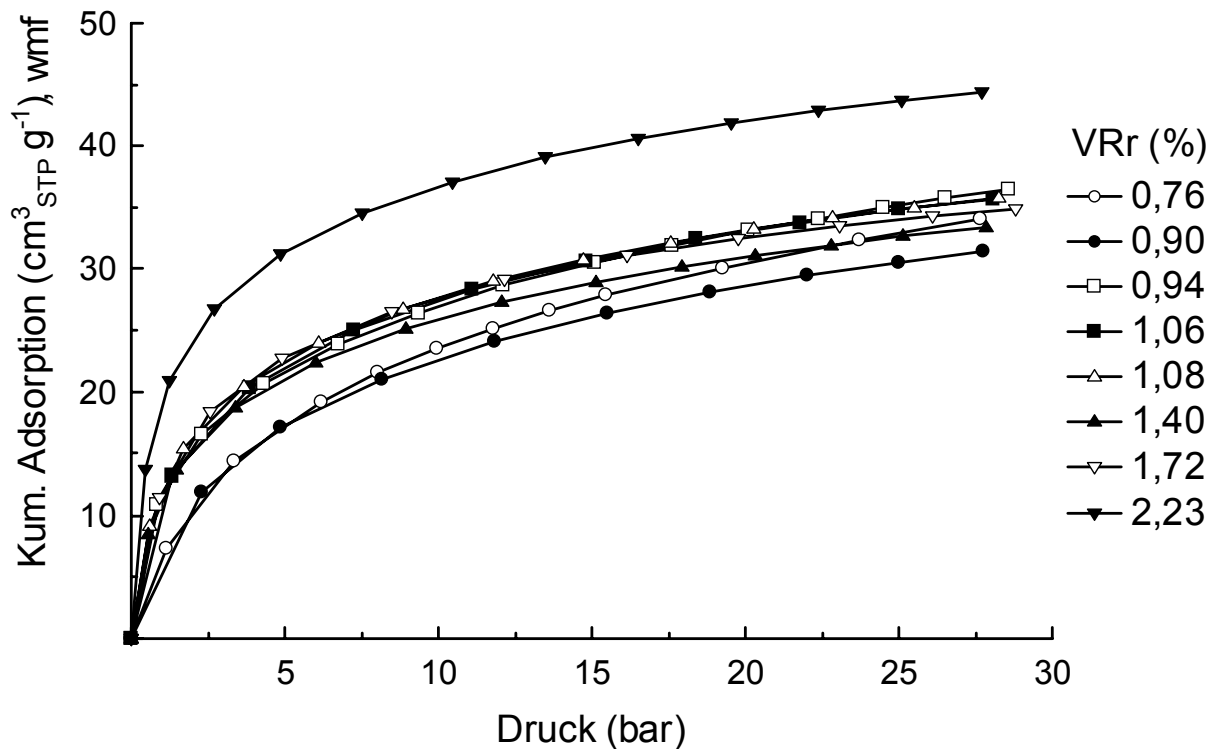


Abbildung 7-11: CO₂-Hochdruckisothermen an 8 trockenen Steinkohlen verschiedener Reife, gemessen bei 275 K.

Maximaladsorption sowie den steilsten Anstieg bei niedrigen Drücken. Dieses Adsorptionsverhalten korreliert sehr gut mit den Niederdruckmessungen von CO₂ an trockenen Proben bei 273 K. Dieses übereinstimmende Verhalten liegt in dem überwiegenden Anteil an Mikroporen in Probe 10 begründet. Die Proben 1 und 2 (VR_r 0.76 und 0.90 %)

zeigen bei niedrigen Drücken eine geringere Adsorption, die mit zunehmendem Druck ansteigt. Dies spiegelt den geringen Anteil an Mikroporen wieder, während mit zunehmendem Druck auch die hier in grösserem Maße vorhandenen Mesoporen beladen werden. Dies könnte auf ein breiteres Porenspektrum hinweisen.

7.9 Ergebnisse der Aufnahme von Neutronenstreuungsdaten

Die Streukurven für 0.7 nm Neutronen an acht trockenen Kohleproben sind in Abbildung 7-12 dargestellt. Ausreisser an den Übergängen der verschiedenen Detektor-Kollimator-Geometrien wurden „von Hand“ editiert. Alle Kurven zeigen ein lineares Verhalten über fünf Grössenordnungen in der Intensität und mehr als drei Grössenordnungen im Streuvektor Q .

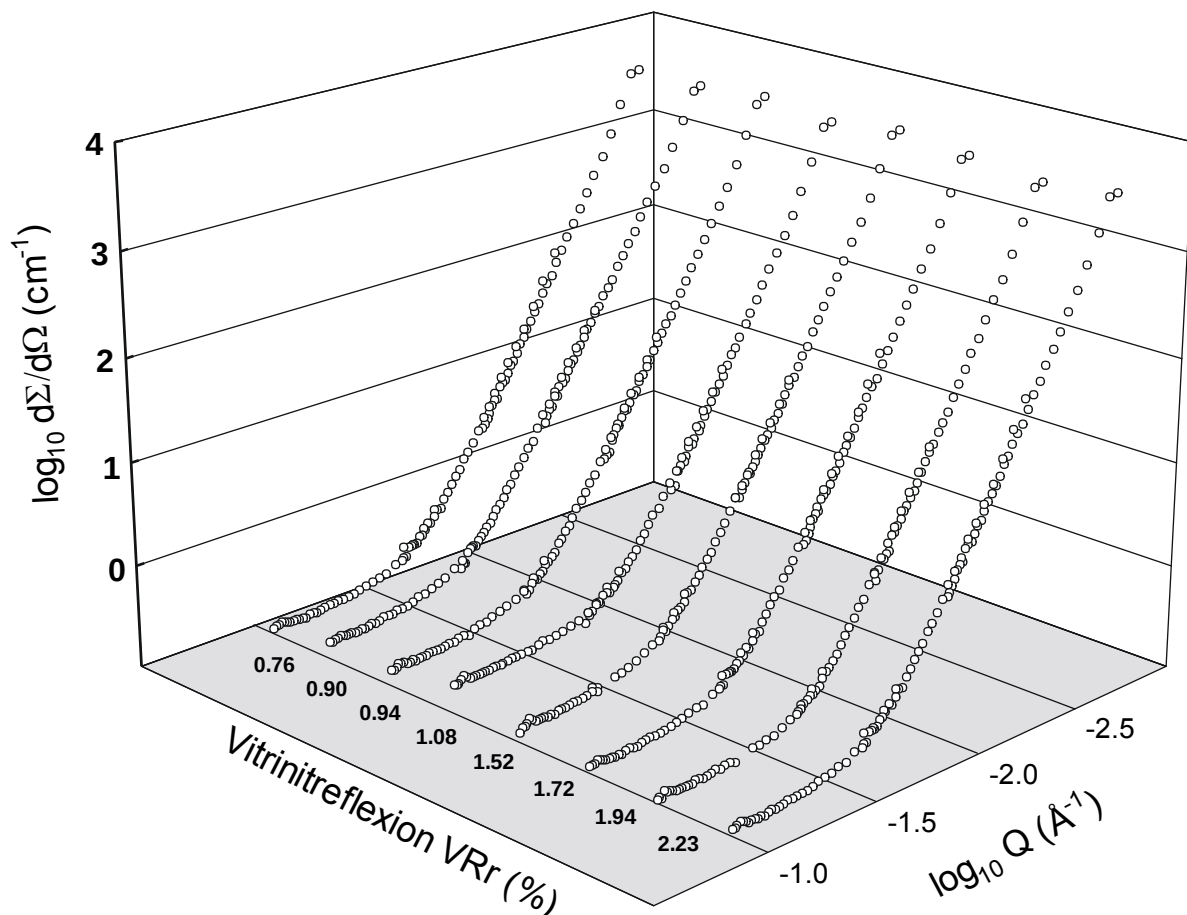


Abbildung 7-12: Neutronenstreukurven von acht Steinkohlen in doppelt-logarithmischer Auftragung. Der aufgetragene Reifeparameter Vitrinitreflexion VR_r ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht skaliert.

Das „Abknicken“ der Streukurven für Q-Werte < 0.1 zeigt, dass bei diesen Q-Werten das Messsignal im inkohärenten Hintergrund verschwindet. Dieser Hintergrund ist bedingt durch die grossen Mengen an Wasserstoff in der Kohlematrix. Der lineare Bereich der Streukurven folgt einem Potenzgesetz $Q^{-\alpha}$ mit $3.22 > \alpha < 3.78$ und ist damit vergleichbar mit Streudaten aus der Literatur. BALE & SCHMIDT (1984) untersuchten einen Lignit, der über eine ähnliche Grössenordnung einen linearen Bereich mit $\alpha = 3.44$ besaß.

Eine Korrektur der Daten in Hinsicht auf den Mineralanteil ist nicht erforderlich, da die Streulängendichtedifferenz zwischen Mineralien und Kohlenstoff vernachlässigbar ist (GETHNER 1986). Weiterhin ist die Streuintensität der Poren deutlich grösser als die der Mineralien (TRICKER et al. 1983).

8. Modellierung und Analyse der Messdaten

Im Folgenden sollen die Ergebnisse und Parameter der Modellierung von Messdaten aus den Adsorptions- und Kleinwinkelneutronenstreuungsexperimenten dargestellt werden.

8.1 Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH₄-Hochdruckisothermen

Die aufgenommenen CH₄-Hochdruckisothermen von trockenen und feuchten Proben wurden mit dem LANGMUIR-Modell gefittet. Als Datengrundlage der Modellierungen wurden die Messwerte zwischen 0 und 100 bar herangezogen. Dies geschah aus Vergleichsgründen, da die wenigen Literaturdaten (z. B. BUSTIN & CLARKSON 1998) nicht bis 150 bar gemessen wurden. Der Unterschied, den die Einbeziehung der Daten bis 150 bar bezüglich des LANGMUIR-Volumens ausgemacht hätte, liegt im Bereich von 1%, ist also vernachlässigbar.

8.1.1 Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH₄-Hochdruckisothermen an trockenen Proben

Probe	1	2	3	4	6	7	8	9	10
A	0.0564	0.0520	0.0517	0.0545	0.0550	0.0558	0.0512	0.0474	0.0440
B	1.1977	0.7409	0.9254	0.8921	0.7666	0.8400	0.6105	0.6096	0.4905
C	0.9991	0.9998	0.9998	0.9998	0.9999	0.9997	0.9999	0.9999	0.9999

Tabelle 8-1: Parameter der LANGMUIR-Modellierung von CH₄-Isothermen (313 K) an trockenen Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (bar cm⁻³), C = Bestimmtheitsmaß.

Die Parameter der LANGMUIR-Modellierung von CH₄-Hochdruckisothermen an trockenen Proben sind in Tabelle 8-1 dargestellt. Parameter C, das Bestimmtheitsmaß, ist mit Werten zwischen 0.9991 und 0.9999 ein Beleg für das sehr gute Übereinstimmen von Messdaten und dem LANGMUIR-Modell. Abbildung 8-1 zeigt die berechneten LANGMUIR-Volumen in Abhängigkeit von der Reife. Für Kohlen bis zu einem Vitrinitreflexionswert $\approx 1.4\%$ lässt sich keine Korrelation zwischen dem LANGMUIR-Volumen und der Reife feststellen. Darüber ist ein eindeutiger, linearer Trend zu erkennen, der ein Ansteigen der Adsorption mit der Reife

anzeigt. Die Werte der LANGMUIR-Volumen liegen zwischen $17.73 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ für Probe 1 und $22.73 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ für Probe 10 und liegen damit auf dem Niveau vergleichbarer Untersuchungen, die in einem etwas grösseren Reifefenster (8.0 – 33.8 % fl. Bestandteile) Werte zwischen 16 und $25 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ lieferten (BUSTIN & CLARKSON 1998).

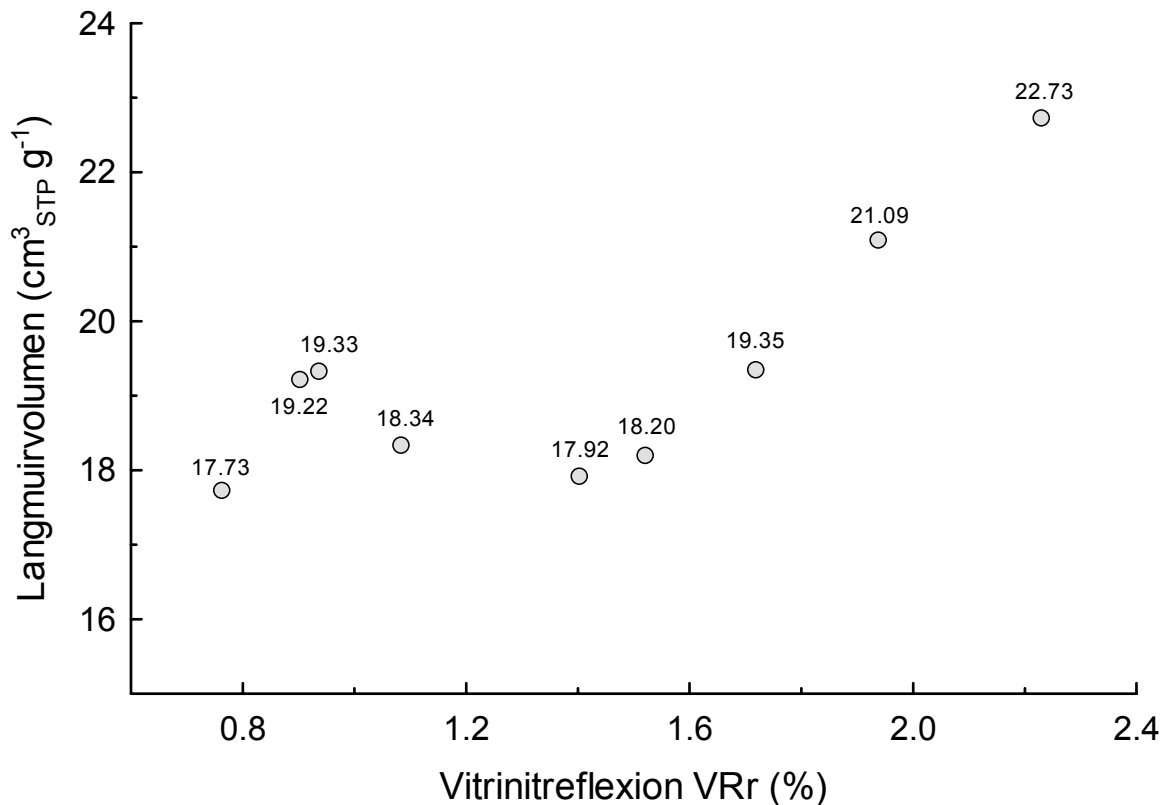


Abbildung 8-1: LANGMUIR-Volumen für 9 trockene Kohleproben verschiedener Reife. Datengrundlage der Berechnung sind CH_4 -Isothermen bei 313 K bis 100 bar.

8.1.2 Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH_4 -Hochdruckisothermen an feuchten Proben

Die Parameter der LANGMUIR-Modellierung von CH_4 -Hochdruckisothermen an feuchten Proben sind in Tabelle 8-2 dargestellt. Die Bestimmtheitsmaße der Modellierungen schwanken zwischen 0.9981 für Probe 8 und 0.9999 für Probe 7 und sind damit geringfügig schlechter als die Werte der trockenen Proben. Das insgesamt sehr hohe Niveau der Werte spiegelt aber das sehr gute Übereinstimmen zwischen Messdaten und Modellierung wider.

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0.0840	0.0734	0.0776	0.0624	0.0601	0.0566	0.0651	0.0607	0.0570	0.0499
B	3.6295	2.0017	1.8825	1.2657	1.5188	1.2013	1.7513	0.9394	1.0499	0.8689
C	0.9989	0.9995	0.9991	0.9998	0.9998	0.9997	0.9999	0.9981	0.9994	0.9987

Tabelle 8-2: Parameter der LANGMUIR-Modellierung von CH₄-Isothermen (313 K) an feuchten Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (bar cm⁻³), C = Bestimmtheitsmaß.

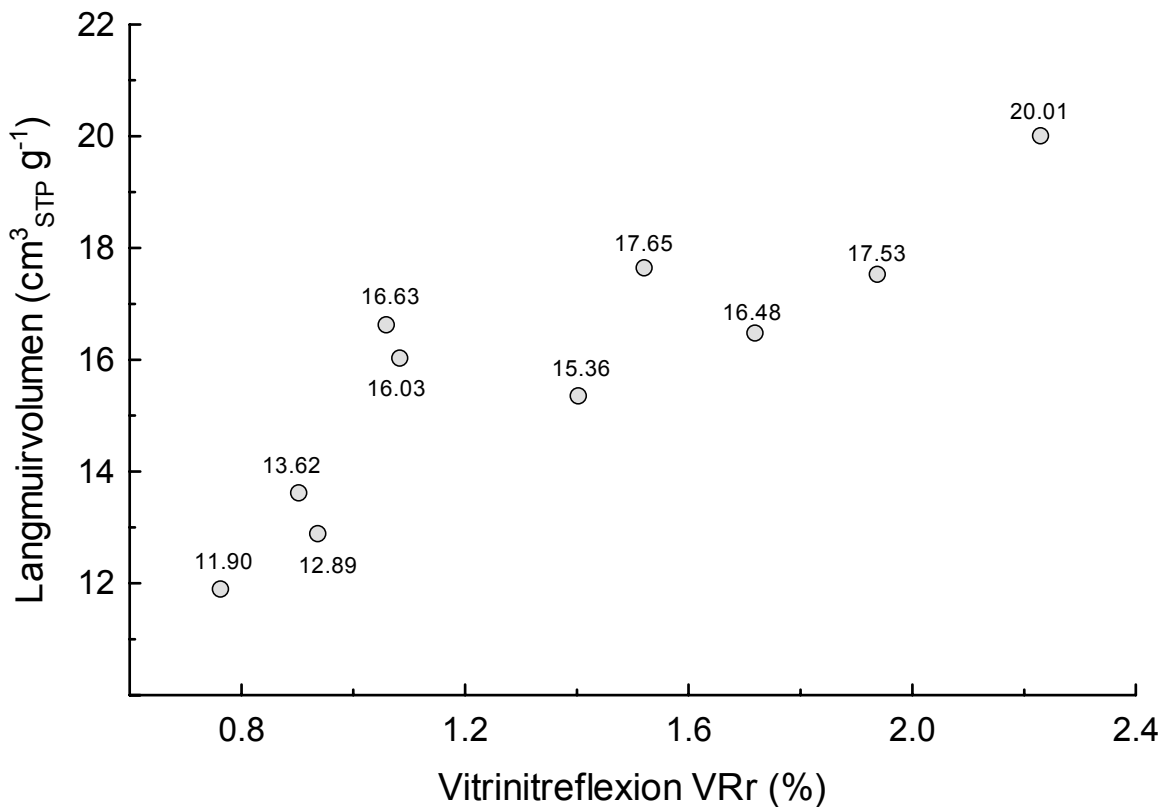


Abbildung 8-2: LANGMUIR-Volumen für 10 feuchte Kohleproben verschiedener Reife. Datengrundlage der Berechnung sind CH₄-Isothermen bei 313 K bis 100 bar.

In Abbildung 8-2 sind die LANGMUIR-Volumen, berechnet auf der Basis von CH₄-Isothermen bei 313 K an feuchten Kohleproben dargestellt. Die Ergebnisse unterscheiden sich in vielfacher Hinsicht von den LANGMUIR-Modellierungen an trockenen Proben.

1. Die Langmuirvolumen aller feuchten Proben sind niedriger als die Volumen der entsprechenden trockenen Proben.
2. Im Gegensatz zur trockenen Probenserie zeigen auch die niedrig reifen Kohlen einen linearen Trend, der ein Anwachsen des LANGMUIR-Volumens mit der Reife anzeigt.

3. Die Spanne zwischen dem höchsten, gemessenen LANGMUIR-Volumen und dem niedrigsten ist für die feuchte Probenserie deutlich grösser ($8.1 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$) als für die trockene ($5.0 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$).

Die berechneten LANGMUIR-Volumen schwanken zwischen $11.90 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ für Probe 1 und $20.10 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \text{ g}^{-1}$ für Probe 10.

8.2 Ergebnisse der BET-Modellierung von CO₂-Hochdruckisothermen an trockenen Proben

Die Parameter der BET-Modellierung von CO₂-Hochdruckisothermen an trockenen Proben bei 275 K sind in Tabelle 8-3 aufgelistet. Die Werte für das Bestimmtheitsmaß zwischen 0.9957 (Probe 8) und 0.9980 (Probe 9) belegen die sehr gute Übereinstimmung zwischen Daten und Modell.

Probe	1	2	3	4	5	7	8	9	10
A	0.0497	0.0604	0.0533	0.0516	0.0520	0.0516	0.0501	0.0462	0.0364
B	0.0025	0.0021	0.0009	0.0009	0.0011	0.0007	0.0007	0.0006	0.0003
C	0.9966	0.9967	0.9976	0.9972	0.9976	0.9964	0.9957	0.9980	0.9975

Tabelle 8-3: Parameter der BET-Modellierung von CO₂-Hochdruckisothermen (275 K) an feuchten Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (cm^3), C = Bestimmtheitsmaß.

Die spezifischen Oberflächen (BET-Modell) von 9 trockenen Kohleproben sind in Abhängigkeit von der Reife in Abbildung 8-3 dargestellt. Die Werte schwanken zwischen $108.36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Probe 2 und $184.43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Probe 10. Die Werte der Proben bis VR_r 1.4% lassen keine Korrelation mit der Reife zu. Ab $\approx \text{VR}_r$ 1.5% steigen die BET-Oberflächenwerte exponentiell mit der Vitrinitreflexion. In der Literatur gibt es keine CO₂-BET-Oberflächen für Kohlen bei 273 K oder 275 K. MARSH & SIEMIENIEWSKA (1965) bestimmten BET-Oberflächen mit CO₂ bei 195 K an einem Probensatz aus verschiedenen Becken sowie unterschiedlicher Reife und ermittelten Werte zwischen $155 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $208 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Eine Korrelation mit der Reife liess sich nicht herleiten. Als Grund für die geringe Bandbreite der BET-Oberflächen mutmaßten MARSH & SIEMIENIEWSKA, dass die CO₂-Moleküle bei 195 K nicht den gesamten Porenraum von Kohlen höherer Reife erreichen. Die Variationen

der gemessenen BET-Oberflächen mit der Reife wurden der verschiedenen Zugänglichkeit für CO₂-Moleküle zugeschrieben und nicht den tatsächlichen Unterschieden in der inneren Oberfläche. Aus diesem Grund wurden Messungen mit CO₂ bei 273 K empfohlen.

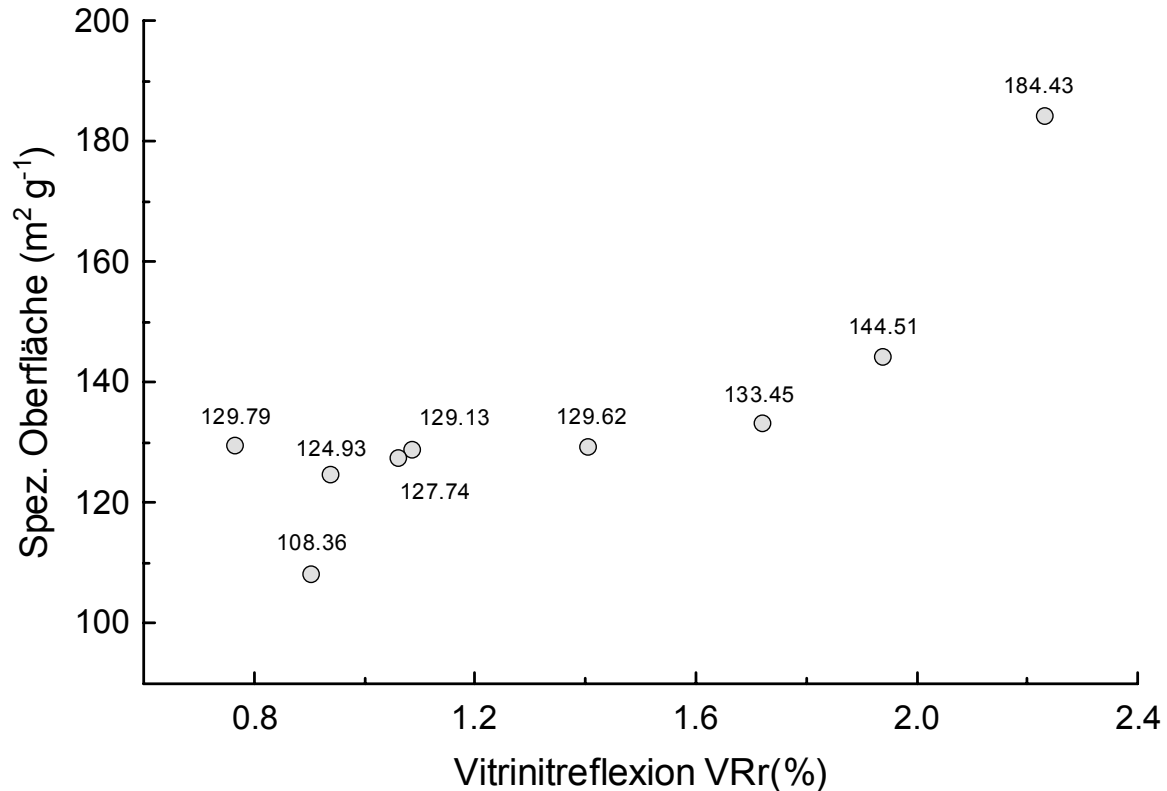


Abbildung 8-3: Spezifische Oberflächen von 9 trockenen Kohleproben, berechnet mit dem BET-Modell auf der Basis von CO₂-Isothermen bei 275 K.

8.3 Ergebnisse der TVFM-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (273 K)

CO₂-Niedrigdruck-Adsorption bei Raumtemperatur, kombiniert mit der DUBININ-POLANYI-Analyse, ist heute die allgemein akzeptierte Methode für die Untersuchung von Kohlenoberflächen (VAN KREVELEN 1993). Durch die breite Anwendung der TVFM-Theorie in Verbindung mit CO₂-Niedrigdruckadsorptionsuntersuchungen, besonders in der industriellen Forschung (RODRIGUEZ-REINOSO & LINARES-SOLANO 1989), ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr gut belegt.

8.3.1 Ergebnisse der DUBININ-RADUSHKEVICH-Modellierung von CO₂-Niederdruckisothermen an trockenen Proben (273 K)

Die Parameter der Dubinin-Radushkevich-Modellierung (DR) an 10 trockenen Kohleproben verschiedener Reife sind in Tabelle 8-4 aufgelistet. Grundlage der Modellierungen waren CO₂-Niederdruckisothermen bei 273 K im Relativdruckbereich 0.01 bis 0.03. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionen liegt zwischen 0.9953 (Probe 10) und 0.9994 (Probe 7). Die gemessenen Adsorptionsenergien zwischen 8.52 kJ mol⁻¹ (Probe 5) und 9.09 kJ mol⁻¹ (Probe 1) liegen im Bereich der Physisorption. Bemerkenswert ist der hohe Wert für Probe 1. Nach der Potentialtheorie von POLANYI (1932) weisen hohe Adsorptionsenergien auf eine Mikroporenstruktur mit geringen Durchmessern hin. Liegen die „Wände“ der Poren nahe zusammen, überschneiden sich die van der Waals-Kräfte der Porenwände stärker und führen zu einer Erhöhung des Adsorptionspotentials (siehe Kapitel 5). Die Werte der anderen Proben für E zeigen keine Besonderheiten bezüglich der Reife.

Probe	A	B	C	E (kJ mol ⁻¹)
1	-0.1438	-1.1429	0.9976	9.09
2	-0.1513	-1.1650	0.9970	8.86
3	-0.1514	-1.2037	0.9977	8.86
4	-0.1615	-1.2180	0.9986	8.58
5	-0.1637	-1.2177	0.9981	8.52
6	-0.1535	-1.2004	0.9990	8.80
7	-0.1578	-1.2408	0.9994	8.68
8	-0.1471	-1.1545	0.9977	8.99
9	-0.1601	-1.0965	0.9955	8.61
10	-0.1464	-1.0405	0.9953	9.01

Tabelle 8-4: Parameter der Dubinin-Radushkevich-Modellierung (n = 2) von CO₂-Niederdruckisothermen (273 K) an trockenen Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (cm³ g⁻¹), C = Bestimmtheitsmaß, E = Adsorptionsenergie.

In Abbildung 8-4 sind die Mikroporenvolumen (Porendurchmesser 0 – 2 nm) von 10 trockenen Kohleproben, gemessen bei 273 K dargestellt. Die Werte für die Mikroporenvolumen schwanken zwischen 0.057 cm³ g⁻¹ (Probe 6) und 0.091 cm³ g⁻¹ (Probe

10). Die Größenordnung der Werte deckt sich mit Literaturdaten anderer Arbeiten (TODA et al. 1970, AMARASEKERA et al. 1994), in denen mit CO₂-Niedrigdruckisothermen bei 273 K gemessen wurde. Die Verteilung zeigt ein deutliches Minimum im Bereich von 1.40 % Vitritreflexion. Dieses Minimum wird auch in anderen Arbeiten bestätigt (TODA et al. 1970, BUSTIN & CLARKSON 1998). Ab 1.4 % Vitritreflexion steigt das Mikroporenvolumen linear mit der Reife an.

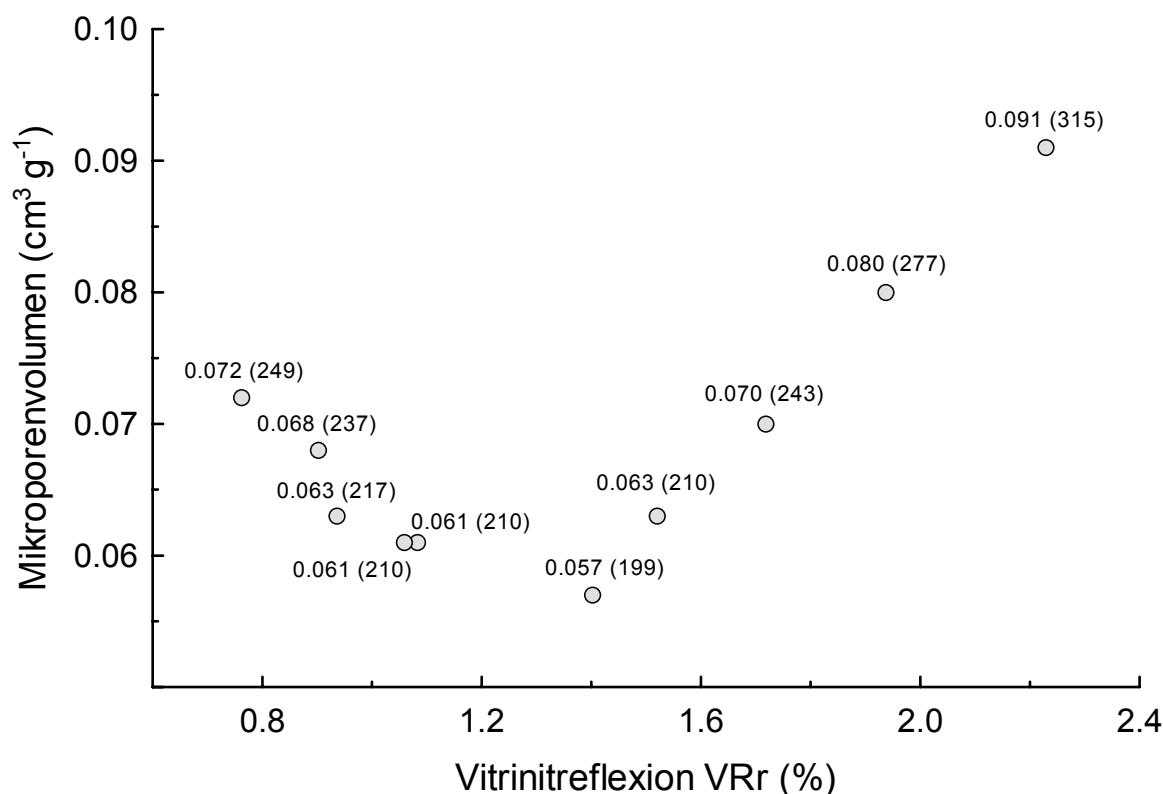


Abbildung 8-4: Darstellung der DR-Mikroporenvolumen von trockenen Kohlen, aufgetragen gegen die Reife, berechnet auf der Datenbasis von CO₂-Niedrigdruckisothermen (273 K). Aus Gründen der Anschaulichkeit ist die spezifische Oberfläche in (m² g⁻¹) in Klammern hinzugefügt worden. Berechnet aus den DR-Mikroporenvolumina mit einem CO₂-Cross Sectional Area (CSA, effektiver Moleküldurchmesser) = 0.253 nm².

8.3.2 Ergebnisse der MEDEK-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (273 K)

Für die Modellierung der Werte nach dem MEDEK-Ansatz wurde die Variable n iterativ mit Hilfe der Zielwertsuche in Excel bestimmt. Als Zielwert wurde das Bestimmtheitsmaß = 1 für

die Suche vorgegeben. Die Variable n ist ein Strukturparameter, der als Mass für die Homo- bzw. Heterogenität einer Mikroporenverteilung angesehen wird (siehe Kapitel 5). Unter diesem Gesichtspunkt ist bemerkenswert, dass die Poren im mittleren Reifebereich (Probe 6 und 7, 1.40 und 1.52 % VR_r) die breiteste Verteilung im Mikroporenbereich haben. Die höchsten Werte für n und damit ein Indiz für eine homogene, schmale Mikroporenverteilung, besitzen erwartungsgemäss die beiden Proben 9 und 10 mit der höchsten Reife (1.94 und 2.23% VR_r). Die Adsorptionsenergien liegen auf unwesentlich höherem Niveau als bei der DR-Methodik, aber immer noch deutlich im Bereich der Physisorption. Tabelle 8-5 gibt die Parameter der Modellierung nach MEDEK zusammengefasst wieder:

Probe	A	B	N	E (kJ mol ⁻¹)	r_D (nm)
1	-0.0847	-1.2607	2.38	10.38	0.717
2	-0.0828	-1.3028	2.44	10.32	0.718
3	-0.0888	-1.3285	2.39	10.17	0.722
4	-0.1079	-1.3225	2.29	9.60	0.738
5	-0.1010	-1.3415	2.35	9.73	0.733
6	-0.1082	-1.2881	2.25	9.69	0.736
7	-0.1194	-1.3142	2.20	9.41	0.744
8	-0.0868	-1.2746	2.38	10.28	0.720
9	-0.0763	-1.2687	2.54	10.37	0.715
10	-0.0682	-1.2020	2.56	10.78	0.706

Tabelle 8-5: Parameter der MEDEK-Modellierung (Bestimmtheitsmaß = 1) von CO₂-Niedrigdruckisothermen (273 K) an trockenen Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (cm³ g⁻¹), E = Adsorptionsenergie, r_D = Äquivalent- Porendurchmessermittelwerte.

Abbildung 8-5 zeigt die aus der MEDEK-Modellierung berechneten Porendurchmesserverteilungen für 10 trockene Kohleproben. Die Porendurchmesserverteilungen spiegeln die Verteilung der Mikroporenvolumen der DR-Modellierung wider. Interpretiert man nur die Höhe der Verteilungen, ist besonders das DR-Mikroporenminimum bei VR_r 1.4% deutlich zu erkennen. Zieht man die Porendurchmessermittelwerte aus Tabelle 8-5 hinzu, zeigt sich, dass diese sich genau gegenläufig verhalten. Der durchschnittliche Porendurchmesser ist für Probe 7 (VR_r 1.4 %), der Probe mit dem geringsten DR-Mikroporenvolumen, am grössten (r_D = 0.744 nm). Umgekehrt zeigt sich bei Probe 10 (VR_r

2.23%), dass die Probe mit dem grössten DR-Mikroporenvolumen den kleinsten durchschnittlichen Porendurchmesser ($r_D = 0.706 \text{ nm}$) besitzt. Auch haben die Proben 9 und 10 die schmalste Porendurchmesserverteilung, was sich schon in der Interpretation des n-Wertes widerspiegelte.

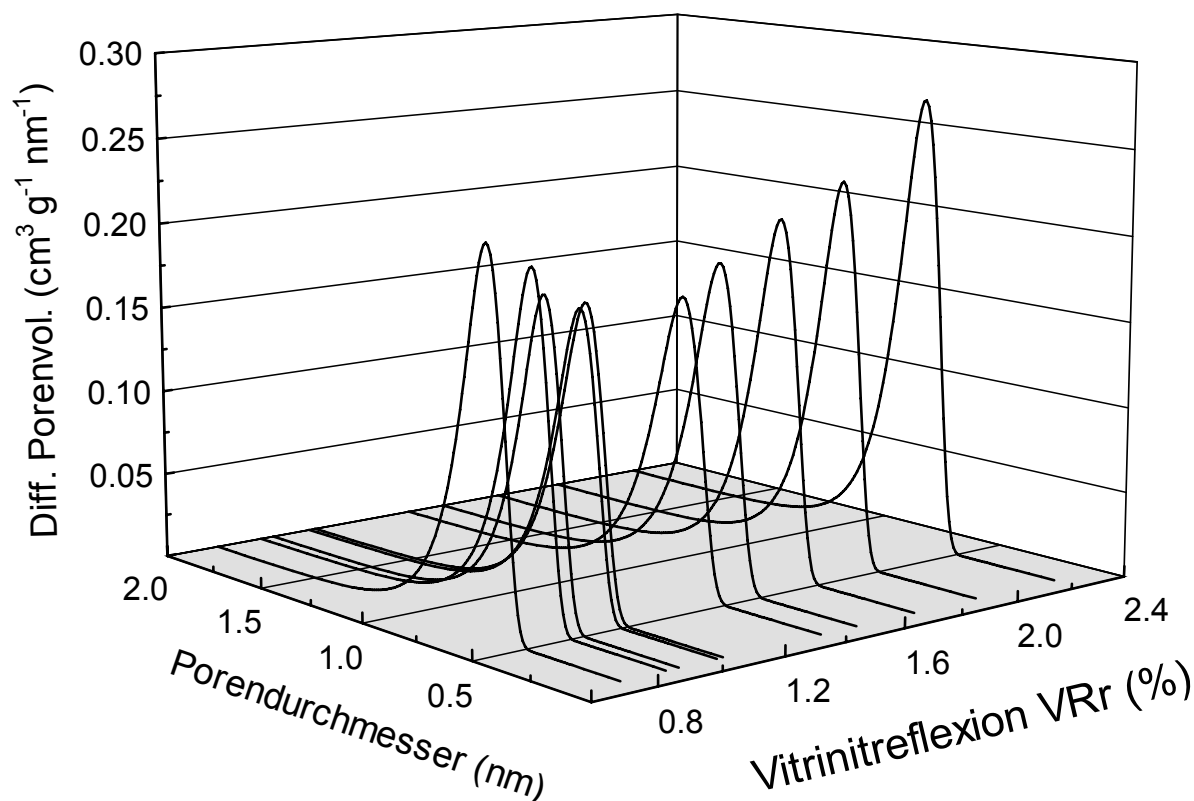


Abbildung 8-5: Porendurchmesserverteilungskurven für 10 trockene Kohleproben. Berechnet mit dem MEDEK-Modell auf der Grundlage von CO₂-Niedrigdruckisothermen bei 273 K.

8.4 Ergebnisse der TVFM-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben (275 K)

Die Gasadsorptionsmessungen mit CO₂ an feuchten Kohleproben wurden mit einer geringfügig höheren Temperatur (275 K) im Vergleich zur trockenen Messserie (273 K) durchgeführt. Dieser Temperaturunterschied sollte sicherstellen, dass sich keine Kristallisationseffekte des Wassers auf die Porenstruktur auswirken. Auf die Feuchte bzw. den Wassergehalt von Proben wird in Kapitel 9 näher eingegangen. Strukturparameter mit CO₂-Niedrigdruckisothermen an feuchten Kohleproben sind bisher (soweit bekannt) noch nicht gemessen worden, können also daher nicht mit Literaturwerten verglichen werden.

8.4.1 Ergebnisse der DUBININ-RADUSHKEVICH-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben (275 K)

Die Parameter der DR-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen bei 275 K an feuchten Kohleproben sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst. Das Bestimmtheitsmass für die Messungen an feuchten Proben ist insgesamt etwas schlechter als das der trockenen Serien, aber nicht so signifikant, dass von einem schlechten Ergebnis gesprochen werden müsste. Die berechneten Adsorptionsenergien zeigen keine Korrelation mit der Reife und haben ein niedriges Niveau im Bereich der Physisorption.

Probe	A	B	C	E (kJ mol ⁻¹)
1	-0.2307	-1.4295	0.9974	7.23
2	-0.2096	-1.3715	0.9956	7.58
3	-0.2056	-1.3228	0.9956	7.66
4	-0.2062	-1.2646	0.9957	7.64
5	-0.2203	-1.2653	0.9902	7.40
6	-0.1908	-1.2509	0.9946	7.95
7	-0.2007	-1.2570	0.9940	7.75
8	-0.1985	-1.1681	0.9941	7.79
9	-0.2208	-1.1041	0.9857	7.39
10	-0.2025	-1.0919	0.9915	7.71

Tabelle 8-6: Parameter der DUBININ-RADUSHKEVICH-Modellierung ($n = 2$) von CO₂-Niedrigdruckisothermen (275 K) an feuchten Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (cm³ g⁻¹), C = Bestimmtheitsmaß, E = Adsorptionsenergie

Die mit der DR-Modellierung berechneten Mikroporenvolumen von feuchten Kohleproben sind in Abbildung 8-6 dargestellt. Die Verteilung der Werte zeigt ein deutlich anderes Bild im Vergleich mit Abbildung 8-4. Die berechneten DR-Mikroporenvolumen für feuchte Kohlen steigen linear mit der Reife an. Nur im Bereich des Mikroporenminimums der Verteilungskurve für trockene Proben (Abbildung 8-4) ist eine leichte Abweichung von der Linearität zu erkennen. Insgesamt liegen die DR-Mikroporenvolumen für feuchte Kohleproben niedriger als die der trockenen Proben. Der Unterschied ist für niedrig-reife

Kohlen am grössten und wird mit zunehmender Reife geringer. Eine Ausnahme bildet Probe 10, bei der die Differenz noch einmal ansteigt.

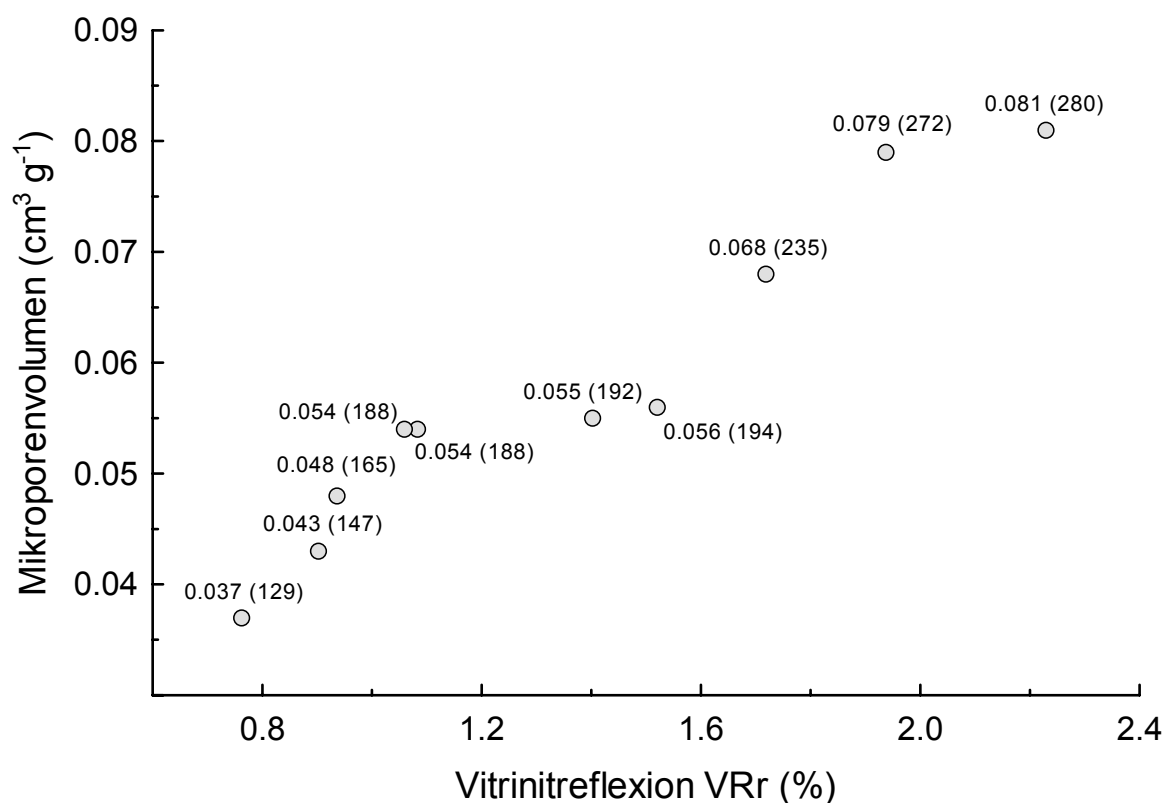


Abbildung 8-6: Darstellung der DR-Mikroporenvolumen von feuchten Kohlen, aufgetragen gegen die Reife, berechnet auf der Datenbasis von CO₂-Niedrigdruckisothermen (275 K). Aus Gründen der Anschaulichkeit ist die spezifische Oberfläche in (m² g⁻¹) hinzugefügt worden. Berechnet aus den DR-Mikroporenvolumina mit einem CO₂-Cross Sectional Area (CSA, effektive Molekülfläche) = 0.253 nm²

8.4.2 Ergebnisse der MEDEK-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben (275 K)

Die Ergebnisse der MEDEK-Modellierung von CO₂-Niedrigdruckisothermen an feuchten Proben bei 275 K sind in Tabelle 8-7 zusammengefasst. Die ermittelten Werte für n liegen höher als bei den Messserien trockener Proben. Das lässt auf eine homogenere Mikroporenverteilung in den feuchten Proben schliessen. Weiterhin ist ein Trend erkennbar, der den n-Faktor mit der Reife ansteigen lässt. Die Adsorptionsenergien liegen auf dem Niveau der trockenen Proben, einzig Probe 1 zeigt einen signifikant niedrigeren Wert, der mit

einem etwas grösseren Durchschnittsporendurchmesser korrespondiert. Die anderen r_D -Werte zeigen einen schwachen Trend zu kleineren Porendurchmessern mit der Reife.

Probe	A	B	n	E (kJ mol ⁻¹)	r_D (nm)
1	-0.1150	-1.6341	2.61	8.77	0.755
2	-0.0810	-1.6075	2.84	9.51	0.732
3	-0.0752	-1.5640	2.89	9.66	0.728
4	-0.0863	-1.4822	2.77	9.44	0.735
5	-0.0520	-1.5949	3.31	10.00	0.715
6	-0.0695	-1.4751	2.90	9.91	0.721
7	-0.0669	-1.5074	2.98	9.87	0.722
8	-0.0648	-1.4190	3.00	9.93	0.720
9	-0.0428	-1.4608	3.50	10.20	0.709
10	-0.0579	-1.3681	3.13	10.03	0.716

Tabelle 8-7: Parameter der MEDEK-Modellierung (Bestimmtheitsmaß = 1) von CO₂-Niedrigdruckisothermen (275 K) an feuchten Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (cm³ g⁻¹), E = Adsorptionsenergie, r_D = Äquivalent-Porendurchmesserwerte

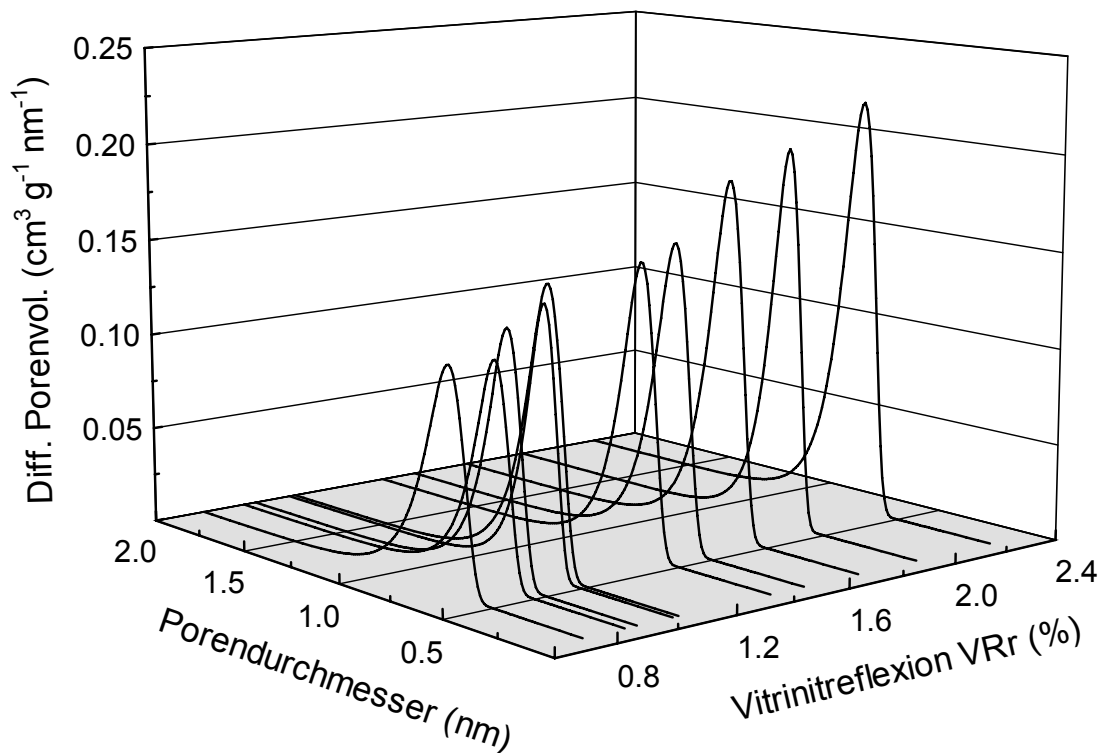


Abbildung 8-7: Porendurchmesserverteilungskurven für 10 feuchte Kohleproben. Berechnet mit dem MEDEK-Modell auf der Grundlage von CO₂-Niedrigdruckisothermen bei 275 K.

Dieses Bild vermittelt sich auch bei der Interpretation der Mikroporenverteilungskurven in Abbildung 8-7. Die Kurven werden mit zunehmender Reife schmaler, gleichzeitig ist aber eine Verlagerung der Maxima der Kurven zu grösseren Durchmessern mit der Reife zu erkennen. Die Verteilungen vermitteln das Bild, dass niedrig-reife, feuchte Kohlen ein breites Mikroporenspektrum mit einem Maximalwert im Bereich kleiner Porendurchmesser besitzen. Kohlen höherer Reife zeigen ein schmaleres Mikroporenspektrum mit einem Maximalwert im Bereich grösserer Porendurchmesser. Betrachtet man alle Kurven, ist ein Abfallen der Mikroporenvolumen mit der Reife erkennbar, welches sehr gut mit der DR-Mikroporenvolumenverteilung von feuchten Kohlen korrespondiert.

8.5 Ergebnisse der Modellierung von N₂-Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (77 K)

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Auswertung von N₂-Isothermen an trockenen Kohleproben bei 77 K nach dem BET- und CRANSTON-INKLEY-Modell zusammengefasst werden.

8.5.1 Ergebnisse der Modellierung von N₂-Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (77 K) nach dem BET-Modell

Die Parameter der BET-Modellierung an N₂-Isothermen (77 K) sind in Tabelle 8-8 zusammengefasst. Die Bestimmtheitsmaße der Modellierungen liegen zwischen 0.9999 für Probe 1 und 0.9920 für Probe 10. Das etwas schlechtere Bestimmtheitsmaß von Probe 10 lässt sich vielleicht mit der hohen Reife der Probe erklären ($VR_r = 2.23$). Das Modell einer multimolekularen Belegung lässt sich in einem Porenspektrum, in dem auch Poren im Bereich des Moleküldurchmessers enthalten sind, nur näherungsweise halten. Dafür spricht auch die negative Konstante C_{BET} (-71.21), die dann klein wird, wenn die Enthalpie der Desorption der Schichten über der monomolekularen Lage klein ist gegen die Verdampfungsenthalpie des flüssigen Adsorbats.

Die mit dem BET-Modell auf der Datengrundlage von N₂-Niedrigdruckisothermen (77 K) an trockenen Kohleproben ermittelten spezifischen Oberflächen sind in Abbildung 8-8 dargestellt.

Probe	A	B	C	C _{BET}
1	1.3356	0.0223	0.9999	61.02
2	3.2294	0.0520	0.9997	63.13
3	3.5602	0.0017	0.9996	2090.24
4	4.0277	0.1088	0.9997	38.01
5	3.9146	0.0537	0.9996	73.85
6	2.7518	0.0712	0.9987	39.66
7	3.1850	0.0437	0.9995	73.93
8	3.5998	0.0829	0.9998	44.40
9	5.5670	0.0309	0.9994	181.01
10	5.0445	-0.0699	0.9920	-71.21

Tabelle 8-8: Parameter der BET-Modellierung von N₂-Niedrigdruckisothermen (77 K) an trockenen Kohlen. A = Steigung, B = y-Achsenabschnitt (cm³), C = Bestimmtheitsmaß, C_{BET} = Konstante.

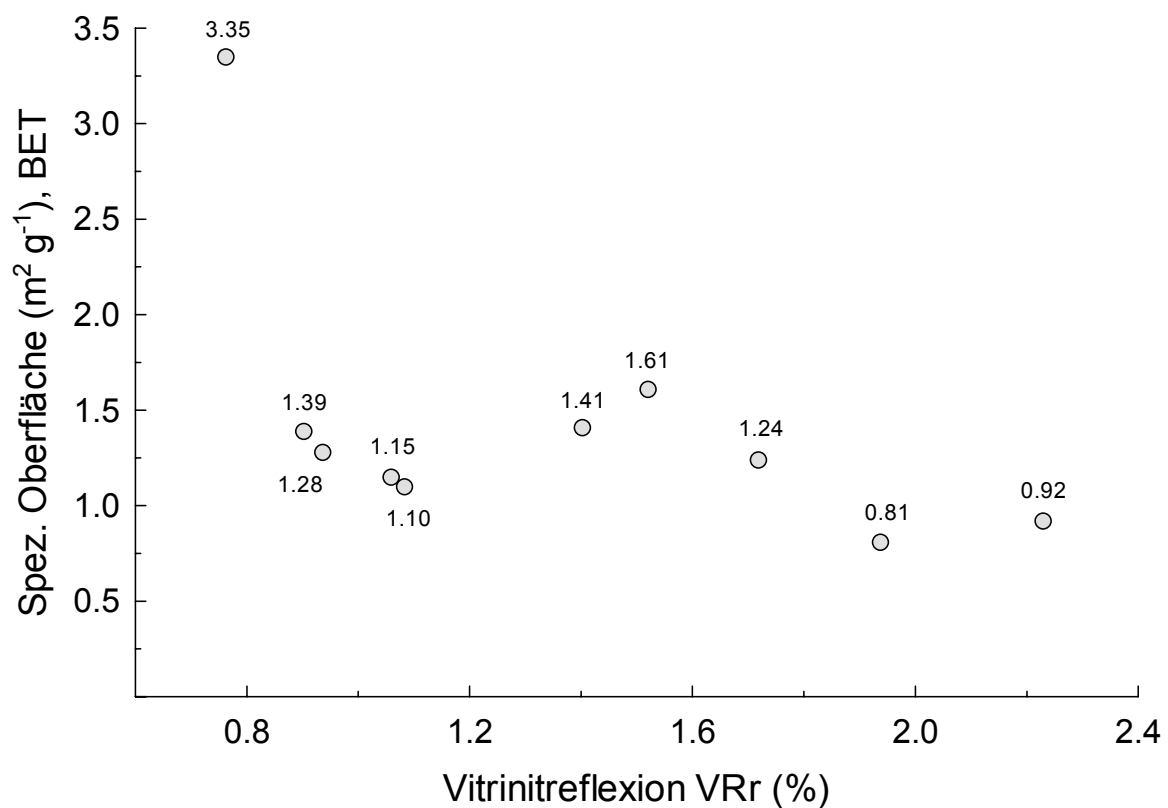


Abbildung 8-8: Spezifische Oberflächen, ermittelt nach dem BET-Modell, auf der Datengrundlage von N₂-Niedrigdruckisothermen (77 K) an trockenen Kohlen.

In Bezug auf die Verteilung der spezifischen Oberflächen über die Reifeskala lassen sich prinzipiell drei Bereiche unterscheiden. Der erste Bereich ist nur durch die Probe 1 belegt, die einen deutlich höheren Wert ($3.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) für die spezifische Oberfläche als alle anderen Proben aufweist. Die Gruppe zwischen VR_r 0.90% und 1.72% bildet den zweiten Bereich mit Oberflächenwerten zwischen $1.10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $1.61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Proben mit der höchsten Reife (9 und 10), bilden die dritte Gruppe. Die spezifischen Oberflächen sind mit $0.81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $0.92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die kleinsten dieser Probenserie. Prinzipiell lässt sich ein Abfallen der spezifischen BET-Oberflächen des Systems (N_2 , 77K/Kohle) mit der Reife erkennen, wobei der Sprung zwischen Probe 1 und den anderen Proben der signifikanteste ist.

8.5.2 Ergebnisse der Modellierung von N_2 -Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben (77 K) nach dem CRANSTON-INKLEY-Modell

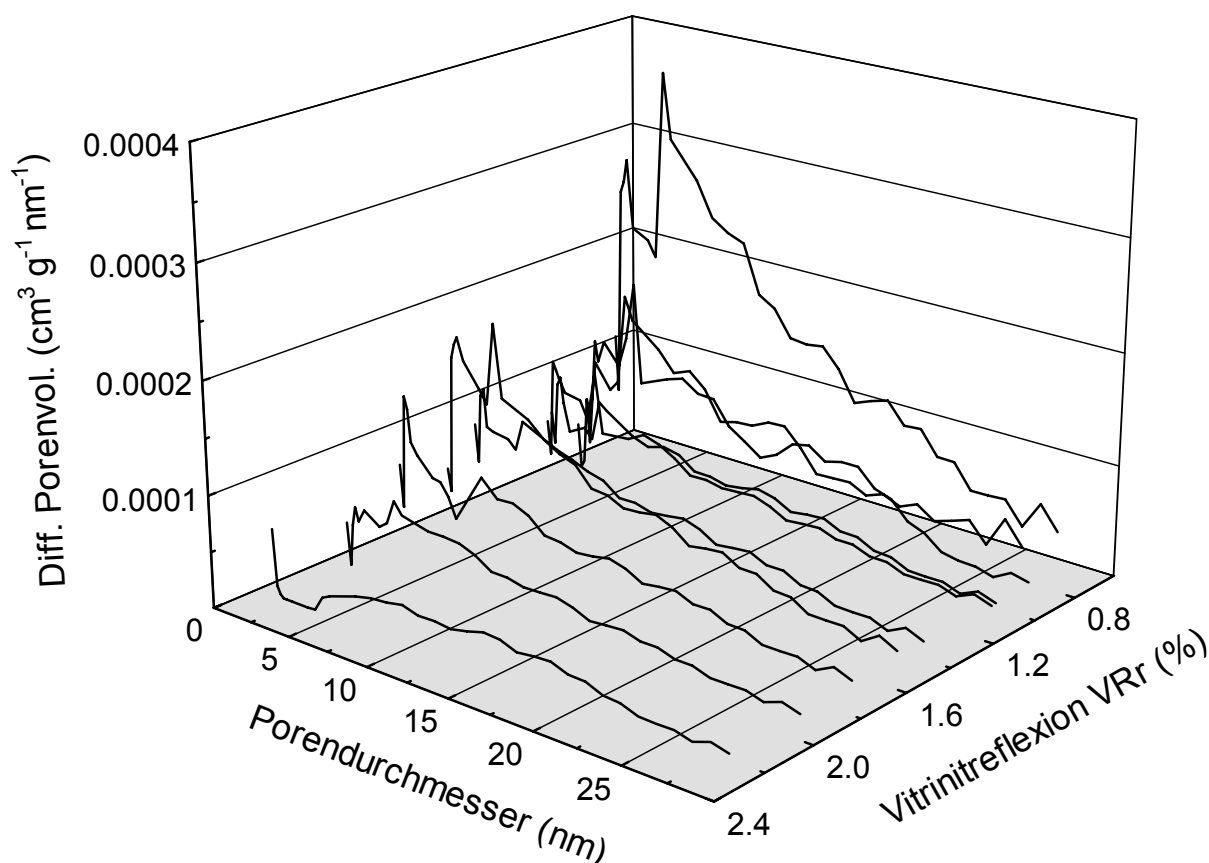


Abbildung 8-9: Porendurchmesserverteilungen, berechnet nach dem CRANSTON-INKLEY-Modell auf der Datengrundlage von N_2 -Niedrigdruckisothermen bei 77 K.

Das Modell von CRANSTON-INKLEY (1957) wird zur Bestimmung der Porendurchmesserverteilung im Mesoporenbereich, der spezifischen Oberfläche sowie dem Durchschnittsdurchmesser genutzt. Grundlage der Berechnung waren N_2 -Niedrigdruckisothermen an trockenen Proben.

Abbildung 8-9 zeigt die Porendurchmesserverteilung von 10 trockenen Kohleproben im Bereich zwischen 1 nm und 30 nm, gemessen mit N_2 -Niedrigdruckisothermen bei 77 K. Generell zeigt sich, dass die Breite des Porenspektrums mit der Reife abfällt. Die auffälligste Porenverteilung zeigt Probe 1 (0.76% VR_r), die im Vergleich zu den anderen Proben ein deutlich breiteres Porenspektrum aufweist. Besonders hervorstechend sind die Peaks bei 4.0 nm und 6.5 nm. Auch von 6.5 nm bis zum Peak bei 25.5 nm ist eine breite Verteilung der Poren sichtbar. Die Proben 2 und 3 (0.90% und 0.94% VR_r) zeigen bei 5.0 nm bzw. 6.0 nm einen dominanten Peak, wobei die Porenverteilung danach langsam bis 20.0 nm abfällt. Probe 3 besitzt wie Probe 1 einen Peak bei 26.0 nm Porendurchmesser. Die Proben 4 (1.06% VR_r) bis 8 (1.72% VR_r) haben ein deutlich schmaleres Porenspektrum. Es umfasst den Bereich zwischen 2.5 nm und 11.0 nm, mit einigen kleineren Peaks zwischen 3.5 nm und 6.0 nm. Darüber sind nur noch wenige Poren vorhanden. In der Darstellung des Porenspektrums von Probe 9 (1.94% VR_r) zeigt sich kein hervorstechender Peak. Das Spektrum zwischen 2.0 und 21.0 nm hat ein insgesamt niedriges Niveau. Dies trifft noch deutlicher auf Probe 10 (2.23% VR_r) zu, die zwischen 1.5 nm und 4.5 nm überhaupt keine Poren aufweist. Auffällig ist der Anstieg bei 1.5 nm, der dann bei der Berechnungsgrenze von 1.0 nm abbricht. Dieser hohe Anteil an grösseren Poren spiegelt sich in der Darstellung der Durchschnittsporendurchmesser in Abbildung 8-10 wider. Probe 10 hat aufgrund des Fehlens der Peaks im Bereich von 2.0 nm bis 6.0 nm den mit 15.17 nm grössten Durchschnitt der Poren. Auch für Probe 9 spiegelt sich das Fehlen der Peaks zwischen 2.0 nm und 6.0 nm in dem Durchschnittswert von 7.77 nm wider. Die anderen Proben besitzen Porendurchschnittswerte zwischen 5.24 nm und 6.65 nm. Eine Ausnahme bildet Probe 3, die mit 10.58 nm den zweitgrössten Durchschnittsporendurchmesser aufweist. Hier macht sich das langsame Abfallen des Peaks bei 6.0 nm bemerkbar, der den Durchschnittswert deutlich anhebt. Die nach dem CRANSTON-INKLEY-Modell berechneten spezifischen Oberflächen sind in Abbildung 8-11 dargestellt. Ähnlich wie im Falle der BET-Oberflächen zeigt Probe 1 den höchsten Wert mit $3.56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Danach fallen die Oberflächenwerte stark ab und bewegen sich bis VR_r 1.40% zwischen $1.12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $1.38 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Bei VR_r 1.52% steigt der Wert noch einmal leicht auf $1.91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ an, um dann bis VR_r 2.23 % kontinuierlich auf $0.34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ abzufallen.

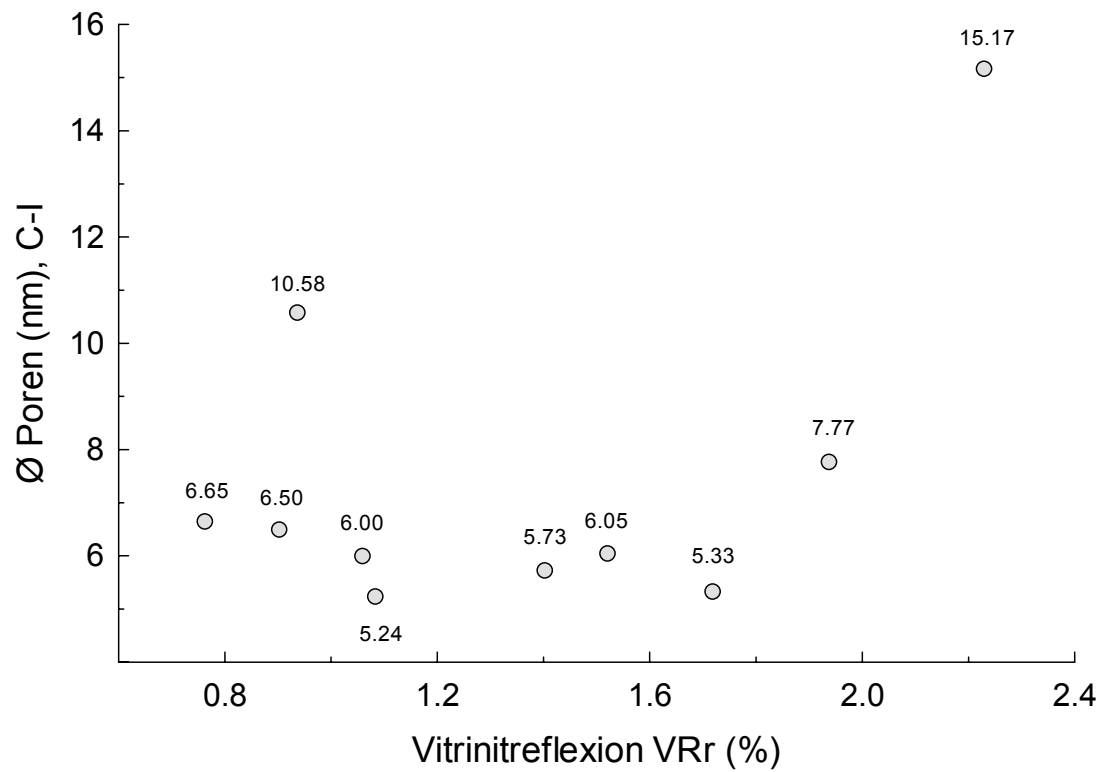


Abbildung 8-10: Durchschnitte der Porendurchmesser nach dem CRANSTON-INKLEY-Modell auf der Grundlage von N₂-Niedrigdruckisothermen bei 77 K.

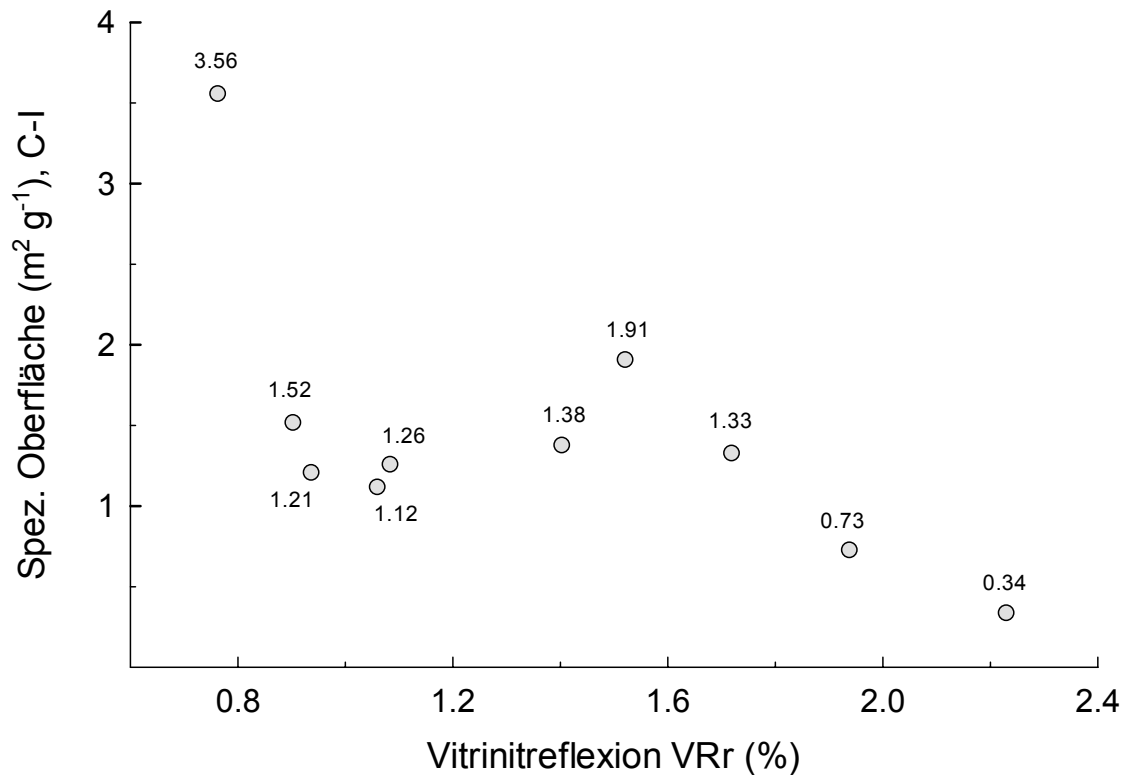


Abbildung 8-11: Spezifische Oberflächen von 10 trockenen Kohleproben nach dem CRANSTON-INKLEY-Modell auf der Grundlage von N₂-Niedrigdruckisothermen bei 77 K.

8.6 Modellierung und Analyse der Neutronenstreuungsdaten

Auf der Grundlage von Kleinwinkelneutronenstreuungsdaten wurden verschiedene Strukturparameter der Kohlen wie die fraktale Dimension D_s , spezifische Oberflächen, Porenradienverteilungen sowie der Gyrationradius berechnet. Die Zwischenergebnisse der Berechnung dieser Strukturparameter sind in Tabelle 8-9 aufgelistet.

8.6.1 Ergebnisse der Berechnung fraktaler Oberflächen sowie der fraktalen Dimension aus Neutronenstreuungsdaten

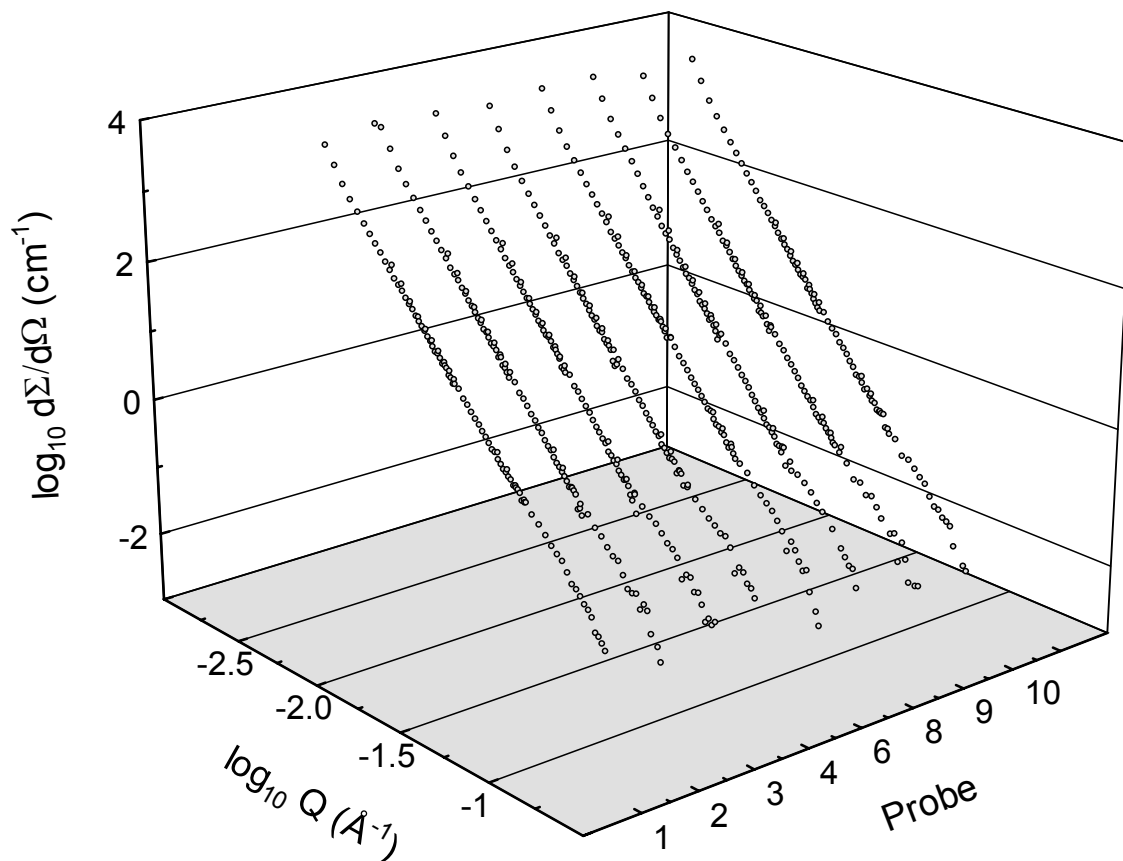


Abbildung 8-12: Neutronenstreu曲ven für 8 Steinkohlen verschiedener Reife in doppellogarithmischer Darstellung. Von allen Kurven ist der inkohärente Anteil des Intensitätsspektrums subtrahiert worden.

Die in Abbildung 7-12 dargestellten Daten wurden mit Gleichung 6-6 nach dem least-square Verfahren in dem Programm „kyplo“ gefittet. Der Faktor wurde von den entsprechenden Intensitäten subtrahiert und anschliessend die Amplitude $A(D_s)$ sowie die Steigung bzw. die

fraktale Dimension D_s bestimmt. Die bezüglich des inkohärenten Intensitätsanteils korrigierten Streukurven sind in Abbildung 8-12 zu sehen. Alle in Abbildung 8-12 dargestellten Datensätze zeigen ein für Oberflächenfraktale typisches lineares Verhalten. Dieses Verhalten erstreckt sich über fast fünf Größenordnungen in der Intensität. Die aus den Streukurven ermittelten Parameter der Berechnung von fraktalen Oberflächen sind in Tabelle 8-9 zusammengefasst.

Probe	α	B (cm^{-1})	A (D_s)	σ_x ($\text{cm}^D \text{ g}^{-1}$)	R^{2-D} ($\text{\AA}^{2-D}$)	$\lim_{Q \rightarrow \infty}$ ($\text{\AA}^{D-6} \text{ cm}^{-1}$)	F (D_s)
1	3.22	0.237	1.62E-05	0.189	5.34E+05	9.32E+20	1.72
2	3.60	0.320	2.38E-06	24.620	9.10E+02	1.42E+23	1.93
3	3.67	0.326	1.41E-06	55.820	2.65E+02	3.23E+23	1.96
4	3.73	0.434	7.99E-07	93.180	9.61E+01	5.53E+23	1.98
6	3.62	0.300	1.75E-06	18.460	6.17E+02	1.60E+23	1.94
8	3.78	0.340	6.26E-07	129.110	4.12E+01	1.09E+24	1.99
9	3.87	0.246	3.44E-07	363.480	9.01E+00	3.14E+24	2.00
10	3.71	0.247	9.19E-07	43.880	1.35E+02	4.40E+23	1.97

Tabelle 8-9: Parameter der Modellierung von Neutronenstreuungsdaten für die Berechnung von fraktalen Oberflächen sowie der fraktalen Dimension.

Aus den Steigungen der Streuintensitäten lässt sich über $D_s = 6 - \alpha$ (siehe Kapitel 6) die fraktale Dimension D_s direkt bestimmen. Die berechneten Werte für D_s sind in Abbildung 8-13 in Abhängigkeit von der Reife dargestellt. Die fraktale Dimension D_s charakterisiert die Topologie der Oberfläche eines Oberflächenfraktals (HOINKIS 1997). Eine glatte Oberfläche ist durch $D_s = 2$ charakterisiert, eine fraktal rauhe Oberfläche hat eine fraktale Dimension $= 3$. Betrachtet man die Entwicklung der fraktalen Oberfläche mit der Reife, fällt ein prinzipiell exponentieller Abfall von D_s mit der Reife auf. Nicht in dieses Bild passt der Anstieg der fraktalen Dimension bei Probe 10 (VR_f 2.23 %). Den höchsten Wert für D_s (2.78) besitzt Probe 1, die die geringste Reife aufweist (VR_f 0.76 %). In diesem Bereich werden die fraktalen Oberflächen als so rau interpretiert, dass die Oberflächen die Topologie von dreidimensionalen Objekten erreichen (CODY et al. 1997).

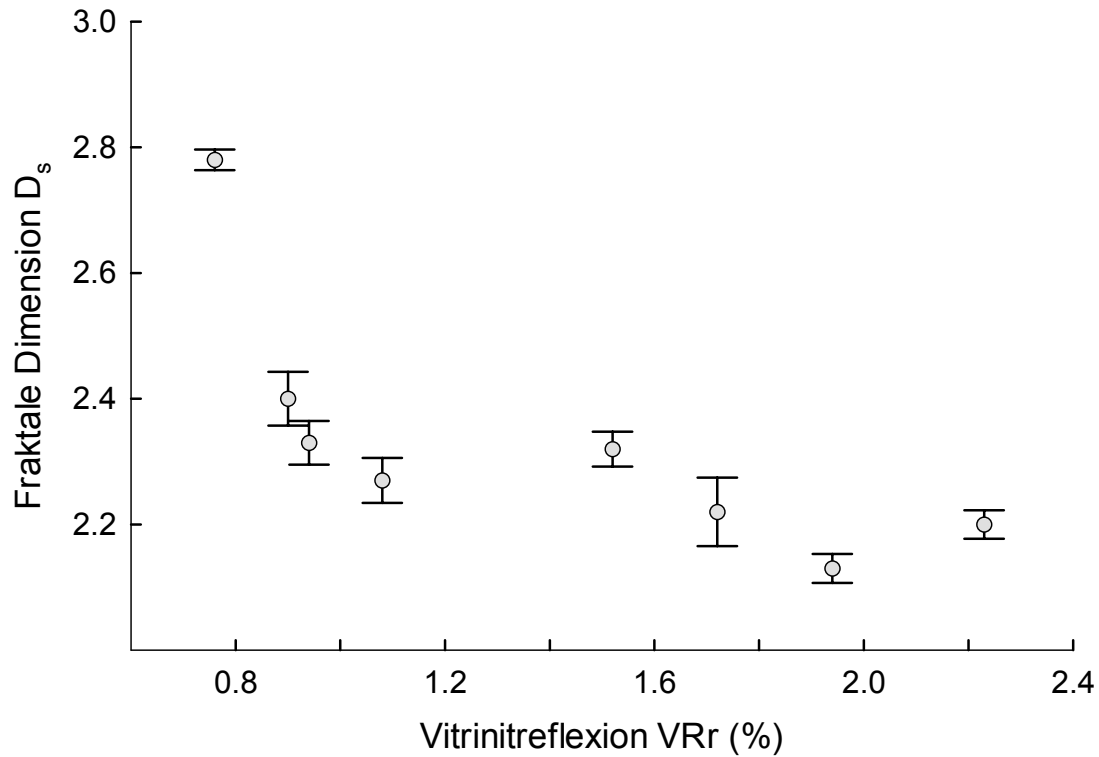


Abbildung 8-13: Darstellung der fraktalen Dimension D_s , gegen die Vitrinitreflexion VR_r . Zur Abschätzung der Genauigkeit der Bestimmung sind Fehlerbalken angegeben.

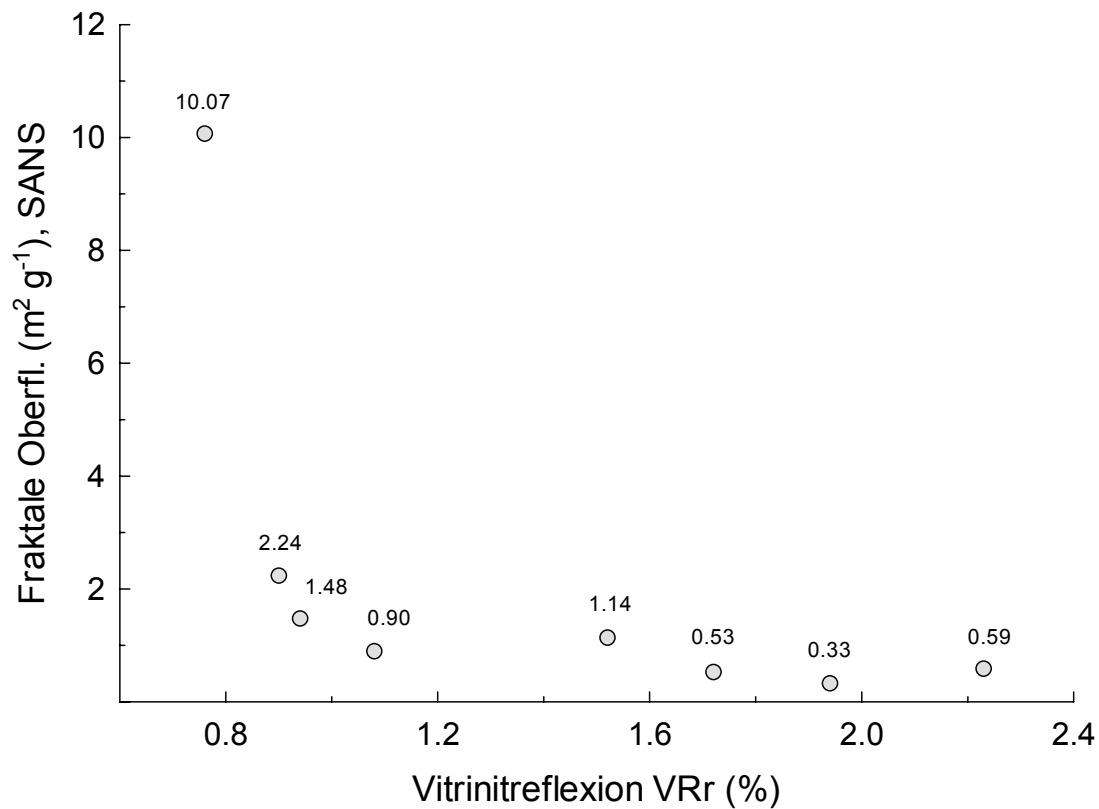


Abbildung 8-14: Fraktale Oberflächen von 8 Kohlen, aufgetragen gegen die Vitrinitreflexion VR_r . Datengrundlage sind Intensitäten über einen Q -Bereich $0.002 < Q < 0.11 \text{ \AA}^{-1}$.

Die spezifischen Oberflächen der Proben in Abhängigkeit von der fraktalen Dimension D_s wurden für 8 Proben berechnet und sind in Abbildung 8-14 zu sehen. Die Werte schwanken zwischen $10.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Probe 1 (VR_r 0.76 %) und $0.59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Probe 9 (VR_r 1.94 %). Dabei ist ein exponentieller Abfall der fraktalen Oberflächen mit der Vitritreflexion zu beobachten. Bemerkenswert ist, ähnlich der fraktalen Dimension D_s , das leichte Ansteigen der fraktalen Oberfläche für Probe 10 (VR_r 2.23 %).

8.6.2 Ergebnisse der Ermittlung von Porendurchmesserverteilungen aus Neutronenstreuungsdaten nach der Indirect Transformation Method

Mit dem Programm GNOM, das auf der Indirect Transformation Method basiert, wurden Porenradienverteilungen zwischen $10 \text{ \AA}$ und $1000 \text{ \AA}$ berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8-15 zu sehen. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit mit den Porendurchmesserverteilungen aus dem CRANSTON-INKLEY-Modell sind die Porenradien in Porendurchmesser und Nanometer umgerechnet worden.

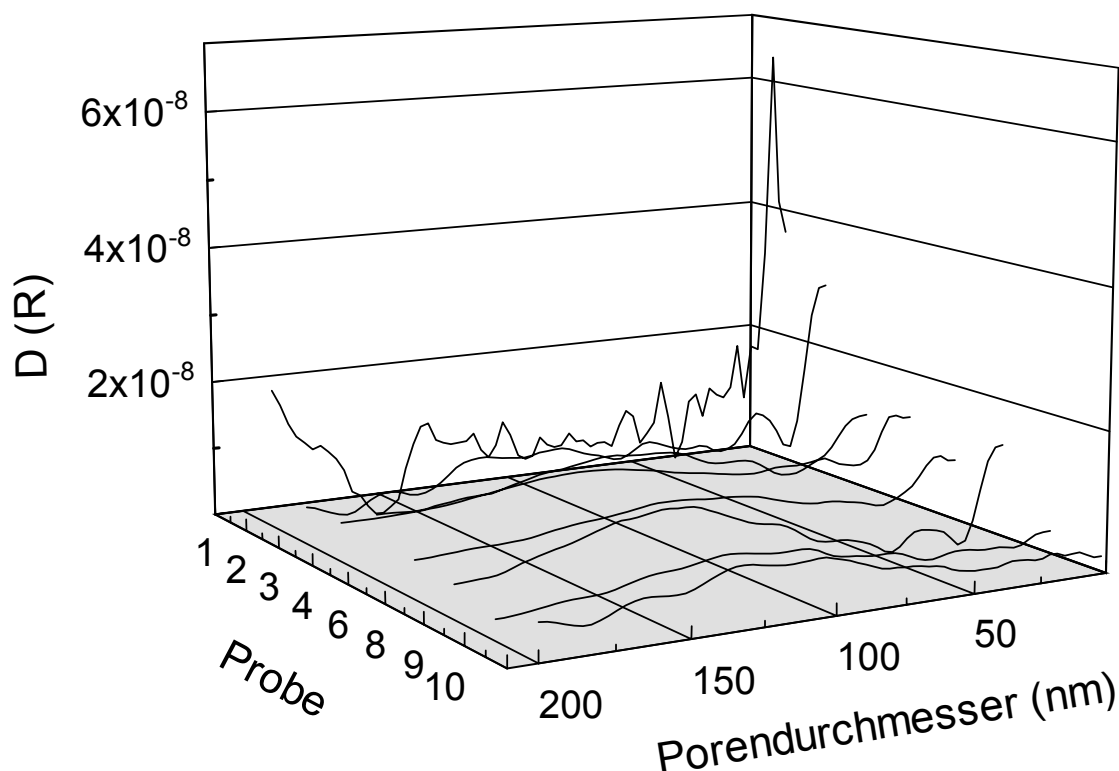


Abbildung 8-15: Porendurchmesserverteilungen von 8 Kohleproben im Bereich 2 nm bis 200 nm, berechnet nach der Indirect Transformation Method.

Die Porendurchmesserverteilungen in Abbildung 8-15 lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe wird von den beiden Proben mit der geringsten Reife gebildet (Probe 1, VR_r 0.76%; Probe 2 VR_r 0.90%). Sie sind die einzigen Proben, die ein breites Porenspektrum zeigen, wobei dies besonders für Probe 1 gilt. Auffällig sind der hohe Peak bei 7.2 nm und der nächste, deutlich kleinere, bei 22.0 nm. Weitere Peaks sind bei ca. 15 nm, 115 nm und 145 nm zu verzeichnen. Über 190 nm ist ein starkes Ansteigen der Porenvolumen zu sehen. Probe 2 zeigt ein ruhigeres Bild und besitzt im Wesentlichen zwei große Peaks bei 3-4 nm und um 33 nm. Die zweite Gruppe bilden die Proben 3 (VR_r 0.94%), 4 (VR_r 1.06%), 6 (VR_r 1.52%) und 8 (VR_r 1.72 %), die nur im Bereich zwischen 4 nm und 12 nm Peaks zeigen. Eine kleine Ausnahme bildet der Peak bei ca. 35 nm im Spektrum von Probe 8. Im Bereich zwischen 50 nm und 150 nm ist bei diesen Proben eine breite Wölbung auf niedrigem Niveau zu bemerken. Die beiden Proben mit der höchsten Reife 9 (VR_r 1.94%) und 10 (VR_r 2.23%) bilden die dritte Gruppe. Sie besitzen unter 50 nm praktisch keine Poren und erst ab 50 nm bis 150 nm zeigt sich ein breites Band, auf einem vergleichbaren Niveau wie dem der zweiten Gruppe.

8.6.3 Ergebnisse der Berechnung des Gyrationradius R_g aus Neutronenstreuungsdaten

Die mit der polynomischen Erweiterung nach GETHNER (1986) gefitteten hohen Q-Bereiche zwischen $0.002 \text{ \AA}^{-1}$ und $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ zur Ermittlung des $I(0)$ -Schnittpunktes sind im Anhang zu finden. Nach Gleichung 6-13 wurden die Gyrationradien R_g berechnet und sind in Abbildung 8-16 in Abhängigkeit von der Reife dargestellt. Die Proben 3 (VR_r 0.94 %) bis 10 (VR_r 2.23 %) haben Gyrationradien zwischen 464 Å und 477 Å und liegen damit auf einem ähnlichen Niveau. Probe 1 (VR_r 0.76%) und Probe 2 (VR_r 0.90%) liegen mit 431 Å und 448 Å erkennbar unter den Werten dieser Gruppe. Der Gyrationradius ist ein volumengewichteter Parameter, d.h., dass die Teile des Porenspektrums, die volumenmässig stark vertreten sind, den Wert des Gyrationradius in ihre Richtung beeinflussen. Im Fall der Proben 1 und 2 lassen sich die niedrigeren Werte der Gyrationradien mit einem höheren Volumen an Poren mit kleineren Durchmessern interpretieren.

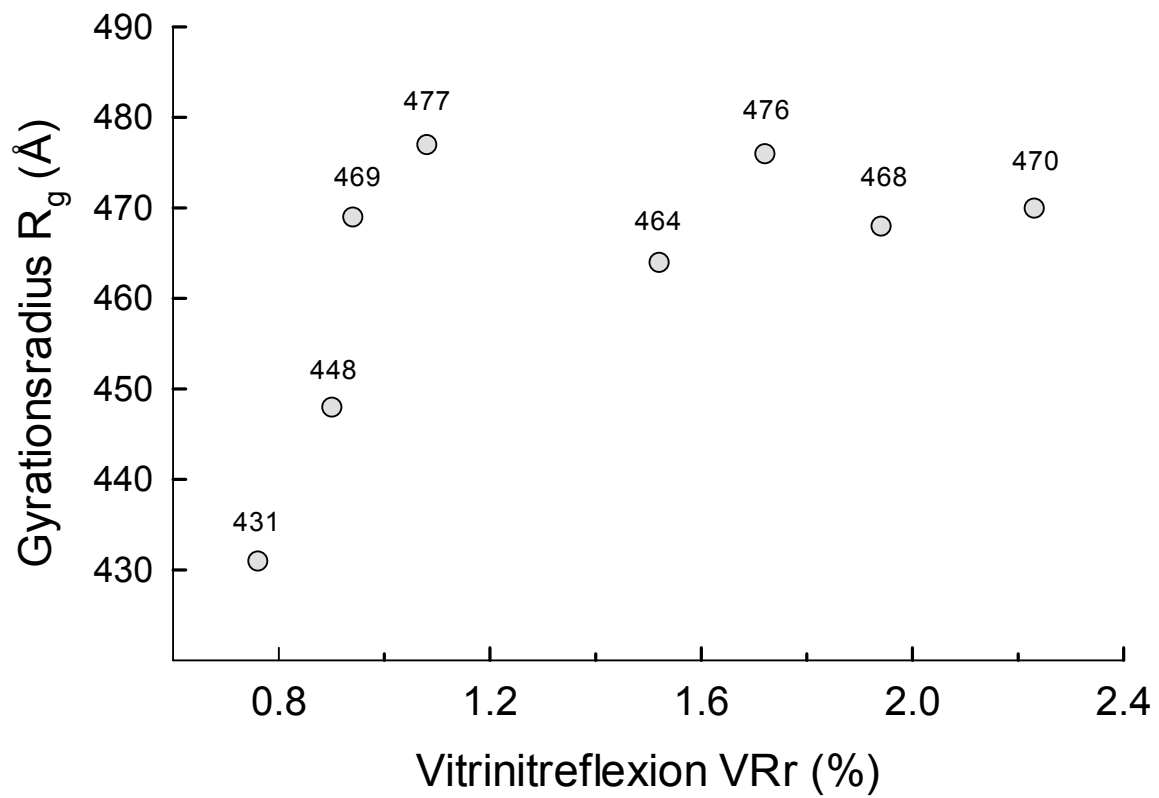


Abbildung 8-16: Verteilung der Gyrationradien von 8 Kohlen in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion.

9. Diskussion der Ergebnisse

Viele Fragestellungen hinsichtlich des Aufbaus von Kohlen sind noch nicht gelöst (und teilweise noch nicht einmal formuliert). VAN KREVELEN (1993) umschrieb diesen Sachverhalt mit den Worten: „Coal as an enigma in solid state physics“. Ein Abriß der quantitativen Veränderungen der Porenstruktur lässt sich nur im Kontext mit den chemischen und physikalischen Veränderungen gestalten, die sich im Laufe der Inkohlung vollziehen (siehe Kapitel 2.3). Die Versuche, diese Veränderungen in Modelle zusammenzufassen, sind vielfältig und abhängig von der Methodik sowie dem wissenschaftlichen Ansatz. In den Kapiteln 9.1 - 9.4 werden Ergebnisse aus den Kapiteln 7 und 8 im Kontext mit den Ergebnissen aus Kapitel 2.3 diskutiert.

9.1 Diskussion zur Mikroporosität

In Anbetracht der Dimension aromatischer Strukturen (Kristallite, BSUs) liegt deren quantitative Beschreibung im Bereich der Mikroporosität (0-20 Å). Die weithin akzeptierte Methodik zur Bestimmung der Mikroporosität ist die Aufnahme von Niedrigdruckisothermen von CO₂ bei 273 K und deren Auswertung mittels der Theorie der Mikroporenfüllung (VAN KREVELEN 1993), siehe Kapitel 5. CO₂ hat sich dabei als sehr geeignetes Adsorptiv für die Ermittlung von Strukturparametern erwiesen (MARSH 1986), das trotz des Quadropolmomentes keine oder nur geringe Wechselwirkungen mit funktionalen Sauerstoffgruppen, besonders Hydroxylgruppen aufweist (ARMARASEKERA et al. 1994). Dies lässt sich auch aus den Ergebnissen der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie ablesen. Obwohl der Gehalt an Hydroxylgruppen mit der Reife abnimmt (siehe Kapitel 7-4), steigt die Adsorption von CO₂ prinzipiell mit der Reife an (siehe Kapitel 7.6.1 und 7.6.2). Die Interpretation von CO₂-Sorptionsdaten an Kohlen und Aktivkohlen ist durch einen anderen Sachverhalt problematisch bzw. erfordert Aufmerksamkeit. Während die Sorption von CH₄ ein reiner Oberflächenadsorptionseffekt ist, findet die Sorption von CO₂ in Kohlen und Aktivkohlen zu annähernd gleichen Teilen sowohl als Ad- als auch Absorption statt (MILEWSKA-DUDA et al. 2000). Daraus folgt, dass die CO₂-Sorption sowohl die Adsorption in den Kristallitstrukturen als auch als Absorption der „Poren“ widerspiegelt, die sich zwischen den molekularen Verbindungen und Seitengruppen der Kristallite befinden. Dieser Mechanismus wird auch als Hintergrund für den „swelling“-Effekt von Kohlen bei der

Adsorption von CO_2 angeführt. Bei der Adsorption von CH_4 ist dieser Ausdehnungseffekt nur im geringen Masse anzutreffen (MILEWSKA-DUDA et al. 2000). Im unterkritischen Bereich oder im Bereich des Dampfdruckes kann man dieser wichtigen Interpretation folgen, da CO_2 hier keine oder nur schwache Lösungsmittleigenschaften hat, im überkritischen Bereich hingegen werden die Lösungsmittleigenschaften von CO_2 u.a. für die Herstellung von Aktivkohlen genutzt. Tatsächlich verändert die Aktivierung mit überkritischem CO_2 die Mikroporenstruktur von Kohlen hinsichtlich der Porendurchmesser sowie des Porenvolumens (MARTIN-MARTINEZ et al. 1994). LARSEN et al. (1985) beschreiben die Kohlestruktur prinzipiell als hauptsächlich durch Wasserstoffbindungen verbundenes Netzwerk von aromatischen Clustern. Die Zerstörung des Netzwerkes von Wasserstoffbindungen (durch Lösungsmittel) verändert die Struktur von bituminösen Kohlen. Das Lösen der Wasserstoffverbindungen verursacht eine „Entlastung“ der Struktur und bedingt eine Volumenänderung („swelling“). Ein einfacher, aber überzeugender Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahmen liegt in dem Umstand, dass Adsorptionsmessungen im Bereich des Dampfdruckes mit CO_2 im Niederdruckbereich ($< 0.12 \text{ Mpa}$, 273 K) an Kohlen reproduzierbar sind, Adsorptionsmessungen im überkritischen Bereich nicht.

Betrachtet man die Ergebnisse der Untersuchungen zur Mikroporosität (Kapitel 8.3 und 8.4) unter diesen Vorzeichen, lässt sich das lineare Anwachsen der kristallinen Phase bzw. der aromatischen Kohlenstoffstrukturen und die damit verbundene Ultramikroporosität, gemessen mittels CO_2 -Messungen an trockenen Kohlen, nur im Bereich höherer Reife erkennen (siehe Abb. 8-4). Durch die Ergebnisse der MEDEK-Mikroporenanalyse werden diese Deutungen bestätigt. Die unreifen Proben 1 – 3 (VR_r 0.76% - 0.94%) zeigen ein relativ hohes Mass an Mikroporosität, verbunden mit einem breiten Porenverteilungsspektrum (siehe Abb. 8-5). In unreifen Kohlen sind die Kristallite nicht nur kleiner, sie besitzen auch eine geringere Ordnung (HIRSCH 1954). Zusammen mit den Seitengruppen der Kristallitstrukturen und Teilen der molekularen Phase ist dadurch ein Mikroporensystem mit einer breiten Mikroporenverteilung gegeben. Darüber hinaus sind in Abbildung 8-5 zwei weitere Tendenzen für gering reife Kohlen abzulesen. Die breite Mikroporenverteilung ist bis ca. 1.4 % VR_r vorzufinden. Das Gesamtvolumen der Mikroporen sinkt jedoch bis zu einem Minimum bei ca. 1.4% VR_r (siehe auch Abb. 8-4). Die Maxima der Porenverteilungskurven wandern dabei hin zu grösseren Durchmessern. Der Durchschnittsporendurchmesser steigt entsprechend von $7.17 \text{ \AA}$ auf $7.44 \text{ \AA}$. Diese Veränderungen sind wahrscheinlich bedingt durch den Verlust funktionaler Gruppen (siehe Kapitel 9.2) in der molekularen Phase sowie durch das Abspalten der Seitengruppen der Kristallite (DIAMOND 1957). Dadurch gehen

Absorptionsplätze für CO_2 verloren, die die kleinsten Poren stellen, d.h., die Adsorptionsplätze gehen verloren, bei denen der Durchmesser der Pore durch den Moleküldurchmesser definiert wird. Darüber hinaus entstehen durch den Wegfall der Gruppen grössere Mikroporen („Liquid structure“ nach HIRSCH 1954). Beide Effekte sind für die Verschiebung der Porendurchmesser hin zu grösseren Werten verantwortlich. Mit dem Verlust der Gruppen (hauptsächlich Hydroxyl- und aliphatische Gruppen) sowie den Seitengruppen der Kristallite sind „Störfaktoren“, die der Einregelung und Bildung von Kristallitstrukturen bisher im Wege standen, entfernt worden. Dieser Wegfall von Gruppen lässt sich auch in den Ergebnissen der Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometrie ablesen (siehe Kapitel 7.4). Sowohl der Anteil an OH- und NH-Gruppen als auch der der aliphatischen CH, CH_2 und CH_3 Gruppen nimmt mit der Reife ab. Darüber hinaus lässt sich aus Abbildung 7-3 nachvollziehen, daß ab ca. 1.1% VR_r das Verhältnis der aromatischen Kohlenstoffdoppelbindungen zu den aromatischen CH-Einzelbindungen konstant ist, was auf eine „Absättigung“ (Benzolringbildung) des aromatischen Kohlenstoffs ab diesem Reflexionswert hindeutet. Daraus lässt sich entnehmen, daß die Umbildung des Kohlenstoffs weitgehend abgeschlossen ist und nun durch Polykondensation/Polymerisation sowie zunehmender Einregelung eine erhöhte Mikroporosität zu erwarten ist. Das Ansteigen der Mikroporosität lässt sich sowohl an den Porenverteilungskurven in Abbildung 8-5 als auch an der Zunahme der Mikroporenvolumen in Abbildung 8-4 feststellen. Das Schliessen grösserer Mikroporen zwischen den Kristalliten bedingt auch zunehmend schmalere Verteilungen der Porendurchmesser. Ein weiterer Punkt ist die sukzessive Verringerung des d_{002} Abstandes zwischen den einzelnen BSUs der Kristallite. Dadurch verschieben sich die Scheitelpunkte der Kurven hin zu kleineren Durchmessern. Diesen Umstand kann man auch an den Porendurchmessermittelwerten feststellen (siehe Tabelle 8-5), die von 7.44 Å (VR_r 1.4 %) kontinuierlich auf 7.06 Å (VR_r 2.23 %) sinken. In diesem hochreifen Bereich dominiert die Ultramikroporosität der Kristallite (BRATEK et al. 2002).

Dieses Modell erklärt auch die BET-Messungen mit CO_2 an trockenen Kohlen bei 275 K. Im Gegensatz zu den TVFM-Messungen (siehe Kapitel 5.3.5), die einen sehr niedrigen Relativdruckbereich nutzen (10^{-4} bis 10^{-2}), werden die BET-Messungen in einem Relativdruckbereich bis 0.3 durchgeführt. Dadurch werden nicht nur die Mikroporen mit Adsorbat gefüllt, sondern es findet auch eine Füllung von Mesoporen sowie eine Mehrschichtadsorption in Makroporen statt. Die Werte bis VR_r 1.4 % spiegeln damit einen Grossteil des Porenspektrums des makromolekularen Netzwerkes als auch der molekularen

Phase wider. Erst ab VR_r 1.4 % überwiegt die Porosität der Kristallitstrukturen, was durch kontinuierlich steigende Werte dokumentiert wird.

9.2 Diskussion zur Meso- und Makroporosität

Betrachtet man die Gesamtentwicklung der Meso- und Makroporenstruktur bituminöser Kohlen, zeigt sich deutlich, dass nur Kohlen niedriger Reife ein breites Porenspektrum besitzen. Dies lässt sich durch die N_2 - und SANS-Analysen dokumentieren. Nur die Proben $<1.0\%$ VR_r zeigen ein breites Porenspektrum (Abbildung 8-9 und 8-15). Besonders der hohe Anteil kleinerer Poren <10 nm beeinflusst den Gyrationradius (Abbildung 8-16). Der Gyrationradius ist ein volumengewichteter Parameter, so dass sich die hohe Anzahl kleinerer Poren für Proben im Bereich $<1.0\%$ VR_r in niedrigeren Werten niederschlägt. Dieser hohe Anteil kleinerer Poren ist auch der Grund für die deutlich höheren Werte der spezifischen Oberflächen (Abbildung 8-8, 8-11 und 8-14) aus der SANS- und N_2 -Analytik.

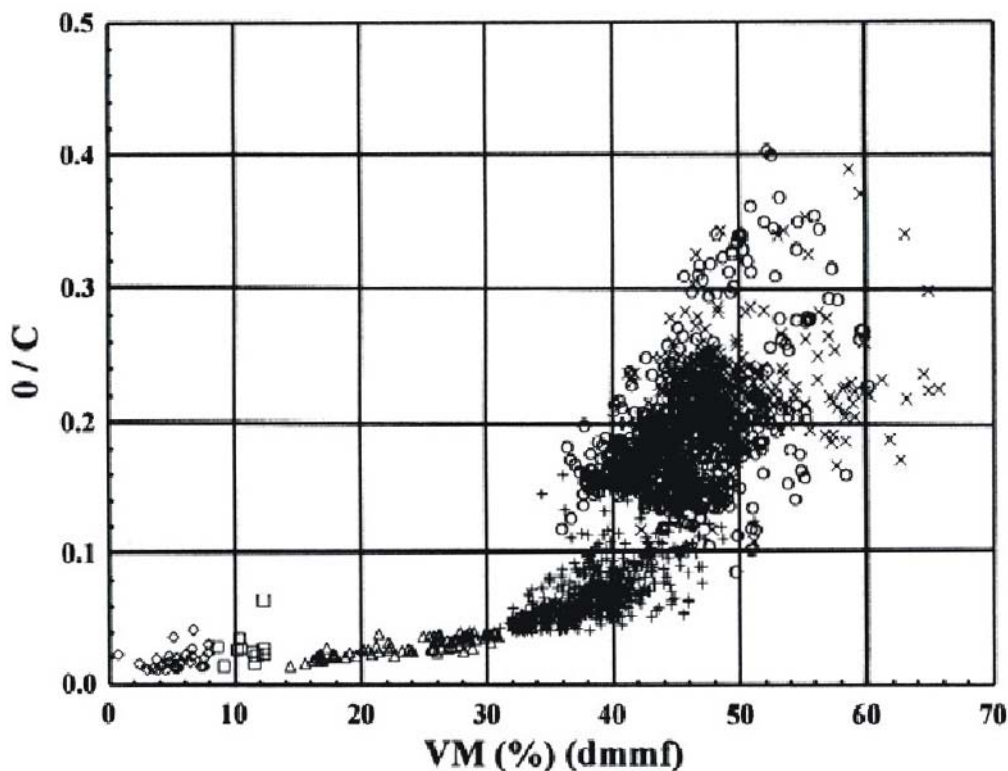


Abbildung 9-1: Darstellung des O/C-Verhältnisses von 2693 Kohlen der COALQUAL-Datenbank in Abhängigkeit vom Gehalt flüchtiger Bestandteile. (Aus: KOPP et al. 2000)

Der Grund für diese strukturellen Besonderheiten von Kohlen $< 1.0\%$ VR_r ist in dem sukzessiven Abbau/Umbau der molekularen Phase zu sehen. In diesem Zusammenhang spielt der Abbau funktionaler Sauerstoffgruppen eine wesentliche Rolle. KOPP et al. (2000) führten auf Basis der COALQUAL-Datenbank des US Geological Survey ein Modell ein, das den Verlust flüchtiger Bestandteile in Abhängigkeit vom Inkohlungsgrad vorhersagt. Abbildung 9-1 zeigt das O/C-Verhältnis von 2693 Kohlen, die für die Modellierung genutzt wurden, aufgetragen gegen die flüchtigen Bestandteile. Das Modell sagt den grössten Verlust flüchtiger Bestandteile im Bereich $\approx 0.6\% - 1.1\%$ VR_r voraus.

Wie aus Abbildung 9-1 ersichtlich, wird in diesem Reifefenster hauptsächlich Sauerstoff abgegeben. Diese Ergebnisse zeigen sich in Übereinstimmung mit Massenbilanzierungen von Elementaranalysen reiner Vitrinite, die für diesen Reifebereich ebenfalls den hauptsächlichsten Verlust von Sauerstoff vorhersagen (LITTKE 1993), ein Trend, der auch durch die Elementardaten in Tabelle 7-3 bestätigt wird. Frühere Arbeiten hinsichtlich der Analyse funktionaler Gruppen (VAN KREVELEN 1993) haben gezeigt, dass im Reifefenster $\approx <1.4\%$ VR_r hauptsächlich funktionale Sauerstoffgruppen verloren gehen. Bis 81% Kohlenstoff werden im Wesentlichen Methoxyl- und Carboxylgruppen abgespalten, während bei $>81\%$ Kohlenstoff der Gehalt an Hydroxylgruppen stark abfällt. Dieser Verlust von flüchtigen Bestandteilen, hauptsächlich funktionalen Sauerstoffgruppen, führt in diesem Reifebereich zu wesentlichen Veränderungen der Porenstruktur der molekularen Phase. Dies wird durch die Veränderungen der spezifischen Oberfläche und die Porendurchmesserverteilungen (Abbildung 8-8, 8-9, 8-11, 8-14 und 8-15) dokumentiert. Betrachtet man die Porendurchmesserverteilungen in Abbildung 8-9 und 8-15, zeigt sich, dass der Verlust der Gruppen, die sich zwischen den zufällig verteilten Kristalliten und BSUs befanden, eine zunehmende Einregelung und Parallelisierung zur Folge hat. Besonders der Porenbereich < 10 nm wird drastisch reduziert und ist bei $>1.1\%$ VR_r nur noch in geringem Masse vorhanden. Neben den bereits erörterten Auswirkungen auf den Gyrationradius (s.o.) spiegelt sich dieser Prozess auch in der Fraktalität der Proben wider (Abbildung 8-13). In dem für Oberflächenfraktale typischen Bereich $2 < D_s < 3$, ist für $D_s \rightarrow 3$ eine zunehmende "Rauhigkeit" zu erwarten, während $D_s = 2$ eine "glatte" Struktur bzw. Oberfläche kennzeichnet. Die zunehmende räumliche Ordnung bzw. Einregelung der aromatischen Strukturen innerhalb der molekularen Phase führt zu einem weitgehend exponentiellen Abfall der fraktalen Dimension. Dieser Kurvenverlauf ist mit dem der spezifischen Oberflächen (Abbildung 8-8, 8-11 und 8-14) sehr gut vergleichbar. Die oben angeführten Argumente legen den Schluss nahe, dass die entscheidende Entwicklung der Meso- und Makroporenstruktur im Reifebereich $\approx 0.7-1.1\%$

VR_r hauptsächlich mit dem Umbau der molekularen Phase durch den Verlust funktionaler Sauerstoffgruppen zu tun hat.

Der Reifebereich $\approx 1.1\text{--}1.5\%$ VR_r ist durch einen moderaten Anstieg der CI- und BET-Oberflächen (Abbildung 8-8 und 8-11) gekennzeichnet. Dieser Anstieg spiegelt sich auch in den CI-Porendurchmesserverteilungen (Abbildung 8-9) wider, die besonders im Bereich 1 - 10 nm Porendurchmesser höhere Werte besitzen. Da die SANS-Untersuchungen (mathematisch) durch einen Porendurchmesser von $\approx >3.8$ nm begrenzt sind, fehlt ein kleiner, aber stark vertretener Teil des Porenspektrums zwischen 1 und 3.8 nm, wodurch die SANS-Oberfläche im Verhältnis weniger stark ansteigt (Abbildung 8-8, 8-11 und 8-14). Auch der geringe Anstieg der fraktalen Dimension zeigt, dass die Veränderungen im Porenbereich > 3.8 nm moderat ausfallen. Leider besteht zwischen 1.1 und 1.5% VR_r eine Lücke in der SANS-Probenserie, die eine detailliertere Interpretation verhindert. Der Anstieg kleiner Mesoporen in diesem Reifebereich lässt sich mit den strukturellen Veränderungen korrelieren, die HIRSCH (1954) unter dem Begriff der „liquid structure“ zusammenfasste. Die molekulare Phase ist weitgehend verschwunden und die Kristallite und BSUs sind kaum orientiert. Weiterhin sind viele der Verbindungen sowie funktionale Gruppen zwischen den einzelnen aromatischen Einheiten verschwunden, wodurch sich grössere Poren bilden. Dadurch steigt zwar der Porenraum für N₂ leicht an, und damit die Mesoporosität, das Mikroporenvolumen befindet sich in diesem Reifebereich hingegen auf seinem Minimum (Abbildung 8-4).

Ab $\approx 1.5\%$ VR_r setzt eine Entwicklung ein, die den Umbau des makromolekularen Netzwerks betrifft. Ein erkennbarer Effekt dieses Umbaus des makromolekularen Netzwerks ist die Bildung von Mikrotexturen. Dabei formen MODs zunächst die Wände schwach definierter isometrischer Meso-/Makroporen (ROUZAUD & OBERLIN 1990), deren Ausbildung mit zunehmender Reife jedoch immer deutlicher wird. Die MODs können auch mit MODs verschiedener Ausrichtung verbunden sein (DUBER & ROUZAUD 1999). Der Ursprung dieses Prozesses lässt sich mit den bekannten Fakten nur hypothetisch erklären. Die makromolekulare Phase besteht aus einzelnen Kristalliten und BSUs, die durch Seitengruppen und kleinere Moleküle getrennt sind. Mit dem Verlust dieser Gruppen und Moleküle bietet sich den aromatischen Strukturen innerhalb der molekularen Phase die Möglichkeit zur Ausrichtung und Bildung von kleinen MODs (wenige 10nm). Dieser Prozess ist bei $\approx 1.4\%$ VR_r weitgehend abgeschlossen. Ab $\approx 1.5\%$ VR_r sind MODs als Wände der ersten Meso-/Makroporen im makromolekularen Netzwerk erkannt worden. Diese Abfolge legt die Vermutung nahe, dass der Ursprung der Entwicklung neuer Poren in der abgebauten bzw. umgebauten molekularen Phase zu suchen ist (JEAN-NÖEL ROUZAUD, mündl. Mitt.).

Betrachtet man die SANS- und N_2 -Porendurchmesserverteilungen (Abbildung 8-9 und 8-15), lässt sich kein direkter Trend ab 1.5 % VR_r erkennen. Deutlich ist jedoch, dass die Proben mit 1.52 und 1.72 % VR_r noch Mesoporen zeigen, während im hochreifen Bereich (1.94 und 2.23 % VR_r) hauptsächlich Makroporen vorzufinden sind. Die fallenden Werte für die spezifischen Oberflächen (Abbildung 8-11 und 8-14) deuten ebenfalls darauf hin, dass entweder Mesoporen geschlossen werden oder sich zu Makroporen vereinigen. Beide Möglichkeiten würden die entsprechende Verringerung der spezifischen Oberfläche zur Folge haben. Die Mikrostrukturen sind nur im anthrazitischen Bereich genau dokumentiert. Zunächst isometrisch geformt, werden diese Poren durch lithostatischen Druck und/oder Tektonik im anthrazitischen Stadium abgeflacht (DUBER et al. 2000). Dieser Zustand ist in den Abbildungen 9-2a bis 9-2d dargestellt.

Abbildung 9-2a (rechts): Skizze der Meso- und Makroporenstruktur eines Anthrazites (ROUZAUD & OBERLIN 1990).

Abbildung 9-2b (unten): TEM-Aufnahme von Meso- und Makroporen eines Anthrazites (OH et al. 1991).

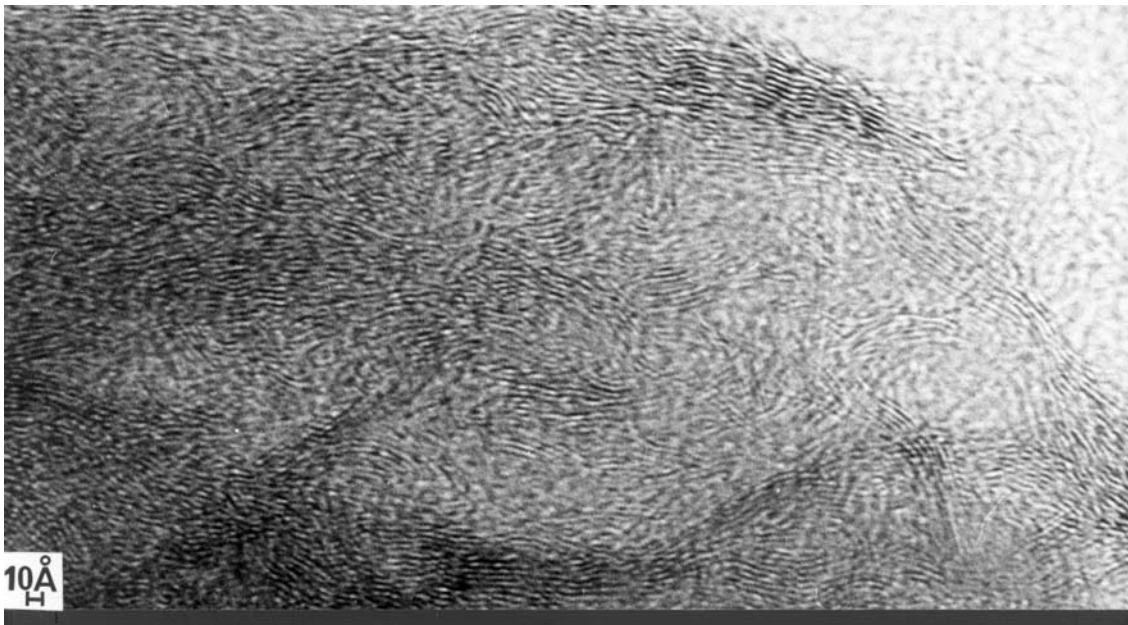
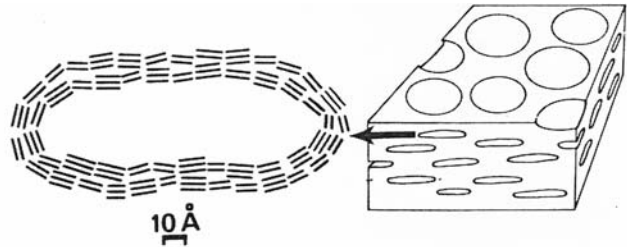


Abbildung 9-2a skizziert die prinzipielle Struktur von Anthraziten mit abgeflachten Makroporen innerhalb des makromolekularen Netzwerks. Abbildung 9-2b zeigt eine TEM-Aufnahme dieser Strukturen. Deutlich sind die parallel orientierten Kristallite und BSUs (MODs) an den Rändern der abgeflachten Poren zu erkennen. In Abbildung 9-2c/d ist die

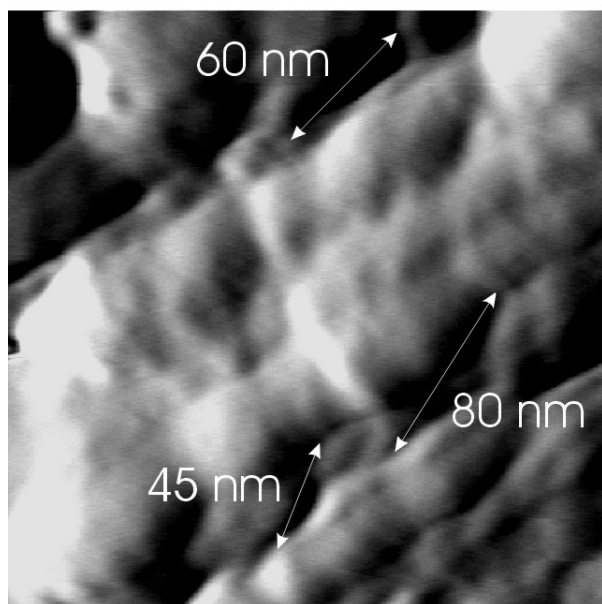
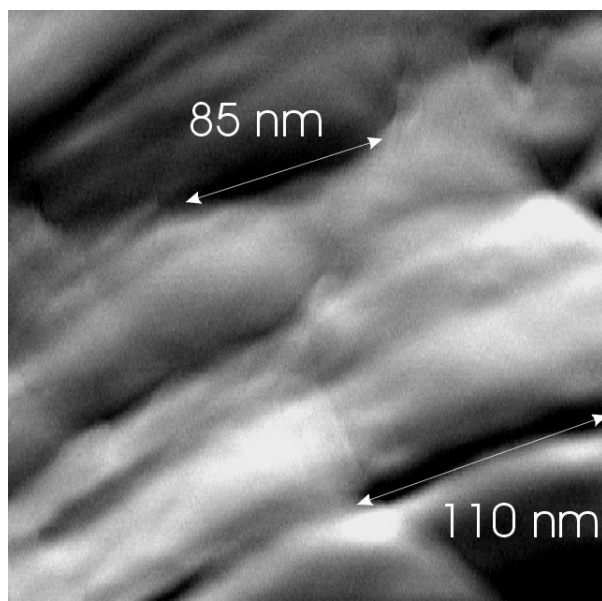


Abbildung 9-2c und 9-2d: Aufnahmen der Oberfläche eines Anthrazits (Probe 10, 2.23 % VR_r). Die Aufnahmen wurden mittels eines Atomic Force Microscopes der Firma BESOCKE DELTA PHI erstellt.

„Oberfläche“ eines Anthrazits (Probe 10, 2.23 % VR_r) zu sehen. Die Aufnahmen wurden mit einem Atomic Force Microscope (AFM) erstellt. Die abgeflachten Poren zwischen den Bänken der makromolekularen Matrix mit Durchmessern zwischen 45 und 110 nm liegen in der Dimension grosser Mesoporen bzw. Makroporen. Diese Porendurchmesser korrespondieren sehr gut mit den Ergebnissen der Porendurchmesserverteilungen für Probe 10 aus der Indirect Transformation Method (siehe Kapitel 8.6.2). Die Kurve zeigt unter 50 nm kaum Poren, wohingegen zwischen 50 und 150 nm ein, wenn auch auf niedrigem Niveau, erkennbares Spektrum vorliegt. Auch die CRANSTON-INKLEY-Porenverteilungen für Probe 10 zeigen für den Bereich zwischen 2 und 25 nm kaum Poren. Bemerkenswert an dieser Kurve ist das steile Ansteigen der Werte an der Auflösungsgrenze bei 1-2 nm. Dieser Anstieg könnte auf die Entstehung grösserer Mikroporen hindeuten, die im Zuge der Formierung der Mikrotexturen entstanden sind.

9.3 Einfluß der Feuchte

Deutliche Erkenntnisse zur Mikroporenverteilung und deren Abhängigkeit vom Umbau der Kohlestruktur liefern die Analysen von Adsorptionsmessungen an feuchten Proben (Kapitel 8.1.2 und 8.5). Zunächst soll aber auf eine in diesem Kontext wichtige Frage eingegangen werden: Welche Parameter kontrollieren die Adsorption von Wasser in Kohlen bzw. welchen Teil des Porenspektrums belegt Wasser? NISHINO (2001) beschreibt die Adsorption von Wasser und Kohlendioxid als einen ausschliesslich durch den Gehalt an funktionalen Sauerstoffgruppen, hauptsächlich Carboxylgruppen, gesteuerten Prozess. Hydroxylgruppen spielen eine untergeordnete Rolle. Die Messungen bei verschiedenen Partialdrücken und 20 Kohlen verschiedener Reife zeigten erstaunlicherweise keine Unterschiede bei den berechneten spezifischen Oberflächen, unabhängig vom Adsorbent. Die Adsorption von Wasser und Kohlendioxid nahm in den Experimenten zu, wenn eine Grenze von 6 Gew.-% Sauerstoff in der Kohlematrix überschritten wurde. Eine weitere, aktuelle Arbeit beschäftigt sich mit dem Thema Adsorptions-/Desorptionskinetik von Wasser an Steinkohlen (McCUTCHEON et al. 2001). In einer Probenserie von 9 Steinkohlen wurden u.a. Flussraten der Wasseraufnahme bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die Kohlen (7 Proben) zwischen 81.1% C und 88.3% C ähnliche Flussraten aufwiesen. Nur die beiden Semi-Anthrazite mit 89.1% C und 89.9% C (alle Werte daf) zeigten einen signifikant niedrigeren Wert. Es wurde angenommen, dass Unterschiede in der Kohlestruktur dafür verantwortlich sind. Bei niedrigen Relativdrücken (<0.2) wird die Flussrate durch funktionale Sauerstoffgruppen beeinflusst. Unglücklicherweise sind die Angaben zum Rang der Kohlen etwas verwirrend. So passen die Kohlenstoffangaben für die oben erwähnten Semi-Anthrazite nicht zu den Gehalten an flüchtigen Bestandteilen (daf) von 16.9 und 20.3 Gew.-% die für diesen Reifebereiche zu hoch liegen. Dessen ungeachtet wird die Behauptung, dass funktionale Sauerstoffgruppen nur im Bereich geringer Belegung bzw. niedriger Relativdrücke die Adsorption von Wasser bestimmt, wird durch SALAME & BANDOSZ (1998) gestützt. In einer Untersuchung an Aktivkohlen wurde gezeigt, dass Wasser-Wasser-Wechselbeziehungen und Clusterbildung eine wichtige Rolle spielen. Noch differenzierter gehen ALCANIZ-MONGE et al. (2002) auf die Adsorption von Wasser in mikroporösen Kohlenstoffen (hier: Aktivkohlen) ein. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption hauptsächlich durch physikalische Adsorption gesteuert wird und nur untergeordnet durch Wechselwirkungen mit funktionalen Gruppen. Der hauptsächliche Mechanismus ist der einer durch Lennard-Jones Wechselwirkungen bedingten physikalischen Adsorption. Ähnlich der Adsorption von N_2 und CO_2 werden die kleinsten

Poren zuerst gefüllt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die mit $N_2/77K$ und H_2O gemessenen Porenvolumina sehr gut vergleichbar sind. Diese Feststellung lässt sich durch einen Blick auf Abbildung 9-3 bestätigen.

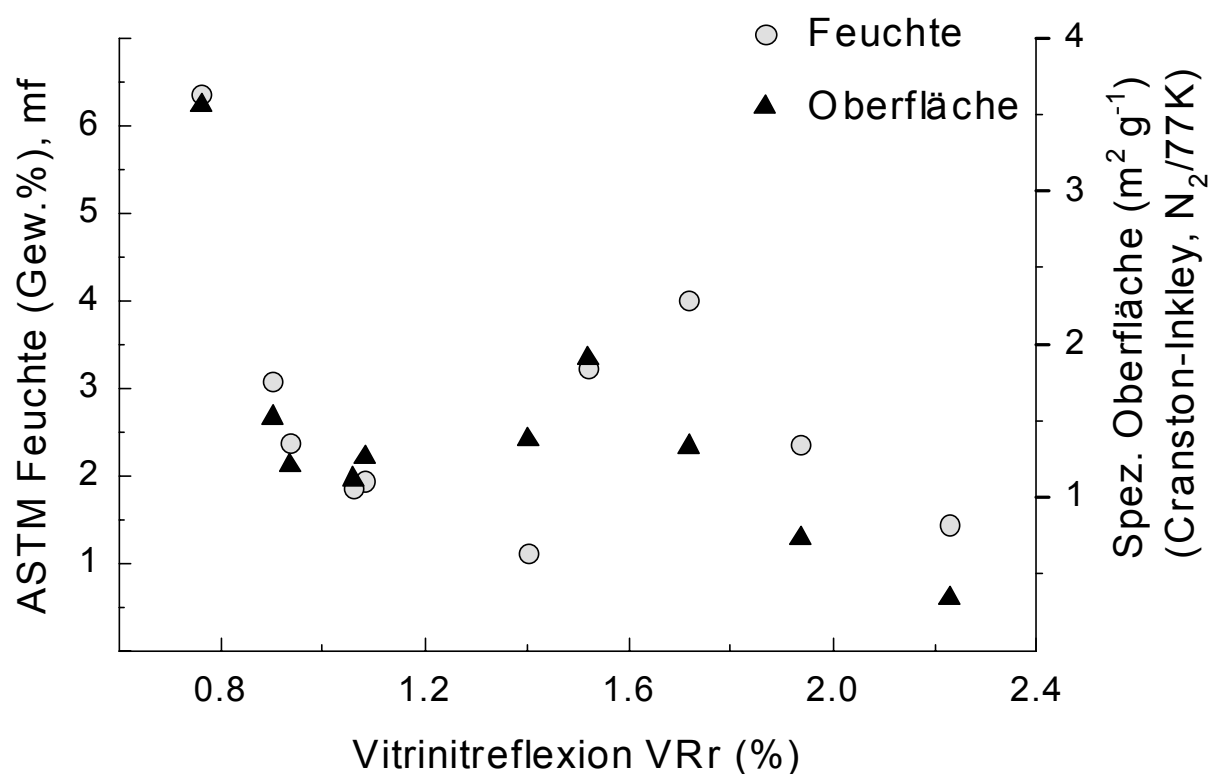


Abbildung 9-3: Gleichgewichtsfeuchten (ASTM-Norm) und spezifische Oberflächen (CRANSTON-INKLEY Methodik, $N_2/77K$ -Adsorptionsisothermen) für Kohlen verschiedenener Reife.

Die dargestellten Kurven zeigen die Werte für die spezifischen Oberflächen und die Gleichgewichtsfeuchten nach ASTM-Norm. Ein Vergleich der Kurven zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf, was darauf hinweist, dass N_2 und H_2O wahrscheinlich dasselbe Spektrum der Porenstruktur belegen und damit die Hypothese von ALCANIZ-MONGE et al. (2002) gestützt wird. Belegen N_2 und H_2O dasselbe Spektrum der Porenstruktur, ist dies wiederum ein Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme, dass der Füllungsprozess im Wesentlichen durch physikalische Adsorption geprägt ist, da der Einfluss funktionaler Gruppen bei einem inerten Molekül wie N_2 keine signifikante Rolle spielt. In Übereinstimmung mit den Arbeiten von ILYAMA et al. (1997) und KANEKO et al. (1998) wurde die Struktur von Wasser in Mikroporen durch ALCANIZ-MONGE et al. (2002) als fest-ähnlich (KANEKO: eis-ähnlich)

beschrieben. Auch in dieser Arbeit wurde unterstrichen (siehe auch z.B. MARSH 1986), dass CO_2 bei 273 K die kleinsten Mikroporen erreicht, die N_2 bei 77 K durch diffusionsbedingte Limitierungen nicht erreicht. Wie lässt sich mit diesem Hintergrund der Porenraum, den Wasser innerhalb der Kohlestruktur erreicht, skizzieren? Aus der Untersuchung von ALCANIZ-MONGE et al. (2002) ergibt sich, dass durch die Messungen mit N_2 bei 77 K nahezu der gesamte Porenbereich wiedergegeben werden kann. Die Ausnahme bilden die kleinsten Mikroporen, der Zwischenraum der Kristallitstrukturen. Daraus folgt, dass Wasser bis in den Subnanometerbereich der Porenstruktur eindringen kann. ILYAMA et al. (1997) haben die Struktur von Wassermolekülsammlungen in Poren $> 7.5 \text{ \AA}$ untersucht und aus den Röntgendiffraktionsmessungen (s.o.) weiss man, dass der d_{002} -Abstand der Kristallite $< 4 \text{ \AA}$ beträgt. Zwischen diesen beiden Werten liegt demnach als Näherungswert der Porendurchmesser, der als Untergrenze der Belegung gelten darf.

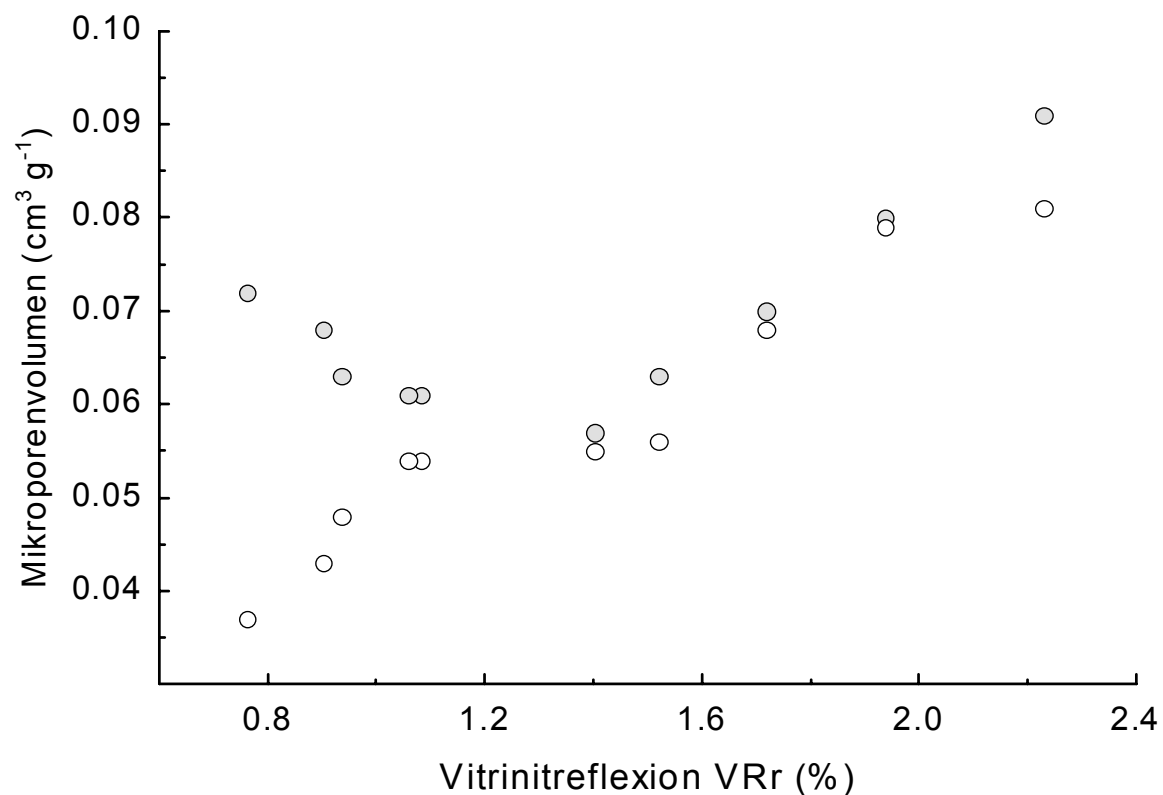


Abbildung 9-4: Vergleich der DUBININ-RADUSHKEVICH-Mikroporositätskurven für trockene (graue Kreise) und feuchte (offene Kreise) Proben. Gemessen mit CO_2 -Niedrigdruckisothermen bei 273 K (trocken) und 275 K (feucht).

Der Grund dafür, dass die sehr kleinen Wassermoleküle ($2.8 \text{ \AA}$) nicht in die Zwischenräume der Kristallite eindringen können, kann in der ausgeprägten Neigung von Wassermolekülen

zur Bildung von Molekülclustern vor dem Eindringen in ultramikroporöse Bereiche liegen (ILYAMA et al. 1997). Hier spielt die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen die zentrale Rolle. Den Sachverhalt, dass die Wassermoleküle nicht die ultramikroporösen Bereiche der aromatischen Strukturen erreichen, erkennt man durch die Analyse von Abbildung 8-4 und 8-6. Betrachtet man beide Kurven in einem Diagramm (Abbildung 9-4), zeigt sich der Einfluss der Feuchte deutlich. Die Kurve für trockene Proben zeigt ein Minimum an Mikroporosität bei ca. 1.4 % VR_r. Im Bereich unreifer Proben ist die Mikroporosität höher als bei feuchten Proben. Ab 1.4 % VR_r liegen die gemessenen Werte deutlich näher zusammen. Die Kurve für trockene Proben spiegelt das Porenspektrum bis $\approx 20 \text{ \AA}$ wider, während die Kurve für feuchte Proben das Porenvolumen der Kristallit-/ BSU-Strukturen wiedergibt, da hier der restliche Porenraum durch Wassermoleküle belegt ist. CO₂-Niedrigdruckadsorptionsmessungen an trockenen Proben reflektieren die tatsächliche Mikroporosität der entsprechenden Probe, wenn man den Begriff der Mikroporen als Grössenklasse (0-20 $\text{\AA}$) versteht. Die CO₂-Niedrigdruckadsorptionsmessungen an feuchten Proben beschreiben das Anwachsen der aromatischen Kristallit- und BSU-Strukturen.

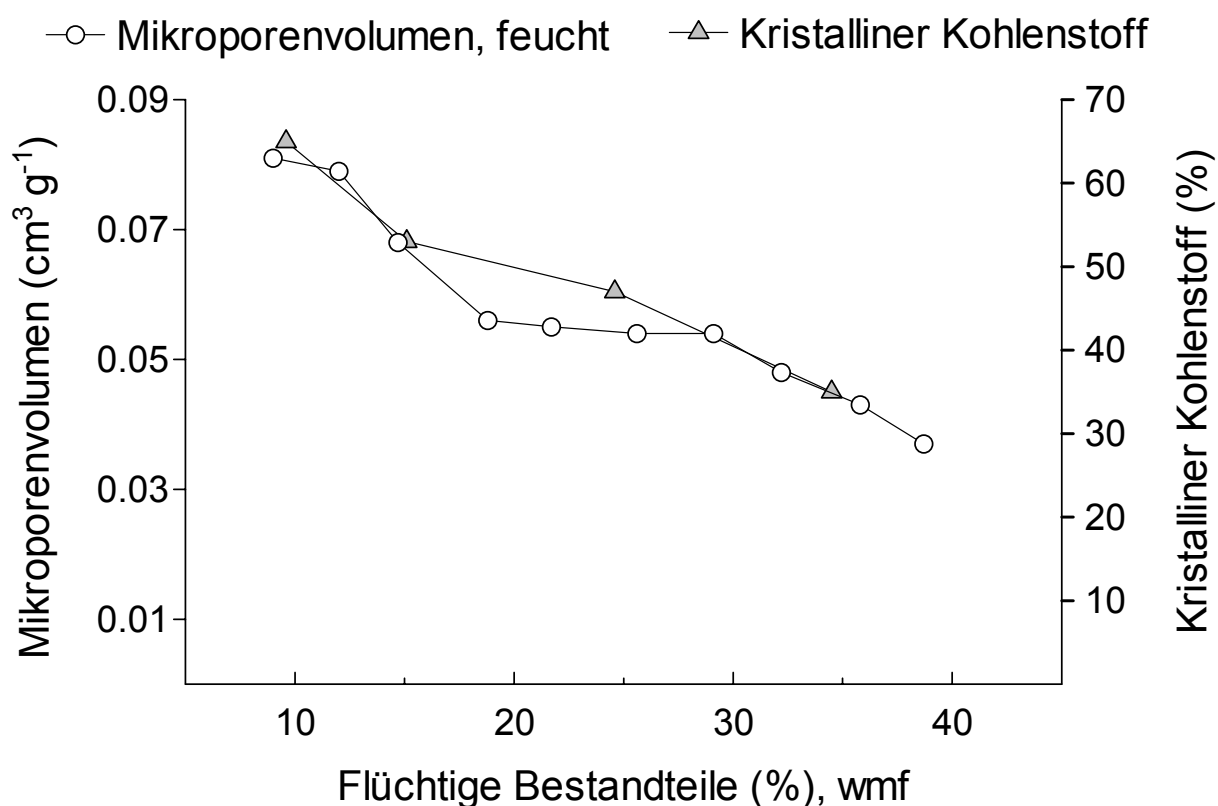


Abbildung 9-5: Darstellung der Zunahme an aromatisch gebundenem Kohlenstoff (Kristalliner Kohlenstoff, gemessen mittels Röntgendiffraktion) (LU et al. 2001) und des Mikroporenvolumens feuchter Proben, bei zunehmender Inkohlung.

Dies wird deutlich, wenn man die Mikroporositätskurve für feuchte Proben (Abbildung 8-6) mit Daten von LU et al. (2001) hinsichtlich der Zunahme von aromatisch gebundenem Kohlenstoff korreliert (siehe Abbildung 9-5). Als Reifeparameter ist hier der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen gewählt worden, da in der Arbeit von LU et al. keine Angaben zur Vitritreflexion gemacht wurden. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (wmf) in Steinkohlen bietet zur Beschreibung eines Reifetrends eine hinreichende Genauigkeit als Reifeparameter (siehe Anhang). Beide Kurven zeigen ein lineares Ansteigen mit zunehmender Reife. Daraus lässt sich folgern, dass die Zunahme an aromatisch gebundenem Kohlenstoff direkt mit dem Teil des Porenspektrums korrelierbar ist, der *nicht* für Feuchte zugänglich ist, den Kristallit-/BSU-Strukturen. Ein Vergleich der Porendurchmesserwerte (PDM) der MEDEK-Analyse an trockenen und feuchten Proben (Kapitel 8) in einem Diagramm (Abbildung 9-6) gibt die oben beschriebenen Veränderungen der Kristallit-/BSU-Strukturen ebenfalls wieder.

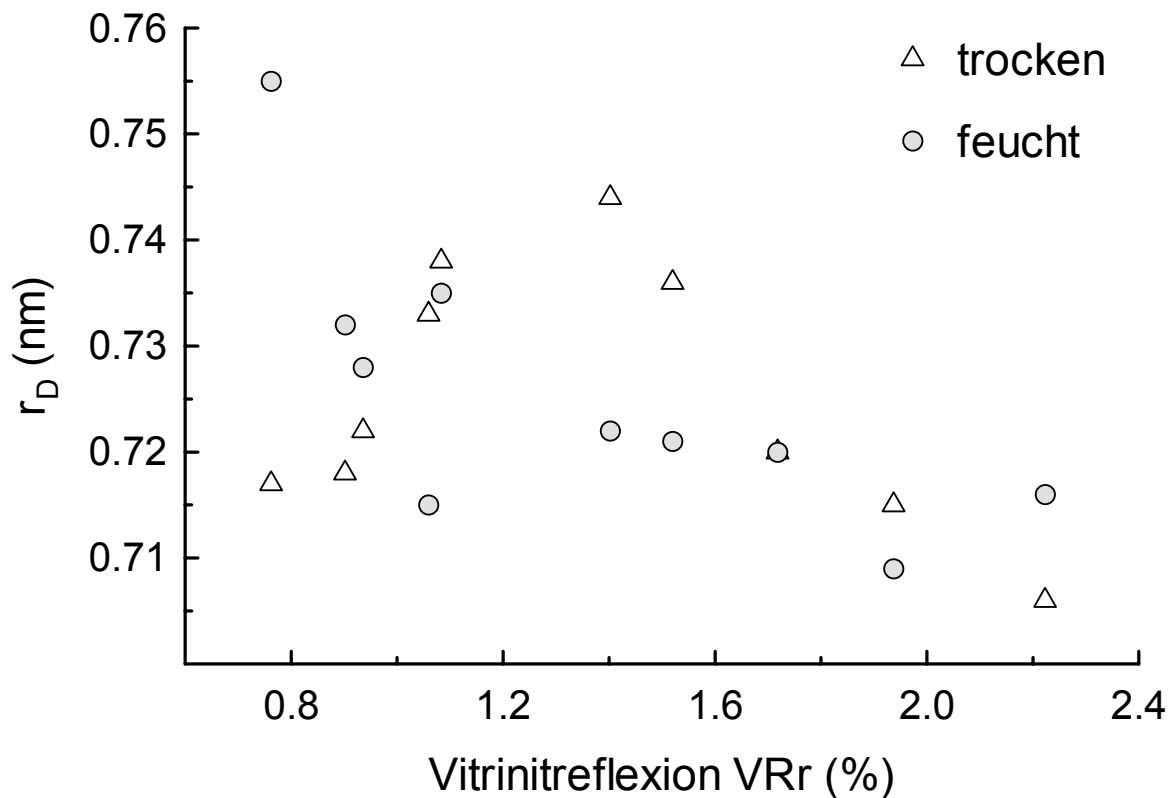


Abbildung 9-6: Porendurchmesserwerte r_D von trockenen und feuchten Proben in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion VR_r . Grundlage der Daten ist die MEDEK-Analyse (siehe Kapitel 8).

Die PDM für trockene Proben liegen im Bereich unreifer Kohlen bei niedrigen Werten, steigen im mittleren Reifebereich auf ein Maximum, um kontinuierlich auf ein Minimum im anthrazitischen Bereich abzufallen. Die Kurve für feuchte Proben zeigt ein mehr oder weniger konstantes Abfallen mit der Reife. Dieses Verhalten lässt sich auch in Abbildung 8-7 an den Mikroporendurchmesserverteilungskurven für feuchte Proben nachvollziehen. Die Verteilungen zeigen mit zunehmender Reife nicht nur höhere Maximalwerte, die Verteilung wird auch schmaler und die Scheitelpunkte wandern hin zu kleineren Porendurchmessern.

Das Abfallen der PDM-Kurve für feuchte Proben reflektiert im Wesentlichen die Verringerung der Abstände innerhalb der Kristallit-/BSU-Strukturen mit zunehmender Reife (siehe Kapitel 9.1). Mit der Belegung des Porenraumes ausserhalb der Kristallit-/BSU-Strukturen durch Wassermoleküle geben die PDMs für feuchte Proben hauptsächlich den Porenraum zwischen den BSUs (d_{002} -spacing) wieder, der mit zunehmender Reife abnimmt (siehe Kapitel 9.1). Dies ist hauptsächlich deshalb der Fall, weil bei einer turbostratischen Ordnung, die mehr oder weniger bis in den semi-anthrazitischen Bereich vorherrscht (ROUZAUD, persönliche Mitteilung), nicht nur die d_{002} -spacings den Porenraum stellen, sondern im untergeordneten Maße auch Poren zwischen den Kristallitblöcken oder BSUs. Durch den sukzessiven Verlust von aliphatischen Ketten ab VR_r 1.4% innerhalb des makromolekularen Netzwerks und durch die damit einhergehende zunehmende Einregelung (ROUZAUD & OBERLIN 1990) werden die Porendurchmesser zunehmend kleiner. Bei den PDM-Werten trockener Proben sind mehrere Faktoren entscheidend. Im Bereich unreifer Proben werden die grösseren d_{002} -spacings der Kristallite und grössere Mikroporen, durch die Absorption von CO_2 -Molekülen in den Seitengruppen des makromolekularen Netzwerks und der molekularen Phase (siehe Kapitel 9.2) überkompensiert, so dass zunächst kleine PDM vorherrschen. Diese Absorptionsplätze, deren Grösse durch den Moleküldurchmesser definiert werden, gehen mit dem Verlust funktionaler Seitengruppen ebenfalls verloren, so dass die PDM-Werte ansteigen. Das Maximum der Kurve überdeckt sich mit dem Verschwinden der molekularen Phase (1.2 – 1.4% VR_r) und dokumentiert den weitgehenden Verlust funktionaler Gruppen. In diesem Bereich liegt die Kurve der trockenen Proben oberhalb der feuchten Proben, da hier die grösseren Mikroporen den PDM zu grösseren Werten hin verschieben. Dieses Maximum deckt sich ebenfalls mit dem Ansteigen der Mesoporen im Bereich $\approx 1.5\%$ VR_r (siehe Kapitel 9-3). Mit zunehmender Reife reduziert sich der Porenraum auf die Kristallit-/BSU-Strukturen, wie schon in Abbildung 9-4 ersichtlich.

Eine direkte Möglichkeit, das durch Wasser belegte Mikroporenspektrum der Kohlestruktur zu analysieren, ist in Abbildung 9-7 dargestellt. In diesem Diagramm wurden die

Differenzkurven von Mikroporenverteilungskurven trockener (Abbildung 8-5) und feuchter Proben (Abbildung 8-7) subtrahiert, d.h., es wurde von dem maximal mit CO₂ erreichbaren Mikroporenraum (Untergrenze = Moleküldurchmesser bis Obergrenze = 20 Å) der Mikroporenraum subtrahiert, der bei der Anwesenheit von Wasser mit CO₂ noch erreichbar ist. Die Differenzkurve ist der mit Wasser belegte Mikroporenraum.

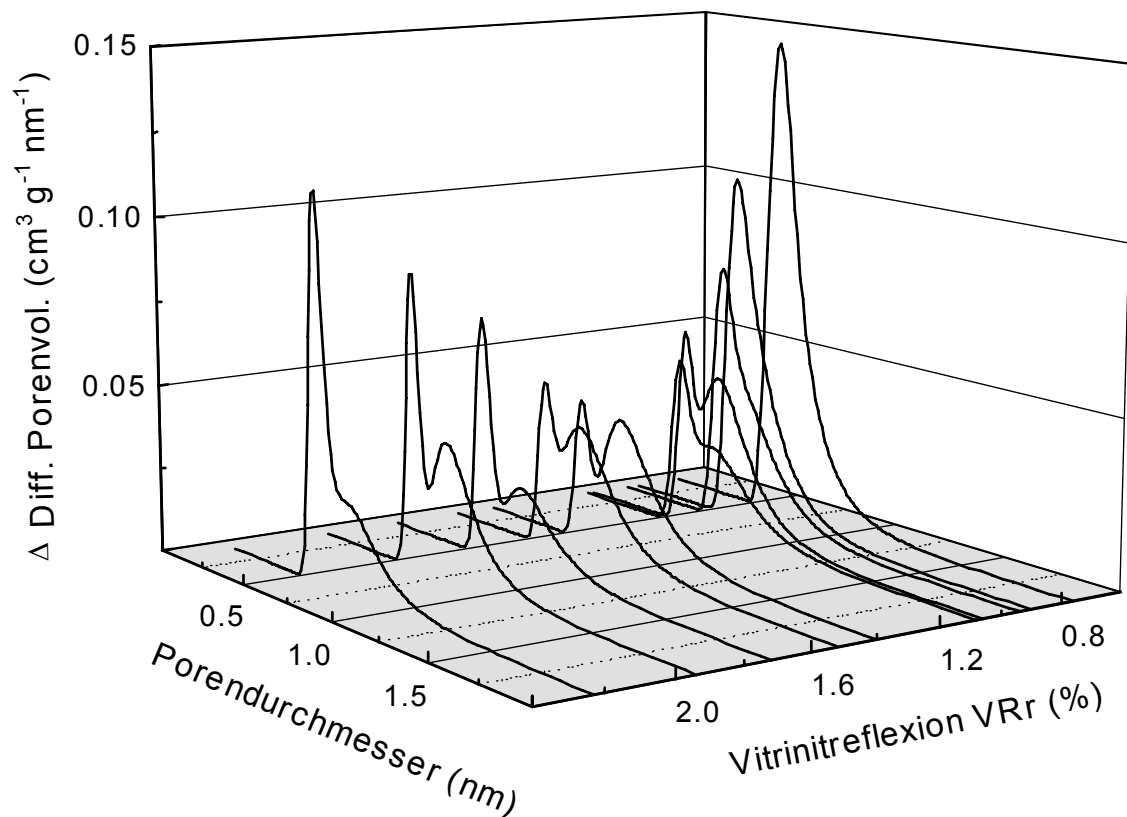


Abbildung 9-7: Differenzkurven der Mikroporenverteilungskurven von trockenen und feuchten Kohleproben in Abhängigkeit von der Reife VR_r.

Die Analyse der Verteilungskurven zeigt, dass Wasser in unreifen Kohlen ein breites Mikroporenspektrum belegt. Mit zunehmendem Verlust der molekularen Phase, der aliphatischen Seitenketten und funktionalen Gruppen sinkt das für Wasser zugängliche Porenspektrum und erreicht sein Minimum im Bereich VR_r 1.2 – 1.5% Vitrinitreflexion. In diesem Reifefenster liegt ebenfalls das Mikroporenminimum (siehe Kapitel 9.2). Dieser Zusammenhang legt die Interpretation nahe, dass die Entwicklung der Mikroporosität und der Feuchte in einer direkten Wechselwirkung stehen. Ab 1.5% VR_r steigt der für Wasser zugängliche Teil des Porenspektrums kontinuierlich an. Da die Mikroporenvolumina generell mit der Reife ansteigen (Abbildung 9-4), ist dieser Trend zu erwarten. Bemerkenswert

hingegen ist, dass die Maxima der Kurven mit zunehmender Reife zu geringeren Durchmesser tendieren. Der Anstieg der Wasserhaltekapazität bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur für hochreife Kohlen (Analysenfeuchte) wird auch durch die Arbeit von BRATEK et al. (2002) bestätigt, der eine Reihe von Kohlen im anthrazitischen bis meta-anthrazitischen Reifebereich untersuchte. Die Proben zeigten eine abfallende Tendenz (0.6% auf 0.2% Analysenfeuchte) zwischen 14% und 9% flüchtiger Bestandteile (daf). Ab 9% bis 2% flüchtiger Bestandteile (daf) steigt die Analysenfeuchte stark von 0.2% auf 3.7% an. Eine Erklärung für diese Zunahme an „kleinen“ Mikroporen, die für Wasser erreichbar sind, kann in der Umwandlung der Kohlestruktur im Reifebereich $> 1.5\% \text{ VR}_r$ liegen. Im Bereich $\approx > 1.5\% \text{ VR}_r$ tauchen zunehmend lokale Zonen parallel ausgerichteter Kristallite und BSUs auf, die MODs innerhalb des makromolekularen Netzwerks bilden. Die MODs bilden mit zunehmendem anisotropen Stress Mikrostrukturen verschiedener Gestalt, die abhängig von Stressfeld und Temperatur sind (BLANCHE et al. 1995), siehe Kapitel 9.3. Die Zunahme und Formierung von MODs $> 1.5\% \text{ VR}_r$ ist der Grund für den linearen Anstieg der Mikroporosität. Die parallele Entwicklung zwischen Mikroporosität/MOD-Formierung und der Zunahme an „kleinen“ Mikroporen, die für Wasser zugänglich sind, legt einen Zusammenhang nahe. Leider gibt es keine Daten, die die Struktur oder „Geometrie“ dieser Zonen genauer beschreiben.

9.4 Einfluss von Feuchte und Porenstruktur auf die Adsorption von überkritischem CH_4

Bei der Flözgas- oder CBM-Exploration ist die Frage nach dem möglichen Gasinhalt der Lagerstätte natürlich eine entscheidende. Daraus resultiert die Notwendigkeit, Lagerstätten im Labor unter „in situ“-Bedingungen zu simulieren. Es ist davon auszugehen, dass CH_4 die dominierende Komponente in der Zusammensetzung von Flözgas ist mit einem Anteil >90 Vol.-%. Dafür spricht einerseits die Analyse der Flözgasproben aus dem Saarkarbon (siehe Kapitel 7-6) als auch publizierte Ergebnisse (PRATT et al. 1999). Flözgaszusammensetzungen mit einem CO_2 -Anteil >20 Vol.-% sind bekannt, aber relativ selten. Die Lagerstättenbedingungen werden durch die Parameter Druck, Temperatur, Porenstruktur, Feuchte sowie den kritischen Parametern des Gases kontrolliert.

Mit den Informationen der bisherigen Kapitel lässt sich nun die Adsorption von überkritischem CH_4 in Wechselwirkung mit Feuchte und der Porenstruktur von Kohlen konkreter beschreiben.

Während der Inkohlung werden grosse Mengen Wasser gebildet (KOPP et al. 2000), das durch physikalische Adsorption innerhalb der Porenstruktur gebunden ist (siehe Kapitel 9.4). Da sich sowohl innerhalb als auch ausserhalb der Flöze Wasser befindet, besteht kein Grund für eine konzentrationsabhängige Diffusion und es ist davon auszugehen, dass die in situ Bedingungen einer Wassersättigung der Flöze entsprechen. Diese Folgerung wird durch die Erfahrung der Bergbaubetriebe bestätigt (HÜCKEL 1967). Durch die Sättigung mit Wasser ist der zur Verfügung stehende Porenraum auf die Kristallit-/BSU-Strukturen reduziert (siehe Kapitel 9-3). Der durchschnittliche d_{002} -Abstand von $<4 \text{ \AA}$ (siehe Kapitel 9-1) dieser Strukturen bedingt bei einem effektiven Durchmesser des CH_4 -Moleküls von $\approx 3.4 \text{ \AA}$ eine monomolekulare Belegung.

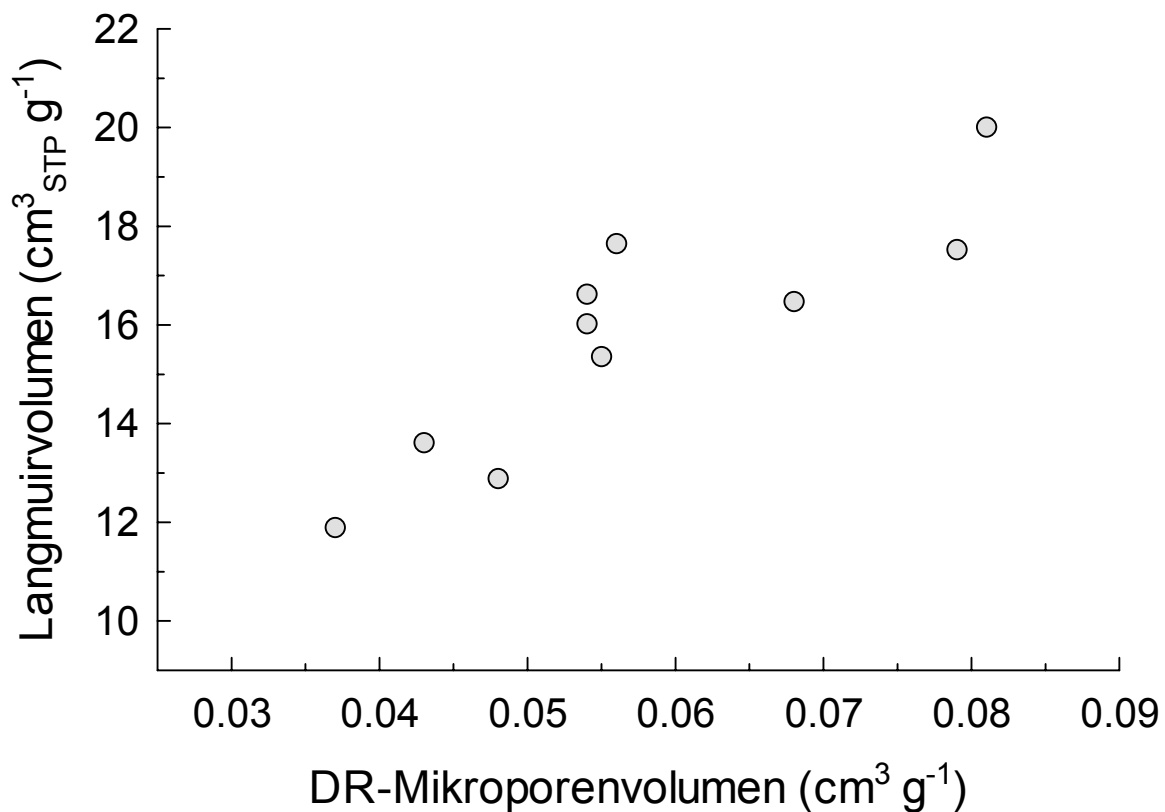


Abbildung 9-8: LANGMUIR-Volumen (siehe Kapitel 8.1.2), aufgetragen gegen das DR-Mikroporenvolumen (siehe Kapitel 8.4.1) an feuchten Proben.

In Abbildung 9-8 ist das LANGMUIR-Volumen (Volumen einer adsorbierten monomolekularen Schicht bei STP) gegen das DR-Mikroporenvolumen aufgetragen. Beide Wertereihen wurden an feuchten Proben gemessen (siehe Abbildung 8-2 und 8-6). Der direkte, lineare Zusammenhang lässt darauf schliessen, dass die Adsorption von

überkritischem CH_4 in feuchten Kohleproben in dem Teil der Kohlestruktur stattfindet, der auch mittels DR- CO_2 -Mikroporenanalyse an feuchten Proben definiert werden kann. Daraus folgt, dass die Adsorption von überkritischem CH_4 an feuchten Proben im Wesentlichen durch die Kristallit-/BSU-Strukturen kontrolliert wird. Die Adsorption von überkritischem CH_4 an trockenen Proben wird durch den Sachverhalt geprägt, dass eine Belegung der gesamten, für CH_4 -Moleküle erreichbaren Porenstruktur erfolgt. Dies bedeutet, dass über die Kristallit-/BSU-Strukturen hinaus sowohl das Spektrum der grösseren Mikroporen als auch der Meso- und Makroporen belegt wird. Die Belegung dieser Poren im überkritischen Zustand von CH_4 erfolgt in einer monomolekularen Schicht (RUPPEL et al. 1974). Dies wird durch die sehr guten Ergebnisse der LANGMUIR-Modellierung von CH_4 -Hochdruckisothermen (Kapitel 8.1) belegt.

Eine Möglichkeit, das Porenspektrum, das CH_4 in trockenen und feuchten Proben belegt, herauszuarbeiten, ist ein Vergleich der entsprechenden LANGMUIR-Volumina (Abbildungen 8-1 und 8-2). Diese sind gemeinsam in Abbildung 9-9 in Abhängigkeit von der Reife dargestellt.

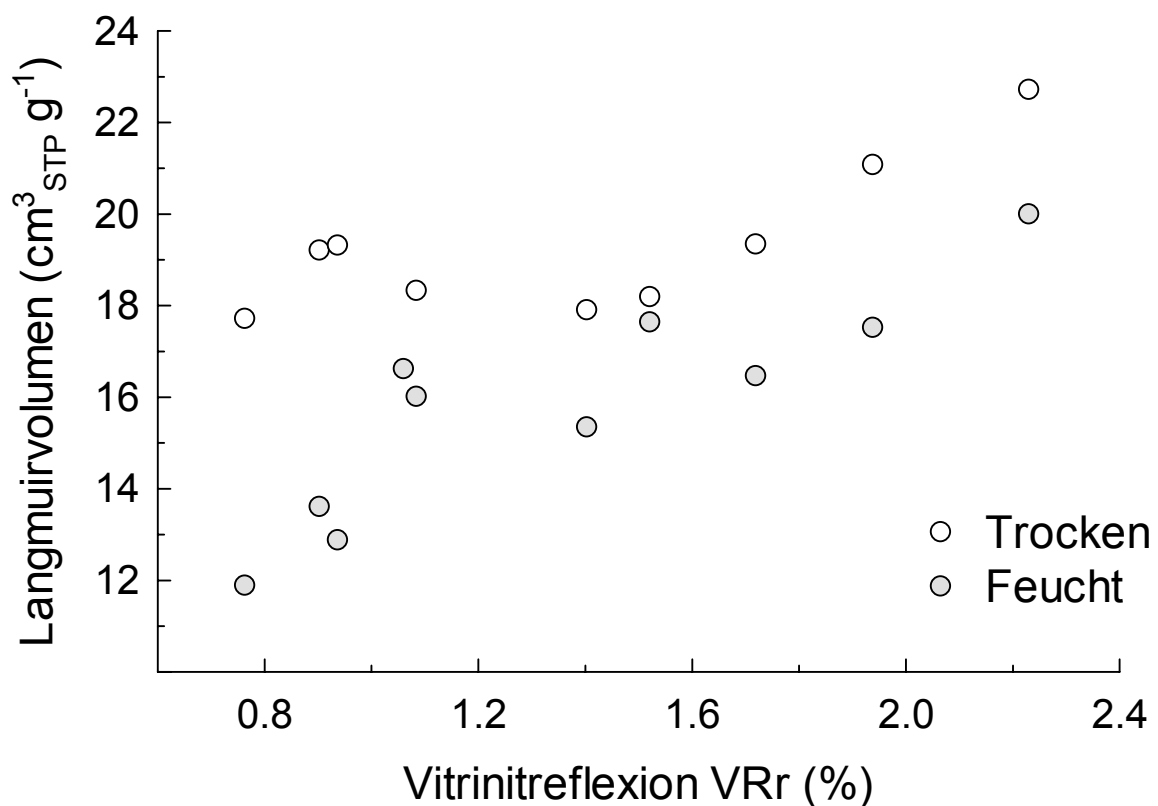


Abbildung 9-9: Vergleich der LANGMUIR-Volumina (siehe Kapitel 8.1.1 und 8.1.2) trockener und feuchter Proben, dargestellt in Abhängigkeit von der Reife.

Im unreifen Bereich $< \approx 1.1 \% \text{ VR}_r$ liegen die LANGMUIR-Volumina von trockenen und feuchten Proben bis zu $5.8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP) auseinander, was einer Reduktion um ca. 35 % entspricht. Hier ist der Einfluss der breiten Mikroporenverteilung innerhalb der molekularen Komponente als auch des makromolekularen Netzwerks abzulesen (siehe Kapitel 9-2 und 9-3). In diesem breiten Mikroporenspektrum sorgt die gute Zugänglichkeit für Wassermoleküle für eine entsprechende Reduktion des LANGMUIR-Volumens. Im Bereich ab $1.4 \% \text{ VR}_r$ liegt ein relativ konstantes Verhältnis (10 - 15 % Reduktion) vor (eine Ausnahme bildet Probe 7). Daraus lässt sich schliessen, dass die Zunahme an Mikroporenvolumen in einem direkten Verhältnis zur Vergrößerung des für Wassermoleküle erreichbaren Mikroporenraums steht. Dies unterstreicht die in Kapitel 9.3 getroffene Analyse der Differenzkurven der Mikroporenverteilungskurven (Abbildung 9-7). Weiterhin zeigt sich, dass in diesem Bereich das Anwachsen der aromatischen Strukturen bzw. des kristallinen Kohlenstoffs die Adsorption von überkritischem CH_4 kontrolliert (siehe Abbildung 9-5).

9.5 Zur Speicherung und Förderung von CBM (Coalbed Methane)

In diesem Kapitel sollen die Auswirkungen der oben diskutierten Strukturparameter auf die Speicherung und Förderung von CBM betrachtet werden. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob es einen „optimalen Zeitpunkt“ bzw. ein Reifefenster gibt, in dem die Förderung von CBM besonders günstig ist. Die Einflüsse und Wechselwirkungen, die diesen Zeitpunkt beeinflussen, sollen hier kurz skizziert werden.

Zum Ersten stellt sich die Frage, in welchem Reifefenster der Inkohlung Methan gebildet wird. Bakteriell gebildetes Methan wird bereits oberflächennah gebildet und zeichnet sich durch ein leichteres Isotopenverhältnis aus (TAYLOR et al. 1998). Daraus gebildete Methanlagerstätten können aufgrund ihrer niedrigen Teufe durchaus ökonomischen Wert besitzen. Der Schwellenwert für die thermische Methangeneses liegt bei 80°C , während die Massenbildung von thermisch gebildetem Methan bei 110°C beginnt (VAN HEEK et al. 1971), was einer Vitrinitreflexion von 1.1 - 1.2% entspricht (BOSTICK et al. 1978). Die obere Grenze der Methangeneses liegt im Anthrazitstadium bei etwa 3.0% VR_r (LITTKE et al. 1995). Von den weiteren Inkohlungsgasen (CO_2 , CO , N_2 , C_2H_6 , C_3H_8) wird nur Kohlendioxid in grösseren Mengen gebildet. Dabei nimmt die Kohlendioxidgenese mit der Reife ab (VAN HEEK et al. 1971). Der Grund für die geringen Mengen an Kohlendioxid in den meisten Flözgaslagerstätten dürfte in der hohen Löslichkeit in Wasser liegen, die bei 1500

mg/l bei 20°C und 1 bar liegt (Methan 25 mg/l). Daraus folgt, dass das in den Flözen gebildete Kohlendioxid relativ rasch (in geologischen Zeiträumen) durch die in den Flözen zirkulierenden Wasser abtransportiert wird. Die höheren Kohlenwasserstoffe wie Ethan und Propan spielen hinsichtlich der Methanspeicherung keine Rolle, da sie aufgrund ihrer Molekülgröße ohnehin nicht in der Lage sind, in die ultramikroporösen Speicherstrukturen des Methans einzudringen. Damit lässt sich das effektive Reifefenster für thermisch gebildetes Methan in den Bereich zwischen 1.1% und 3.0% VRr einordnen. Dieser Genesebereich ist in Abbildung 9-10 für den in dieser Arbeit untersuchten Reifebereich als dunkel unterlegte Fläche dargestellt. Der Farbgradient soll die zunehmende Genese von Methan mit der Reife kennzeichnen.

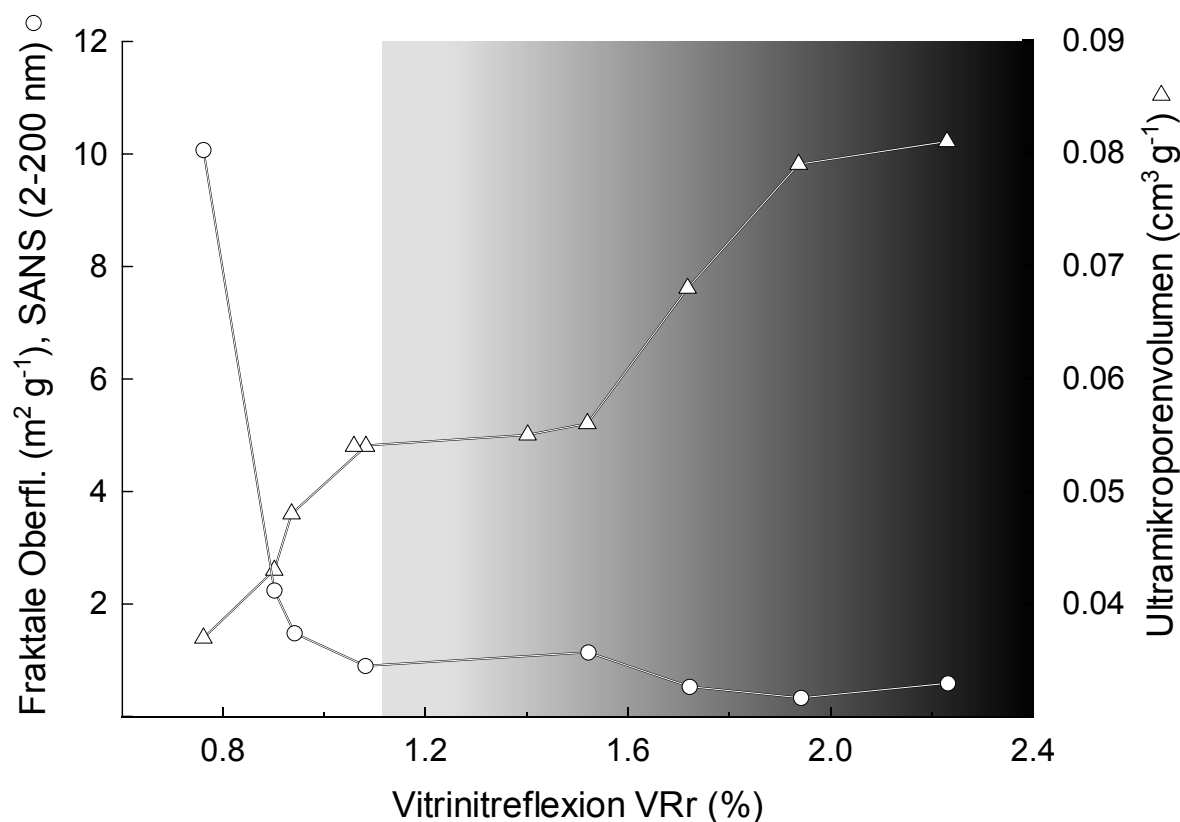


Abbildung 9-10: Darstellung der Ultramikroporosität (Speicherporen) sowie der Meso-/Makroporosität (Transportporen) gegen die Reife. Die Meso-/Makroporosität wird hier durch die fraktalen Oberflächenwerte beschrieben. Die dunkel unterlegte Fläche kennzeichnet den Bereich der thermischen Methanogenese.

Ebenfalls in Abbildung 9-10 dargestellt sind die Verteilungen der Ultramikroporen sowie der fraktalen Oberflächen von Meso- und Makroporen. Wie aus Abbildung 9-8 ersichtlich, lässt sich das DR-Mikroporenvolumen, das in feuchten Proben die Ultramikroporosität der

aromatischen Strukturen widerspiegelt (siehe Abbildung 9-5), sehr gut mit der Methanadsorptionskapazität korrelieren. Betrachtet man die Meso- und Makroporen als Transportporen, veranschaulicht Abbildung 9-10 die Problematik hinsichtlich einer CBM-Förderung. Sowohl die Methangenesese als auch die Speicherkapazität für Methan steigt mit der Reife an, ein hohes Maß an Transportporen findet sich aber nur im Bereich unreifer Kohlen, das zudem noch außerhalb des effektiven Methangenesesfensters liegt. Daraus folgt, dass es unter dem Gesichtspunkt der Porosität und thermischen Methangenesese keinen günstigen Reifebereich zur CBM-Förderung gibt. Diese Fragestellung liesse sich nur in einem beckenodynamischen Zusammenhang beantworten. Die Menge an thermisch gebildetem Methan in Kohlen bis 3.0% VRr übersteigt mit $>200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (STP) (TAYLOR et al. 1998) die der maximalen Adsorptionskapazität (siehe Abbildung 9-8) deutlich. Daraus lässt sich ablesen, dass der weitaus größte Anteil des thermisch gebildeten Methans aus dem „Mutterflöz“ hinaus in die umliegenden Formationen migriert sein muss. Dabei spielen eine Reihe von Faktoren eine Rolle, deren Wechselwirkungen nur in einem beckenodynamischen Ansatz erfasst werden können, z.B. Änderungen von Druck und Temperatur im Flöz durch tektonische Ereignisse (d.h. Hebungen oder Senkungen), die die Adsorptionskapazität verändern.

Kohlen weisen im unverritzten Zustand nur geringe Diffusionskoeffizienten (Größenbereich $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ sec}^{-1}$) auf. Daher spielt die Klüftung der Kohleformationen eine wichtige Rolle, da sie die Geschwindigkeit der Gasbewegungen wesentlich beeinflusst. Hier müsste über die felsmechanische Beanspruchung der Formationen durch tektonischen Stress eine Vorhersage der Klüftung von Kohleflözen erreicht werden. Diese kurz skizzierten Sachverhalte sollen verdeutlichen, dass das Auffinden einer Lagerstätte, die hinsichtlich der förderbaren Gasmenge als auch der Wegsamkeit des Gases ökonomisch zu erschliessen ist, nur unter einer gesamtheitlichen Betrachtung aller Prozesse innerhalb eines Beckens möglich ist.

9.6 Anmerkungen

- In dieser Arbeit wurde erstmalig ein Gesamtkonzept aufgestellt, das die Veränderungen, die die Porenstruktur von Kohlen mit der Reife erfährt, beschreibt. Das Gelingen dieser Arbeit ist wesentlich durch zwei Punkte geprägt, die im methodischen Ansatz liegen.
 1. Die Probenserie dieser Arbeit wurde einem Kohlebecken entnommen. Die Porosität von Kohlen ist abhängig von Eintrag und Geschichte des Kohlebeckens.

Untersuchungen an trockenen Kohleproben verschiedener Becken (BUSTIN & CLARKSON 1998) zeigten, dass die gemessenen DR-Mikroporositäten stark divergieren können. Dieser Umstand erschwert die Korrelation mit der Reife erheblich und verhindert eine Trendbildung hinsichtlich eines Modellansatzes.

2. Es wurde eine Reihe verschiedener Untersuchungsmethodiken und Modelle herangezogen. Die chemischen und physikalischen Veränderungen, denen organisches Material im Laufe des Inkohlungsprozesses unterliegt, sind extrem komplex (VAN KREVELEN 1993). Eine Aufschlüsselung der Porenstruktur von Kohlen ist aufgrund der Heterogenität nicht durch *eine* Meßmethodik und *eine* Modellannahme zu erreichen. Vielmehr ist es die Überschneidung von Ergebnissen verschiedener Methodiken und Modelle, die eine Beschreibung und Charakterisierung ermöglicht.
- In den letzten Jahren sind mit der Etablierung des „Zwei-Komponenten“ Modells Fragen hinsichtlich der Verwendbarkeit der Vitrinitreflexion als Reifeparameter geäußert worden (VAN KREVELEN 1993), da an der Homogenität des Telocollinitis Zweifel aufkamen. Unter Berücksichtigung aller Daten dieser Arbeit können diese Zweifel als unbegründet angesehen werden. Dabei sei nicht nur die Korrelation mit den flüchtigen Bestandteilen angesprochen; insbesondere die teilweise sehr gute Korrelation mit den Strukturparametern zeichnet die Vitrinitreflexion als ausgezeichneten Reifeparameter aus.

10. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

- An 10 trockenen und feuchten Kohleproben in einem Reifefenster 0.76% - 2.23% VR_r aus dem Ruhrkarbon wurden Untersuchungen zur quantitativen Veränderung der Porenstruktur mit der Reife durchgeführt.
- Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch organisch-geochemische und organisch-petrographische Methodiken. Es wurden die Vitritreflexion VR_r, FT-IR-Spektren, Asche- und Mineralgehalte, Elementarzusammensetzung, Mazeralgruppen, flüchtige Bestandteile und die Analysenfeuchte bestimmt.
- Unter Verwendung von SANS- und Gasadsorptionsanalytik wurden Parameter berechnet, die die Porenstruktur in Abhängigkeit von der Reife beschreiben, wie Mikroporenvolumina, Porendurchmesserverteilungen, Porendurchmesserwerte, fraktale Dimension, Gyrationenradien, spezifische Oberflächen (LANGMUIR-, BET-, CI-, fraktale Oberflächen), charakteristische Adsorptionsenergien und Heterogenitätsfaktoren.
- Zur Ermittlung des Einflusses der Feuchte wurden die Proben nach dem ASTM-Verfahren 1402 D befeuchtet.
- An Flözgasproben wurden gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt. Alle Proben zeigten einen CH₄-Gehalt > 90 Vol.-%. Darüber hinaus waren in nennenswerten Anteilen CO₂, N₂, C₂H₆, und C₃H₈ nachweisbar.
- Die Gasadsorptionskapazität für CH₄ von Kohlen in Abhängigkeit von der Reife wurde an trockenen und feuchten Proben bei 313 K bis 15 MPa ermittelt.
- Die Ergebnisse der Porenstrukturuntersuchungen wurden mit dem „Zwei-Komponenten-Modell“ (LARSEN et al. 1985, ROUZAUD et al. 1990) korreliert, dem zur Zeit akzeptierten Modell einer qualitativen Beschreibung der chemischen und physikalischen Veränderungen von Kohlen mit der Reife. Zusammenfassend ergibt sich ein kongruentes Bild hinsichtlich der quantitativen Ergebnisse dieser Arbeit und der qualitativen Beschreibungen des „Zwei-Komponenten-Modells“.
- Zur Ermittlung der Mikroporosität wurden CO₂-Niedrigdruckisothermen bei 273 K für trockene und 275 K für feuchte Proben aufgenommen. Die Mikroporenvolumina wurden mit der DUBININ-RADUSHKEVICH-Methodik untersucht. Die Volumina für trockene Proben zeigten ein Minimum bei ca. 1.4% VR_r. Die Werte für trockene Proben im betrachteten Reifefenster beginnen mit 0.072 cm³ g⁻¹, sinken bis zum Minimum auf 0.057 cm³ g⁻¹, um dann kontinuierlich auf 0.091 cm³ g⁻¹ anzusteigen. Feuchte Proben

zeigen ein relativ kontinuierliches Ansteigen der Mikroporenvolumen mit der Reife von $0.037 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf $0.081 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

- Die Differenz zwischen den Mikroporenvolumina trockener und feuchter Proben liegt in dem Umstand begründet, dass in feuchten Kohlen der Adsorptionsraum durch die Feuchte auf die aromatischen Strukturen reduziert ist. Trotz ihres geringen effektiven Durchmessers ($2.8 \text{ \AA}$) sind Wassermoleküle aufgrund von Clusterbildung nicht in der Lage, in die ultramikroporösen Zwischenräume der Kristallit-/BSU-Strukturen einzudringen.
- Das kontinuierliche Ansteigen des Mikroporenvolumens in feuchten Kohleproben korreliert sehr gut mit dem „Simplified Coal“-Modell von LU et al. (2001), das ein lineares Ansteigen aromatisch gebundenen Kohlenstoffs (Kristalliner Kohlenstoff) mit der Reife vorhersagt.
- Durch die MEDEK-Analyse konnte gezeigt werden, dass trockene Proben im Bereich $<1.4\% \text{ VR}_r$ ein breites Mikroporenspektrum besitzen. Ab $1.5\% \text{ VR}_r$ reduziert sich die Mikroporosität zunehmend auf die Ultramikroporosität der Kristallit-/BSU-Strukturen.
- In feuchten Proben spiegelt die Mikroporenverteilung im Wesentlichen die Ultramikroporosität der Kristallit-/BSU-Strukturen wider. Das zunehmend schmalere Mikroporenspektrum tendiert mit der Reife zu kleineren Mikroporendurchmessern, bedingt durch die sukzessive Verringerung des d_{002} -Abstandes der Kristallite.
- Aus dem Vergleich der Adsorptionsdaten lässt sich ersehen, dass N_2 -Moleküle bei 77 K ultramikroporöse Bereiche ($< 4 \text{ \AA}$) durch diffusionsbedingte Limitierungen nicht bzw. kaum zugänglich sind.
- Die Daten der N_2 - und SANS-Analytik korrelieren sehr gut. Nur für sehr unreife Kohlen ($<0.90\% \text{ VR}_r$) gehen die Werte auseinander. Dies kann auf Porenraum zurückgeführt werden, der zwar für Neutronen, nicht aber für N_2 -Moleküle zugänglich ist.
- Die mit N_2 -Niedrigdruckisothermen bei 77 K ermittelten spezifischen Oberflächen korrelieren sehr gut mit den Gleichgewichtsfeuchten nach ASTM 1402 und belegen die Ergebnisse von ALCANIZ-MONGE et al. (2002) für Aktivkohlen. Diese besagen, dass der Füllungsprozess der Porenstruktur durch Wasser im Wesentlichen durch physikalische Adsorption kontrolliert wird. Funktionale Sauerstoffgruppen spielen nur bei niedrigem Bedeckungsgrad eine Rolle.
- Die mittels N_2 - und SANS-Analytik bestimmten spezifischen Oberflächen für die Meso- und Makroporenstruktur zeigen einen exponentiellen Kurvenverlauf mit der Reife, welcher sehr gut mit dem Abfall der fraktalen Dimension korrespondiert.

- Durch die N₂-CRANSTON-INKLEY- und SANS-Analytik konnte gezeigt werden, dass nur unreife Kohlen <1.1% VR_r eine breite Meso- und Makroporenverteilung besitzen. Kohlen zwischen 1.1% und 1.5% VR_r zeigen neben der Makroporosität nur noch ein geringes Maß an Mesoporosität, die ab 1.5% VR_r weitgehend verschwunden ist.
- Die quantitative Analyse der Porenstruktur wurde für den Anthrazit in der Probenserie (Probe 10, 2.23% VR_r) durch eine „Visualisierung“ mittels AFM und TEM (OH et. al. 1991) bestätigt.
- Die entscheidende Entwicklung der Meso- und Makroporenstruktur im Reifebereich $\approx 0.7 - 1.1\%$ VR_r reflektiert hauptsächlich den Umbau der molekularen Phase durch den Verlust funktionaler Sauerstoffgruppen.
- Unter der Annahme einer monomolekularen Belegung der Porenstruktur wird die Adsorption von überkritischem CH₄ in Kohlen < 1.0% VR_r durch die Anwesenheit von Wasser in der Porenstruktur bis zu 30 % reduziert. Zwischen 1.1 und 1.5% VR_r sind die Unterschiede gering. Im hochreifen Bereich >1.5% VR_r liegt eine relativ konstante Reduktion von $\approx 10\%$ vor.
- Ein Reifefenster für einen optimalen Zeitpunkt zur Förderung von CBM lässt sich aus der Porenstruktur nicht ableiten. Hierzu wäre eine Erfassung aller relevanten Parameter und deren Wechselwirkungen in einem becken-dynamischen Ansatz nötig.
- Die Vitrinitreflexion hat sich als verlässlicher Reifeparameter bewährt, der sehr gut die Veränderungen der Porenstrukturparameter mit der Reife markiert.

Resümierend lässt sich feststellen, dass mit dieser Arbeit einzelne, bisher nicht kompatible qualitative Modelle wie das „Zwei Komponenten Modell“ (LARSEN 1985, ROUZAUD & OBERLIN 1990) und das „Simplified Coal Model“ (LU et al. 2001) in ein quantitatives Gesamtkonzept zur Porenstruktur von Steinkohlen eingearbeitet werden konnten.

11. Literaturverzeichnis

ALCANIZ-MONGE, J., LINARES-SOLANO, A. & RAND, B. (2002): Mechanism of Adsorption of Water in Carbon Micropores As Revealed by a Study of Activated Carbons, *J. Phys. Chem. B*, 106, 3209.

ALPERN, B. & LEMOS DE SOUSA, M. J. (2002): Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources and energy potential, *Int. J. Coal. Geol.*, 50, 3.

AMARASEKERA, G., SCARLETT, M.J. & MAINWARING, D.E. (1994): Micropore size distributions and specific interactions in coals, *Fuel*, 74, 1, 115.

BALE, H.D. & SCHMIDT, P.W. (1984): Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties, *Phys. Rev. Lett.*, 53, 596.

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G. & HALENDA, P.P. (1951): The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373.

BARTON, S.S., DACEY, J.R. & QUINN, D.F. (1986): High Pressure Adsorption of Methane on Porous Carbons, *Fundamentals of Adsorption*, Elsevier, 66.

BLANCHE, C., DUMAS, D. & ROUZAUD, J.N. (1995): *Coal Science*, (Pajares and Tacson Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 43.

BOSTICK, N.H., CASHMAN, S.H., McCULLOH, T.H. & WADDELL, C.T. (1978): Gradients of vitrinite reflectance and present temperature in the Los Angeles and Ventura Basins, California. – In: Oltz, D.F. (Ed.) *Low Temperature Metamorphism of Kerogen and Clay Minerals*, Pacific Section SEPM Spec. Sympos., 65.

BRATEK, K., BRATEK, W., GERUS-PIASECKA, I., JASIEŃKO, S. & WILK, P. (2002): Properties and structure of different rank anthracites, *Fuel*, 81, 97.

BRUNAUER, S. EMMET, P. & TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309.

BRUSSET, H., DEVAUX, J. & GUINIER, A. (1943): Compt. Rend., 216, 152.

BÜKER, C. (1996): Absenkungs-, Erosions- und Wärme flu ß geschichte des Ruhr-Beckens und des nordöstlichen Rechtsrheinischen Schiefergebirges. – Diss. Univ. Bochum/ FZ Jülich, 212 S., Jül. Berichte 3319, ISSN 0944-2952, Jülich.

BUNTEBARTH, G. & KOPPE , I. (1984): Abschätzung von Westfal-C-Mächtigkeiten im Ruhrrevier aus paläogeothermischen Untersuchungen, Fort. Geol. Rheinld. u. Westf., 32, 269.

BURGER, K., FIEBIG, H. & STADLER, G. (1984): Kaolin-Kohlentonsteine in den Explorationsräumen des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlereviers, Fort. Geol. Rheinld. u. Westf., 32, 151.

BUSTIN, R.M. & CLARKSON, C.R. (1998): Geological controls on coalbed methane reservoir capacity and gas content, Int. J. Coal Geol., 38, 3.

CODY, G.D., OBENG, M. & THIYAGARAJAN, P. (1997): Characterization of the Soluble and Insoluble Fractions of Upper Freeport Coal in NMP/CS₂ and Pyridine Using Small Angle Neutron Scattering, Energy & Fuels, 11, 495.

CRANSTON, R.W. & INKLEY, F.A. (1957): The Determination of Pore Structures from Nitrogen Adsorption Isotherms, Advances in Catalysis, 9, 143.

DIAMOND, R. (1957): X-ray diffraction data for large aromatic molecules, Acta Cryst., 10, 357.

DIN 22020 (1988): Mikroskopische Untersuchungen an Steinkohlen, Koks und Briketts – Teil 5: Reflexionsmessungen an Vitriniten.

DIN 51718 (1988): Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes.

DIN 51719 (1988): Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes.

DORMANS, H.N. & VAN KREVELEN, D.W. (1960): Fuel, 39, 273 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

DROZDZEWSKI, G. & WREDE, V. (1994): Faltung und Bruchtektonik – Analyse der Tektonik im Subvariszikum, Fort. Geol. Rheinld. und Westf., 38, 7.

DUBER, S. & ROUZAUD, J.N. (1999): Calculation of reflectance values for two models of texture of carbon materials, Int. J. Coal Geol., 38, 333.

DUBER, S. PUSZ, S., KWIECIŃSKA, B.K. & ROUZAUD, J.N. (2000): On the optically biaxial character and heterogeneity of anthracites, Int. J. Coal Geol., 44, 227.

DUBININ, M.M. (1960): The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces, Chem. Rev., 60, 235.

DUBININ, M.M. (1965): (*in russisch*), Zh. Fiz., Khimii 39, 1305.

DUBININ, M.M. & POLYSTANOV, E.F. (1966): (*in russisch*), Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 793.

DUBININ, M.M. & ASTAKHOV, V.A. (1971): Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure, Advances in Chemistry Series, Vol. 102, R.F. Gould, Ed., American Chemical Society, Washington, DC (1971), 69.

DUBININ, M.M. (1975): Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores, in Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 9, D.A. Cadenhead et al., Eds., Academic Press, New York, NY (1975), pp. 1–70.

DUBININ, M.M. & KADLEC, O. (1975): New ways in determination of the parameters of porous structure of microporous carbonaceous adsorbents, Carbon, Vol.13, 263.

DUBININ, M.M. (1979): (*in russisch*), Izvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., 1691.

DUBININ, M.M. & STOECKLI, H.F. (1980): Homogenous and Heterogenous Micropore Structures in Carbonaceous Adsorbents, J. Coll. Int. Sci, Vol.75, No.1, 34.

DUBININ, M.M. (1988): Fundamentals of the Theory of Adsorption in Micropores of Carbon Adsorbents: Characteristics of their Adsorption Properties and Microporous Structure, Carbon, Vol.27, No.3, 457.

FLORY, P.J. (1953): Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 320 S..

ERGUN, S. (1968): US Bur. Mines Bull., No. 648, 38 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

GAN, H., NANDI, S.P. & WALKER Jr, P.L. (1972): Nature of the porosity in American coals, Fuel, Vol.10, No.10, 356.

GASCHNITZ, R. (2000): Gasgenese und Gasspeicherung im flözführenden Oberkarbon des Ruhr-Beckens, Diss. RWTH Aachen, 340 S..

GETHNER, J.S. (1986): The determination of the void structure of microporous coals by small-angle neutron scattering: Void geometry and structure in Illinois No. 6 bituminous coal, J. Appl. Phys., 59, 1068.

GIVEN, P., MARZEC, A., BARTON, W.A., LYNCH, L.J. & GERNSTEIN, B.C. (1986): The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: A debate, Fuel, 65, 155.

GLATTER O. (1977): A new method for the evaluation of small-angle scattering data, J.Appl. Cryst., 10, 415.

GRAY, R.J. (1983): Coal Analysis, New Zealand Energy Research and Development Committee, Auckland, N.Z..

GREAVES, K.H., OWEN, L.B., MCLENNAN, J.D. & OLSZEWSKI, J. (1993): Multi-component gas adsorption-desorption behaviour of coal. Proceedings of the 1993 International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, May 17-21.

GUINIER, A. (1955): Ann. Phys. Ser. 1939, 12, 161.

HIRSCH, P.B. (1954): X-ray scattering from coals, Proc. Roy. Soc. London, A226, 143.

HOFFMANN, E. & JANKER, A. (1932): Die Inkohlung und ihre Erkennung im Mikrobild, Glückauf, Vol.68, 81.

HOINKIS, E. (1996): Small Angle Scattering of Neutrons and X-rays from Carbons and Graphites in: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25, M. Dekker, New York.

HUBER, U., STOECKLI, F. & HOURIET, J.-P. (1978): A Generalization of the Dubinin-Radushkevich Equation for the Filling of Heterogeneous Micropore Systems in Strongly Activated Carbons, J. Coll. Int. Sci., Vol.67, No.2, 195.

HÜCKEL, B. (1967): Die natürliche Gebirgsfeuchte von Kohleproben aus dem Saarkarbon, Int.Forschungsbericht der Saarbergwerke AG, 53 S..

HURD, A.J., SCHAEFER, D.W., SMITH, D.M., ROSS, S.B., LE MEHAUTE, A. & SPOONER, S. (1989): Surface areas of fractally rough particles studied by scattering, Phy. Rev. B, Vol.39, 13, 9742.

ILYAMA, T., NISHIKAWA, K., SUZUKI, T. & KANEKO, K. (1997): Study of the structure of a water assembly in a hydrophobic nanaospace at low temperature with in situ X-ray diffraction, Chem. Phys. Lett., 274, 152.

JOUBERT, J.I., GREIN, C.T. & BIENSTOCK, D. (1973): Sorption of methane in moist coal, Fuel, Vol.52, No.7, 181.

JOUBERT, J.I., GREIN, C.T. & BIENSTOCK, D. (1974): Effect of moisture on the methane capacity of American coals, Fuel, Vol.53, No.7, 186.

JUCH, D. (1994): Kohleinhaltserfassung in den westdeutschen Steinkohlenlagerstätten, Fort. Geol. Rheinld. u. Westf., 38, 189.

KALLIAT, M., KWAK, C.Y., & SCHMIDT, P.W. (1980): Symp. Am. Chem. Soc. Pittsburgh, ACS Symp. SER. 169, 1981, 3.

KANEKO, K, MIYAWAKI, J., WATANABE, A. & SUZUKI, T. (1998): Fundamentals of Adsorption, Elsevier, Amsterdam, 51.

KOPP, O.C., BENNETT III, M.E. & CLARK, C.E. (2000): Volatiles lost during coalification, Int. J. Coal Geol., 44, 69.

KOSSMAT, F. (1927): Gliederung des varistischen Gebirgsbaus, Abh. Sächs. Geol. Landesamt H. 1, Leipzig.

LANGMUIR, I. (1916): Phy. Rev., 8/4, 149 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

LARSEN, J.W., GREEN, T.K. & KOVAC, J. (1985): The nature of the macromolecular network structure of bituminous coals, J. Org. Chem., 50, 4729.

LARSEN, J.W. & WEI, Y.-C. (1988): Anisotropic solvent swelling of coals, Energy & Fuels, 2, 344.

LECKY, J.A., HALL, W.K. & ANDERSON, R.B. (1951): Nature, 168, 124.

LEMMON, E.W., McLINDEN, M.O. & FRIEND, D.G. (2000): Thermophysical Properties of Fluid Systems, NIST Standard Reference Database Number 69, Gaithersburg MD, 20899.

LE ROY MALHERBE, P. (1951): Fuel, 30, 97 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

LITTKE, R. (1985): Flözaufbau in den Dorstener, Horster und Essener Schichten der Bohrung Wulfener Heide 1 (nördliches Ruhrgebiet), Fortschr. Geol. Rheinld. und Westf., 33, pp. 129-159.

LITTKE, R. (1987): Petrology and genesis of Upper Carboniferous seams from the Ruhr region, West Germany, *Int. J. Coal. Geol.*, 7, 147.

LITTKE, R. & TEN HAVEN, H.L. (1989): Paleoecologic trends and petroleum potential of Upper Carboniferous coal seams of western Germany as revealed by their petrographic and organic geochemical characteristics, *Int. J. Coal Geol.*, 13, 529.

LITTKE, R.(1993): Deposition, diagenesis and weathering of organic matter-rich sediments. - *Lecture Notes in Earth Sciences*, 47, 218.

LITTKE, R., DISCO, U. & RULLKÖTTER, J. (1995): Characterization of organic matter in deep-sea sediments on the Chile continental margin with special emphasis on maturation in an area of high geothermal heat flow, *Proc. Ocean Drilling Prog., Sci. Results*, 141, 119.

LITTKE, R., BÜKER, C., HERTLE, M., KARG, H., STROETMANN-HEINEN, V. & ONCKEN, O. (2000): Heat flow evolution, subsidence and erosion in the Rheno-Hercynian orogenic wedge of central Europe, *Orogenic Processes: Quantification and Modelling in the Variscian Belt*, Geological Society, London, 179, 231-255.

LU, L., SAHAJWALLA, C.K. & HARRIS, D. (2001): Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals, *Carbon*, 39, 1821.

MAHADEVAN, C. (1929): *Fuel*, 8, 462 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

MARTIN-MARTINEZ, J.M., TORREGROSA-MACIA, R. & MITTELMIJER-HAZELEGER, M.C. (1994): Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite, *Fuel*, Vol.74, 1, 111.

MARSH, H. & SIEMIENIEWSKA, T. (1965): The Surface of Coals as Evaluated from Adsorption Isotherms of Carbon Dioxide using the Dubinin-Polanyi Equation, *Fuel*, 44, 21, 355.

MARSH, H. & RAND, B. (1970): The Characterization of Microporous Carbons by Means of the Dubinin-Radushkevich Equation, *J. Coll. Int. Sci.*, Vol.33, No.1, 101.

MARSH, H. (1986): Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons – a critique, Carbon, Vol.25, No.1, 49.

MARZEC, A. (1986): Macromolecular and Molecular Model of Coal Structure, Fuel Proc. Technol., 14, 39.

MAVOR, M.J., CLOSE, J.C. & PRATT, T.J. (1991): Summary of the Completion Optimization and Assessment Laboratory Coal Site, Gas Research Institute, Chicago Contract No. 5088-241-1657.

MC CUTCHEON, A.L., BARTON, W.A. & WILSON, M.A. (2001): Kinetics of Water Adsorption/Desorption on Bituminous Coals, Energy & Fuels, 15, 1387.

MEDEK, J. (1977): Possibility of micropore analysis of coal and coke from carbon dioxide isotherm, Fuel, 56, 4, 131.

MICHELS, G. & WOUTERS, H. (1941): in Landolt-Börnstein (1971): Zahlen und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. – 6. Auflage, Bd. 2, Teil 1, 14, Springer Berlin.

MILEWSKA-DUDA, J., DUDA, J., NODZENSKI, A. & LAKATOS, J. (2000): Absorption and Adsorption of Methane and Carbon Dioxide in Hard Coal and Active Carbon, Langmuir, 16, 5458.

MOFFAT, D.H. & WHEALE, K.E. (1995): Sorption by coal of methane at high pressure, Fuel, 34, 449.

NELSON, J.B. (1954): Fuel, 32, 381 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

NISHINO, J. (2001): Adsorption of water vapor and carbon dioxide at carboxylic functional groups on the surface of coal, Fuel, 80, 757.

NISHIOKA, M. & LARSEN, J.W. (1990): Association of aromatic structures in coals, Energy & Fuels, 4, 100.

OBERLIN, A. (1979): Application of dark-field electron microscopy to carbon study, Carbon, 17, 7.

OBERLIN, A. (1984): Carbonization and graphitization, Carbon, 22, 521.

OH, J.H., DEURBERGE, J.N., ROUZAUD, J-N., OBERLIN, A. & KWAK, Y.H. (1991): Structural study of graphitization in the Mungyong Coalfield, South Korea. Bull. Soc. Géol., Fr. 162, N°2, 399.

PFEIFER, P. & AVNIR, D. (1983): Chemistry in Noninteger Dimensions between Two and Three. I. Fractal Theory of Heterogeneous Surfaces, J. Chem. Phys., 79, 3558.

POLANYI, M. (1914): Über die Adsorption vom Standpunkt des dritten Wärmesatzes, Verhandl. deutsch. physk. Ges., Vol.16, 1012.

POLANYI, M. (1932): Theories of the Adsorption of Gases. A General Survey and Some Additional Remarks – Section III, Transactions of the Faraday Society, Vol.28, 316.

PRATT, T.J., MAVOR, M.J. & DEBRUYN, R.P. (1999): Coal Gas Resource and Production Potential of Subbituminous Coal in the Powder River Basin, Proceedings of the 1999 International Coalbed Methane Symposium, The University of Alabama, Vol.4, 23.

PREUSSE, A. & SCHNEIDER, T.H. (1992): Entwicklungen und Tendenzen bei der Methan-Gasgewinnung aus Steinkohlelagerstätten, Erdöl Erdgas Kohle, 28, 316.

PRINZ, D. (1997): Untersuchungen zur Adsorption von Gasen an Steinkohlen unterschiedlicher Reife. – unveröffentlichte Diplomarbeit RWTH Aachen/FZ Jülich, S.59.

RADLIŃSKI, A. P., RADLIŃSKA, E. Z., AGAMALIAN, M., WIGNALL, G.D., LINDNER, P. & RANDL, O.G. (1999): Fractal Geometry of Rocks, Phy. Rev. Lett., Vol. 82, 15, 3078.

RAND, B. (1976): On the Empirical Nature of the Dubinin-Radushkevich Equation of Adsorption, J. Coll. Int. Sci., Vol.56, No.2, 337.

RITTER, H.L. & DRAKE, L.C. (1945): Pore-size distribution in porous materials. Pressure porosimeter and determination of complete macropore size distributions, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17, 782.

RILEY, D.P. (1944): Proc. Conf. Ultrafine Structure of Coals and Cokes, B.C.U.R.A., London, 232.

RODRIGUEZ-REINOSO, I. & LINARES-SOLANO, H. (1989): Chemistry and Physics of Carbon, Editor: Walker, P.L., Vol.21, Marcel Dekker, N.Y., 336.

ROUZAUD, J.-N. & OBERLIN, A. (1990): Advanced Methodologies in Coal Characterization, Elsevier, Chap. 17, 311.

RULAND, W. (1968): X-ray Diffraction Studies on Carbon and Graphite, in: Physics and Chemistry of Carbon, Vol. 4, 1.

RUPPEL, T.C., GREIN, C.T. & BIENSTOCK, D. (1974): Adsorption of methane on dry coal at elevated pressure, Fuel, 53, 6, 152.

SALAME, I.I., & BANDOSZ, T.J. (1998): Experimental Study of Water Adsorption on Activated Carbons, Langmuir, 15, 587.

SANDER, S. (2000): Experimentelle Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten und Evaluation von Adsorptionsgleichgewichtsmodellen, Diss. Uni. Oldenburg, 120 S..

SASTRY, P.U., SEN, D., MAZUMDER, S. & CHANDRASEKARAN, K.S. (2000): Structural variations in lignite coal: a small angle X-ray scattering investigation, Sol. State Com., 114, 329.

SCHENK, H.J., WITTE, E.G., LITTKE, R. & SCHWOCHAU, K. (1990): Structural modifications of vitrinite and alginite concentrates during pyrolytic maturation at different heating rates. A combined ^{13}C NMR and microscopical study, Org. Geochem., Vol. 16, 4-6, 943.

SCHOBERT, H.H. & SONG, C. (2002): Chemicals and materials from coal in the 21st century, Fuel, 81, 15.

SCHÖNBERG, R. & NEUGEBAUER, J. (1981): Einführung in die Geologie Europas, 5. Auflage, Rombach wissenschaft. Verlagshaus, Freiburg, ISBN 3-7930-9043-4.

SENEL, I.G., GÜRÜZ, A.G. & YÜCEL, H. (2001): Characterization of Pore Structure of Turkish Coals, Energy & Fuels, 15, 331.

SETZMANN & WAGNER (1991): A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625K at pressures up to 1000 MPa., J. Phy. Chem. Ref. Data 20, 1061.

SIRCAR, S. (1986): New adsorption-condensation theory for adsorption of vapors on porous activated carbons, Carbon, 25, 1, 39.

SPAN & WAGNER (1996): A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100K at pressures up to 800 MPa., J. Phy. Chem. Ref. Data 25 (6), 1509.

STRACK, Ä. & FREUDENBERG, U. (1984): Schichtmächtigkeiten und Kohleninhalte im Westfal des Niederrheinisch-Westfälischen Steinkohlereviers. - Fort. Geol. Rheinld. und Westf., 32, 243, Geol. Landesamt NRW, Krefeld.

STOECKLI, H.F., KRAEHENBUEHL, F., BALLERINI, L. & DE BERNADINI, S. (1989): Recent Developments in the Dubinin Equation, Carbon, Vol.27, No.1, pp.125-128.

SVERGUN D.I. & SEMENYUK A.V. (1987): (*in russisch*), Doklady AN SSSR, 297,1373.

SVERGUN D.I., SEMENYUK A.V. & FEIGIN L.A. (1988): Small-angle-scattering-data treatment by the regularization method, Acta Cryst., A44, 244.

SVERGUN, D.I. (1991): Mathematical methods in small-angle scattering data analysis, J. Appl. Cryst., 24, 485.

SVERGUN, D.I. (1992) : Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria, J. Appl. Cryst., 25, 495.

TAYLOR, G.H., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A. DIESSEL, C.F.K., LITTKE, R. & ROBERT, P. (1998): Organic Petrology, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 704.

TEIXIERA, J. (1988): Small-angle scattering by fractal systems, J. Appl. Cryst., 21, 781.

TIKHONOV A.N. & ARSENIN V.Y. (1977). Solution of Ill-Posed Problems. NY: Wiley.

TIKHONOV A.N., GONCHARSKY A.V., STEPANOV V.V., YAGOLA A.G. (1983). Regularizing Algorithms and a priori Information. Moscow: Nauka.

TODA, Y., HATAMI, M., TOYODA, S., YOSHIDA, Y. & HONDA, H. (1970): Micropore structure of coal, Carbon, Vol.8, No.565, 187.

TRICKER, M.J., GRINT, A., AUDLEY, G.J., CHURCH, S.M., RAINEY, V.S. & WRIGHT, C.J. (1983): Application of small-angle neutron scattering (SANS) to the study of coal porosity, Fuel, 62, 1092.

VAHRMAN, M. (1970): The smaller molecules derived from coal and their significance, Fuel, 49, 5.

VAN HEEK, K.H., JÜNTGEN, H., LUFT, K.F. & TEICHMÜLLER, M. (1971): Aussagen zur Gasbildung in frühen Inkohlungsstadien auf Grund von Pyrolyseversuchen, Erdöl u. Kohle, 24, 566.

VAN KREVELEN, D.W. (1966): Fuel, 39, 273 (Zitat aus VAN KREVELEN 1993).

VAN KREVELEN, D.W. (1993): Coal, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam, 979.

WALKER, P.L. & GELLER, I. (1956): Change in surface area of anthracite on heat treatment
Nature, 178, 1001.

WALTER, R. (1992): Geologie von Mitteleuropa, E. Schweizer Bartsche
Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 561.

WILLIAMS, A., BACKREEDY, R., HABIB, R. JONES, J.M. & POURKASHANIAN, M.
(2002): Modelling coal combustion: the current position, Fuel, 81, 605.

WOJSZ, R. & ROZWADOWSKI, M. (1989): The Micropore Structure Analysis of Active
Carbons, Carbon, Vol.27, No.1, 135.

WONG, P.-Z., HOWARD, J. & LIN, J.S. (1986): Surface Roughening and the Fractal Nature
of Rocks, Phy. Rev. Lett., Vol.57, 5, 637.

WONG, P.-Z., & BRAY, A.J. (1988): Small-angle scattering by rough and fractal surfaces, J.
Appl. Cryst., 21, 786.

ZWIETERING, P., OELE, A.P. & VAN KREVELEN, D.W. (1951): Fuel, 30, 203 (Zitat aus
VAN KREVELEN 1993).

ZWIETERING, P. & VAN KREVELEN, D.W. (1954): Chemical structure and properties of
coal. IV. Pore structure, Fuel, 33, 331.

Anhang A: CO₂-Niedrigdruckisothermen (273 K)

Rohdaten: CO₂-Niedrigdruckisothermen (273 K), unkorrigiert für Wasser und Asche.

Probe 990224		Probe 990225		Probe 990226		Probe 990227		Probe 990228	
V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]
0.498	8.99	0.413	8.97	0.406	8.98	0.306	8.98	0.281	8.99
3.507	72.64	3.285	72.64	3.164	72.65	2.580	72.64	2.511	72.65
5.378	136.31	5.166	136.31	4.977	136.30	4.266	136.32	4.161	136.32
6.771	199.96	6.541	199.95	6.325	199.95	5.565	199.93	5.392	199.96
7.833	263.57	7.615	263.58	7.405	263.57	6.618	263.57	6.377	263.57
8.715	327.20	8.513	327.20	8.270	327.20	7.452	327.20	7.269	327.20
9.491	390.81	9.283	390.83	9.029	390.82	8.210	390.81	8.012	390.82
10.149	454.43	9.967	454.43	9.727	454.42	8.832	454.45	8.668	454.43
10.774	518.04	10.573	518.03	10.326	518.04	9.489	518.04	9.235	518.05
11.300	581.67	11.125	581.66	10.860	581.66	10.023	581.66	9.757	581.67
11.802	645.28	11.634	645.26	11.367	645.27	10.520	645.27	10.234	645.28
12.236	708.89	12.097	708.89	11.839	708.90	11.002	708.90	10.664	708.90
12.685	772.53	12.518	772.53	12.262	772.52	11.412	772.54	11.075	772.54
13.068	836.15	12.932	836.15	12.660	836.14	11.805	836.14	11.456	836.16
13.458	899.75	13.314	899.76	13.043	899.75	12.170	899.76	11.816	899.76

Probe 990229		Probe 990230		Probe 990231		Probe 990232		Probe 990233	
V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]
0.382	8.98	0.330	8.97	0.504	8.98	0.400	8.98	0.664	8.98
2.847	72.64	2.544	72.64	3.618	72.57	3.686	72.64	5.107	72.64
4.610	136.30	4.191	136.30	5.721	136.14	6.002	136.32	7.950	136.32
5.910	199.93	5.427	199.93	7.266	199.71	7.666	199.96	9.936	199.96
6.959	263.58	6.406	263.58	8.455	263.24	9.027	263.55	11.481	263.58
7.866	327.20	7.296	327.20	9.448	326.80	10.102	327.20	12.763	327.21
8.631	390.82	8.048	390.82	10.280	390.35	11.052	390.81	13.862	390.83
9.354	454.43	8.706	454.43	11.031	453.89	11.876	454.42	14.788	454.43
9.961	518.04	9.305	518.04	11.670	517.42	12.591	518.03	15.618	518.05
10.491	581.67	9.852	581.66	12.242	580.97	13.256	581.66	16.345	581.67
10.962	645.26	10.331	645.24	12.796	644.51	13.829	645.27	17.013	645.28
11.411	708.90	10.796	708.90	13.309	708.04	14.392	708.89	17.628	708.91
11.840	772.53	11.212	772.53	13.718	771.59	14.908	772.53	18.196	772.55
12.228	836.14	11.598	836.14	14.110	835.15	15.356	836.16	18.712	836.17
12.587	899.77	11.954	899.77	14.486	898.70	15.774	899.74	19.182	899.78

Rohdaten: CO₂-Niedrigdruckisothermen (275 K), unkorrigiert für Wasser und Asche.

Probe 990224		Probe 990225		Probe 990226		Probe 990227		Probe 990228	
V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]
0.431	72.66	0.638	72.65	0.817	72.66	0.939	72.67	0.709	72.65
0.977	136.32	1.407	136.32	1.768	136.32	2.059	136.34	1.712	136.32
1.481	199.94	2.035	199.98	2.540	199.96	2.918	199.97	2.588	199.98
1.912	263.58	2.549	263.61	3.189	263.61	3.670	263.73	3.295	263.58
2.291	327.21	3.012	327.23	3.745	327.23	4.301	327.22	3.883	327.22
2.667	390.83	3.427	390.84	4.233	390.85	4.878	390.87	4.433	390.85
2.986	454.45	3.796	454.46	4.729	454.45	5.449	454.46	4.903	454.45
3.291	518.06	4.148	518.07	5.133	518.06	5.966	518.10	5.357	518.05
3.590	581.67	4.477	581.67	5.518	581.67	6.401	581.71	5.746	581.68
3.839	645.29	4.776	645.33	5.876	645.28	6.812	645.30	6.115	645.29
4.099	708.94	5.076	708.96	6.227	708.92	7.205	708.93	6.467	708.93
4.350	772.58	5.330	772.55	6.537	772.55	7.532	772.54	6.794	772.54
4.579	836.17	5.574	836.18	6.838	836.16	7.935	836.20	7.106	836.18
4.816	899.81	5.815	899.82	7.125	899.78	8.284	899.78	7.414	899.78

Probe 990229		Probe 990230		Probe 990231		Probe 990232		Probe 990233	
V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]
1.153	72.67	1.044	72.66	1.245	72.67	0.994	72.66	1.429	72.66
2.378	136.30	2.257	136.35	2.639	136.32	2.557	136.34	3.224	136.32
3.343	199.96	3.240	199.99	3.763	199.95	3.770	199.97	4.632	199.96
4.151	263.61	4.047	263.57	4.740	263.60	4.848	263.59	5.794	263.60
4.802	327.21	4.691	327.23	5.532	327.21	5.723	327.26	6.726	327.23
5.375	390.83	5.321	390.84	6.264	390.84	6.496	390.90	7.595	390.83
5.935	454.45	5.876	454.46	6.868	454.45	7.249	454.45	8.377	454.45
6.403	518.05	6.379	518.05	7.428	518.05	7.794	518.06	9.078	518.06
6.868	581.68	6.848	581.70	7.967	581.67	8.378	581.68	9.715	581.70
7.249	645.31	7.229	645.30	8.446	645.28	8.929	645.34	10.320	645.30
7.641	708.95	7.668	708.91	8.884	708.93	9.353	708.93	10.868	708.92
7.973	772.54	8.039	772.56	9.305	772.53	9.783	772.56	11.399	772.55
8.320	836.17	8.411	836.19	9.709	836.14	10.220	836.18	11.889	836.16
8.613	899.80	8.696	899.78	10.064	899.78	10.651	899.78	12.367	899.81

Anhang C : N₂-Niedrigdruckisothermen (77 K)

Rohdaten: N₂-Niedrigdruckisothermen (77 K), unkorrigiert für Wasser und Asche.

Probe 990224		Probe 990225		Probe 990226		Probe 990227		Probe 990228	
V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]
0.75	0.074	0.76	0	0.81	0	0.75	0	0.76	0
32.40	0.482	32.41	0.211	31.58	0.249	32.42	0.162	32.42	0.192
64.06	0.564	64.07	0.255	62.38	0.286	64.08	0.199	64.15	0.230
95.74	0.626	95.76	0.286	93.17	0.311	95.76	0.227	95.91	0.256
127.40	0.682	127.4	0.311	123.96	0.327	127.42	0.250	127.65	0.278
159.05	0.733	159.05	0.333	154.71	0.344	159.07	0.271	159.29	0.295
190.68	0.785	190.71	0.354	185.46	0.361	190.71	0.294	190.96	0.315
222.34	0.835	222.33	0.374	216.21	0.377	222.35	0.316	222.55	0.331
253.96	0.886	253.96	0.402	247.09	0.402	253.99	0.337	254.35	0.352
285.56	0.943	285.6	0.427	277.73	0.418	285.60	0.359	285.98	0.369
317.21	1.000	317.17	0.452	308.57	0.436	317.24	0.381	317.66	0.387
348.81	1.053	348.85	0.48	339.15	0.467	348.84	0.404	349.31	0.402
380.40	1.114	380.45	0.515	369.98	0.497	380.47	0.428	380.82	0.419
412.05	1.177	412.08	0.547	400.64	0.527	412.16	0.455	412.57	0.439
443.67	1.247	443.77	0.593	431.4	0.564	443.79	0.481	444.35	0.459
475.29	1.325	475.41	0.634	462.16	0.605	475.46	0.509	475.92	0.481
506.94	1.415	507.04	0.674	492.8	0.651	507.13	0.536	507.48	0.506
538.56	1.513	539.18	0.706	523.53	0.705	539.00	0.558	539.08	0.536
570.21	1.633	570.39	0.761	554.34	0.766	570.24	0.594	571.20	0.568
601.80	1.777	602.02	0.827	584.91	0.838	601.90	0.641	602.36	0.611
633.47	1.973	633.69	0.914	615.62	0.932	633.50	0.698	633.99	0.670
665.03	2.208	665.2	1.025	646.22	1.05	665.06	0.776	665.68	0.753
696.61	2.554	696.82	1.227	677.03	1.238	696.68	0.889	697.10	0.883
728.26	3.149	728.34	1.674	707.39	1.553	728.46	1.105	728.94	1.127
759.91	4.666	759.82	3.836	738.03	2.318	759.95	1.733	760.08	1.906

Probe 990229		Probe 990230		Probe 990231		Probe 990232		Probe 990233	
V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]	V (cm ³ /g _{STP})	P [mm]
0.76	0.012	0.76	0.005	0.76	0	0.76	0	0.76	0.032
32.4	0.239	32.4	0.24	32.42	0.184	32.42	0.155	32.4	0.225
64.07	0.279	64.14	0.287	64.08	0.223	64.15	0.179	64.04	0.248
95.74	0.314	95.88	0.32	95.79	0.253	95.89	0.196	95.71	0.261
127.4	0.347	127.59	0.348	127.44	0.277	127.60	0.207	127.38	0.267
159.09	0.38	159.29	0.371	159.09	0.301	159.29	0.220	159.03	0.273
190.77	0.411	191.02	0.393	190.74	0.323	190.95	0.230	190.66	0.274
222.44	0.444	222.68	0.414	222.38	0.345	222.62	0.242	222.3	0.275
254.14	0.476	254.38	0.437	254	0.366	254.25	0.255	253.93	0.277
285.78	0.512	286.08	0.461	285.62	0.39	285.92	0.267	285.56	0.28
317.45	0.548	317.7	0.479	317.24	0.408	317.58	0.279	317.2	0.281
349.08	0.585	349.35	0.503	348.89	0.431	349.26	0.294	348.85	0.285
380.68	0.625	380.92	0.523	380.55	0.45	380.88	0.310	380.4	0.284
412.39	0.665	412.68	0.551	412.15	0.473	412.57	0.326	412.05	0.288
444.1	0.709	444.38	0.577	443.83	0.498	444.18	0.346	443.74	0.291
475.76	0.755	475.83	0.6	475.61	0.521	475.88	0.364	475.32	0.296
507.54	0.799	507.55	0.634	508.22	0.522	507.55	0.386	507	0.305
539.16	0.845	539.26	0.667	538.79	0.553	539.16	0.409	538.59	0.314
570.73	0.902	570.82	0.71	570.35	0.591	570.74	0.439	570.22	0.331
602.27	0.968	602.49	0.761	601.98	0.639	602.39	0.478	601.85	0.354
633.84	1.055	634.11	0.829	633.66	0.7	633.96	0.527	633.53	0.391
665.39	1.169	665.85	0.924	665.25	0.781	665.63	0.592	665.17	0.449
696.98	1.339	697.16	1.066	696.78	0.909	697.14	0.687	696.64	0.55
728.53	1.631	728.65	1.306	728.42	1.144	728.78	0.858	728.42	0.753
759.98	2.478	759.91	1.984	760.11	1.836	759.92	1.321	760.08	1.481

Anhang D: CH₄-Hochdruckisothermen, trocken (313 K)

Rohdaten: CH₄-Hochdruckisothermen (313 K), unkorrigiert für Wasser und Asche, trockene Proben.

(1): Auswertung ohne He-Druckkorrektur, (2) mit He-Druckkorrektur, siehe Kapitel 5.2.3 und 5.2.4.

Probe 990224		Probe 990225 (1)		Probe 990225 (2)		Probe 990226	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.650	1.945	2.100	2.707	2.325	2.022	5.000	4.538
4.550	2.953	4.700	4.799	4.550	3.869	8.750	6.316
6.525	3.787	7.500	6.308	6.900	5.286	12.775	7.626
8.550	4.501	10.350	7.472	9.325	6.386	16.875	8.657
10.600	5.101	13.275	8.393	11.725	7.308	20.875	9.506
12.650	5.677	16.200	9.165	14.200	7.998	24.875	10.181
14.675	6.158	19.075	9.783	17.800	8.928	28.900	10.748
18.850	7.011	21.950	10.373	21.425	9.649	32.750	11.250
23.125	7.733	24.800	10.839	24.975	10.277	36.475	11.710
27.275	8.359	27.575	11.302	28.500	10.748	40.225	12.087
31.375	8.885	30.325	11.703	31.950	11.186	43.775	12.389
35.350	9.380	36.500	12.360	35.300	11.618	47.175	12.708
39.225	9.817	42.525	12.941	38.600	11.985	50.500	12.919
45.725	10.443	48.450	13.347	44.525	12.502	57.600	13.353
52.150	10.975	54.200	13.739	50.350	12.910	64.500	13.762
58.350	11.465	59.825	14.050	56.025	13.269	71.225	14.040
64.325	11.914	65.275	14.275	61.475	13.574	77.725	14.292
70.125	12.298	70.575	14.521	66.875	13.833	83.975	14.501
75.700	12.654	75.775	14.648	72.100	14.111	90.025	14.703
81.075	12.981	80.775	14.864	77.225	14.272	95.875	14.856
86.275	13.259	85.675	14.960	82.100	14.443	101.575	14.934
91.250	13.507	90.350	15.036	86.925	14.605	107.025	15.055
96.025	13.705	94.900	15.173	91.600	14.715	112.275	15.151
100.625	13.909	99.375	15.190	96.175	14.777	117.350	15.198
106.300	14.177	103.700	15.231	100.575	14.893	122.475	15.253
111.775	14.412	107.900	15.297	104.825	14.995	127.300	15.278
117.050	14.634	111.975	15.351	108.975	15.049	131.900	15.388
122.125	14.862	115.975	15.325	112.975	15.125	136.500	15.411
126.975	15.059	119.800	15.433	116.900	15.120	140.850	15.461
131.700	15.183	123.550	15.497	120.675	15.175	144.925	15.503
136.200	15.277	127.175	15.479	124.300	15.075	148.925	15.551
140.475	15.437	130.700	15.454	127.875	15.163	152.625	15.595
144.600	15.566	134.075	15.566	131.325	15.191	156.175	15.576
148.525	15.685	137.400	15.491	134.675	15.210	159.525	15.582
152.225	15.786	140.575	15.517	137.925	15.222		
155.825	15.826	143.600	15.499	141.050	15.262		
159.125	15.974	146.550	15.477	144.050	15.259		
162.325	16.034	149.400	15.451	146.950	15.285		
		152.100	15.453	149.725	15.374		
				152.425	15.353		
				155.000	15.361		
				157.450	15.398		
				159.800	15.361		

Anhang D: CH₄-Hochdruckisothermen, trocken (313 K)

Rohdaten: CH₄-Hochdruckisothermen (313 K), unkorrigiert für Wasser und Asche, trockene Proben.

Probe 990227		Probe 990229		Probe 990230		Probe 990231	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4.925	4.766	2.500	3.058	4.650	4.488	3.650	4.809
8.675	6.709	5.950	5.433	8.100	6.355	6.575	6.943
12.775	8.172	9.650	7.172	11.800	7.774	9.775	8.593
17.075	9.257	13.600	8.472	15.675	8.867	13.200	9.873
21.375	10.186	17.750	9.503	19.600	9.741	16.775	10.856
25.600	10.906	21.850	10.270	23.525	10.509	20.400	11.630
29.900	11.513	25.825	10.900	27.425	11.101	24.000	12.320
34.100	12.042	29.825	11.452	31.250	11.614	27.600	12.858
38.100	12.453	33.750	11.929	35.025	12.048	31.150	13.299
41.925	12.813	37.600	12.294	38.700	12.433	34.625	13.690
49.775	13.463	41.350	12.615	42.250	12.789	38.150	14.017
57.425	13.986	44.975	12.892	45.725	13.060	41.475	14.311
64.925	14.365	48.575	13.150	49.075	13.317	44.700	14.589
72.200	14.676	51.975	13.336	52.300	13.541	51.850	15.074
79.225	14.932	55.200	13.566	55.450	13.696	58.950	15.425
86.000	15.115	58.375	13.676	58.425	13.871	65.850	15.728
92.525	15.277	61.375	13.850	61.300	14.031	72.575	15.964
98.800	15.402	64.275	13.976	64.050	14.157	79.125	16.114
104.875	15.473	67.050	14.090	66.675	14.285	85.400	16.287
110.700	15.561	69.675	14.178	69.175	14.397	91.500	16.390
116.300	15.597	72.200	14.253	71.550	14.512	97.400	16.460
121.675	15.670	74.600	14.317	73.850	14.595	103.125	16.479
126.850	15.675	76.925	14.386	80.550	14.787	108.600	16.504
131.775	15.718	79.075	14.465	87.075	14.947	113.850	16.541
136.475	15.713	85.500	14.606	93.325	15.085	118.825	16.520
140.975	15.730	91.675	14.723	99.400	15.182	123.600	16.534
145.275	15.720	97.675	14.799	105.225	15.295	128.275	16.532
149.325	15.731	103.450	14.882	110.825	15.349	132.775	16.483
153.175	15.733	109.025	14.896	116.200	15.402	137.075	16.444
156.800	15.741	114.350	14.939	121.425	15.416	141.150	16.451
160.225	15.706	119.500	14.951	126.400	15.470	145.100	16.429
163.400	15.711	124.425	14.993	131.200	15.499	148.875	16.399
166.375	15.708	129.200	14.967	135.675	15.500	152.400	16.418
169.425	15.968	133.725	15.011	139.950	15.506	155.825	16.338
172.525	16.066	138.100	14.970	144.050	15.533	159.000	16.307
175.450	16.123	142.300	14.921	148.000	15.484	161.925	16.326
178.125	16.187	146.300	14.904	151.775	15.418	164.750	16.299
180.600	16.242	150.100	14.882	155.350	15.357	167.400	16.201
182.850	16.288			158.750	15.280		
184.900	16.326			161.950	15.276		
186.750	16.357			164.975	15.260		
188.375	16.394			167.775	15.268		
189.825	16.423			170.400	15.263		

Rohdaten: CH₄-Hochdruckisothermen (313 K), unkorrigiert für Wasser und Asche, trockene Proben.

Probe 990232		Probe 990233	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000
4.150	5.377	3.275	5.888
7.325	7.780	6.075	8.488
10.925	9.601	9.275	10.515
14.750	11.057	12.750	12.162
18.725	12.222	16.450	13.449
22.800	13.147	20.250	14.471
26.875	13.906	24.075	15.338
30.925	14.524	27.900	16.049
34.900	15.068	31.725	16.644
38.850	15.497	35.475	17.134
42.675	15.861	39.150	17.566
46.375	16.205	42.725	17.941
54.200	16.736	46.200	18.264
61.825	17.207	53.975	18.821
69.250	17.536	61.525	19.226
76.450	17.815	68.875	19.554
83.425	18.010	75.975	19.790
90.125	18.133	82.800	19.979
96.575	18.222	89.425	20.096
102.800	18.340	95.775	20.211
108.800	18.389	101.925	20.265
114.550	18.419	107.875	20.293
119.975	18.518	113.525	20.327
125.200	18.434	118.975	20.354
130.100	18.459	124.225	20.322
134.850	18.474	129.250	20.319
139.475	18.432	134.075	20.293
143.800	18.423	138.675	20.280
147.975	18.405	143.075	20.264
151.950	18.323	147.275	20.211
155.700	18.285	151.225	20.205
159.225	18.284	155.025	20.115
162.575	18.320	158.525	20.122
165.700	18.302	161.850	20.095
168.550	18.256	164.950	20.083
171.150	18.232	167.875	20.038
		170.550	20.009
		173.025	19.978
		175.275	19.947
		177.325	19.914
		179.175	19.882
		180.800	19.863
		182.250	19.844

Anhang E: CH₄-Hochdruckisothermen, feucht (313 K)

Rohdaten: CH₄-Hochdruckisothermen (313 K), unkorrigiert für Wasser und Asche, feuchte Proben.

Probe 990224		Probe 990225		Probe 990226		Probe 990227	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
5.625	1.116	2.625	0.936	2.700	0.869	2.450	1.439
10.600	1.911	5.025	1.937	5.100	1.971	4.650	2.951
15.625	2.460	7.500	2.682	7.550	2.834	6.975	4.046
19.025	2.834	9.975	3.282	10.000	3.514	9.325	4.993
22.625	3.125	13.550	3.995	12.400	4.163	11.675	5.769
26.100	3.443	17.025	4.643	14.800	4.689	14.025	6.395
29.400	3.685	20.525	5.144	17.175	5.056	16.300	6.969
32.550	3.986	23.975	5.518	19.500	5.422	18.600	7.472
35.650	4.183	27.325	5.947	21.775	5.722	20.900	7.840
38.675	4.376	30.600	6.309	28.250	6.545	23.200	8.171
41.625	4.566	33.850	6.574	34.625	7.164	25.325	8.557
44.475	4.784	36.975	6.872	40.850	7.670	27.525	8.846
47.250	4.929	40.075	7.059	46.825	8.118	29.675	9.110
49.975	5.036	43.075	7.287	52.750	8.490	31.825	9.323
55.650	5.240	46.000	7.548	58.525	8.739	38.375	10.074
61.325	5.476	48.850	7.711	64.175	8.937	44.825	10.583
67.050	5.637	54.700	7.944	69.650	9.113	51.075	11.064
72.350	5.872	60.375	8.172	74.950	9.306	57.175	11.454
77.400	5.973	65.900	8.382	80.150	9.373	63.100	11.788
82.225	6.090	71.250	8.672	85.175	9.494	68.875	12.010
87.000	6.198	76.475	8.838	90.000	9.555	74.400	12.228
91.625	6.328	81.550	8.983	94.750	9.566	79.850	12.425
96.125	6.407	86.425	9.135	99.275	9.630	85.125	12.580
100.450	6.470	91.175	9.269	103.775	9.610	90.200	12.729
104.675	6.484	95.800	9.385	108.025	9.719	95.025	12.763
108.775	6.524	100.275	9.516	112.250	9.707	99.925	12.899
112.700	6.589	104.650	9.559	116.275	9.753	104.625	12.920
116.575	6.609	108.900	9.621	120.200	9.788	109.275	12.948
120.325	6.657	112.975	9.698	124.075	9.777	113.875	13.181
124.250	6.630	116.975	9.691	127.825	9.718	118.175	13.161
127.750	6.697	120.775	9.564	131.425	9.722	122.350	13.323
131.125	6.756	124.500	9.560	134.925	9.718	126.225	13.256
134.400	6.770	128.125	9.544	138.275	9.703	130.075	13.344
137.600	6.778	131.625	9.743	141.525	9.680	133.875	13.425
140.675	6.742	134.950	9.804	144.650	9.686	137.500	13.289
143.650	6.813	138.225	9.858	147.675	9.649	140.975	13.302
146.525	6.841	141.425	9.761	150.525	9.676	144.300	13.394
149.300	6.863	144.450	9.791	153.350	9.590	147.225	13.346
151.950	6.844	147.400	9.778	156.025	9.570	150.400	13.380
154.500	6.857	150.200	9.787			153.475	13.298
		152.875	9.820			156.500	13.302
		155.425	9.878			159.325	13.392
		157.900	9.860			162.175	13.522
						164.850	13.497
						167.500	13.660
						169.675	13.403
						171.800	13.301
						173.825	13.252

Anhang E: CH₄-Hochdruckisothermen, feucht (313 K)

Rohdaten: CH₄-Hochdruckisothermen (313 K), unkorrigiert für Wasser und Asche, feuchte Proben.

Probe 990228		Probe 990229		Probe 990230		Probe 990231	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.450	1.176	3.450	2.197	2.400	1.388	3.700	2.242
4.675	2.496	6.875	3.983	4.600	2.912	7.250	4.234
6.975	3.536	10.325	5.439	6.900	4.113	10.850	5.811
9.350	4.314	13.850	6.486	9.225	5.084	14.525	7.000
11.675	5.053	17.325	7.390	11.525	5.925	18.175	7.926
14.000	5.652	20.800	8.126	13.900	6.522	21.825	8.687
17.525	6.465	24.225	8.720	16.225	7.057	25.450	9.280
21.050	7.139	27.600	9.301	18.475	7.587	29.000	9.839
24.500	7.697	30.950	9.678	20.725	8.029	32.525	10.225
27.850	8.231	34.250	10.085	22.950	8.380	35.950	10.609
31.150	8.704	37.500	10.470	25.150	8.668	39.325	10.886
34.500	9.092	40.650	10.784	27.275	8.980	42.600	11.162
37.800	9.411	43.750	10.992	29.375	9.260	45.775	11.362
41.075	9.713	46.750	11.233	31.400	9.533	48.875	11.523
44.200	10.028	49.675	11.457	33.400	9.773	51.875	11.756
50.550	10.460	52.525	11.629	35.375	9.917	54.825	11.876
57.100	10.917	55.200	11.758	41.700	10.445	57.675	12.031
63.100	11.248	57.800	11.983	47.850	10.918	60.475	12.071
68.925	11.560	60.350	12.056	53.875	11.242	63.125	12.218
74.725	11.839	62.800	12.189	59.750	11.542	65.750	12.214
80.175	12.056	65.225	12.285	65.450	11.782	68.275	12.246
85.425	12.261	67.500	12.403	71.000	11.963	70.675	12.390
90.625	12.413	69.850	12.407	76.350	12.182	73.025	12.456
95.700	12.541	72.025	12.526	81.625	12.281	75.350	12.465
100.625	12.588	74.350	12.660	86.725	12.386	77.625	12.501
105.325	12.631	79.600	12.732	91.675	12.501	82.775	12.609
109.750	12.780	84.750	12.838	96.500	12.560	87.650	12.630
114.200	12.784	89.850	13.000	101.175	12.630	92.425	12.649
118.650	12.952	94.800	13.112	105.700	12.676	97.300	12.695
123.150	13.012	99.525	13.179	110.100	12.738	101.875	12.727
127.325	13.030	104.175	13.341	114.400	12.676	106.200	12.715
131.400	13.140	108.725	13.463	118.500	12.765	110.450	12.517
135.525	13.252	113.125	13.460	122.525	12.663	114.500	12.493
139.450	13.344	117.325	13.630	126.400	12.683	118.475	12.365
143.275	13.592	121.425	13.437	130.125	12.683	122.300	12.253
146.525	13.423	125.400	13.553	133.800	12.640	125.975	12.285
149.550	13.361	129.250	13.504	137.300	12.681	129.700	12.159
152.525	13.406	132.950	13.514	140.750	12.610	133.325	12.172
155.175	13.392	136.950	13.544	144.025	12.623	136.750	12.088
157.975	13.278	140.525	13.690	147.150	12.689	140.125	11.954
160.825	13.174	143.925	13.661	150.200	12.677	143.575	11.957
163.475	13.198	147.275	13.745	153.150	12.654	146.850	11.850
166.000	13.169	150.550	13.723	155.925	12.682	150.050	11.663
168.650	13.273	153.700	13.668	158.625	12.634	153.200	11.661
171.150	13.398	156.600	13.836	161.300	12.650	156.175	11.744
		159.025	13.755	163.900	12.557	158.775	11.569
		161.450	13.707	166.325	12.516	161.300	11.500
		163.750	13.502			163.450	11.307

Anhang E: CH₄-Hochdruckisothermen, feucht (313 K)

Rohdaten: CH₄-Hochdruckisothermen (313 K), unkorrigiert für Wasser und Asche, feuchte Proben.

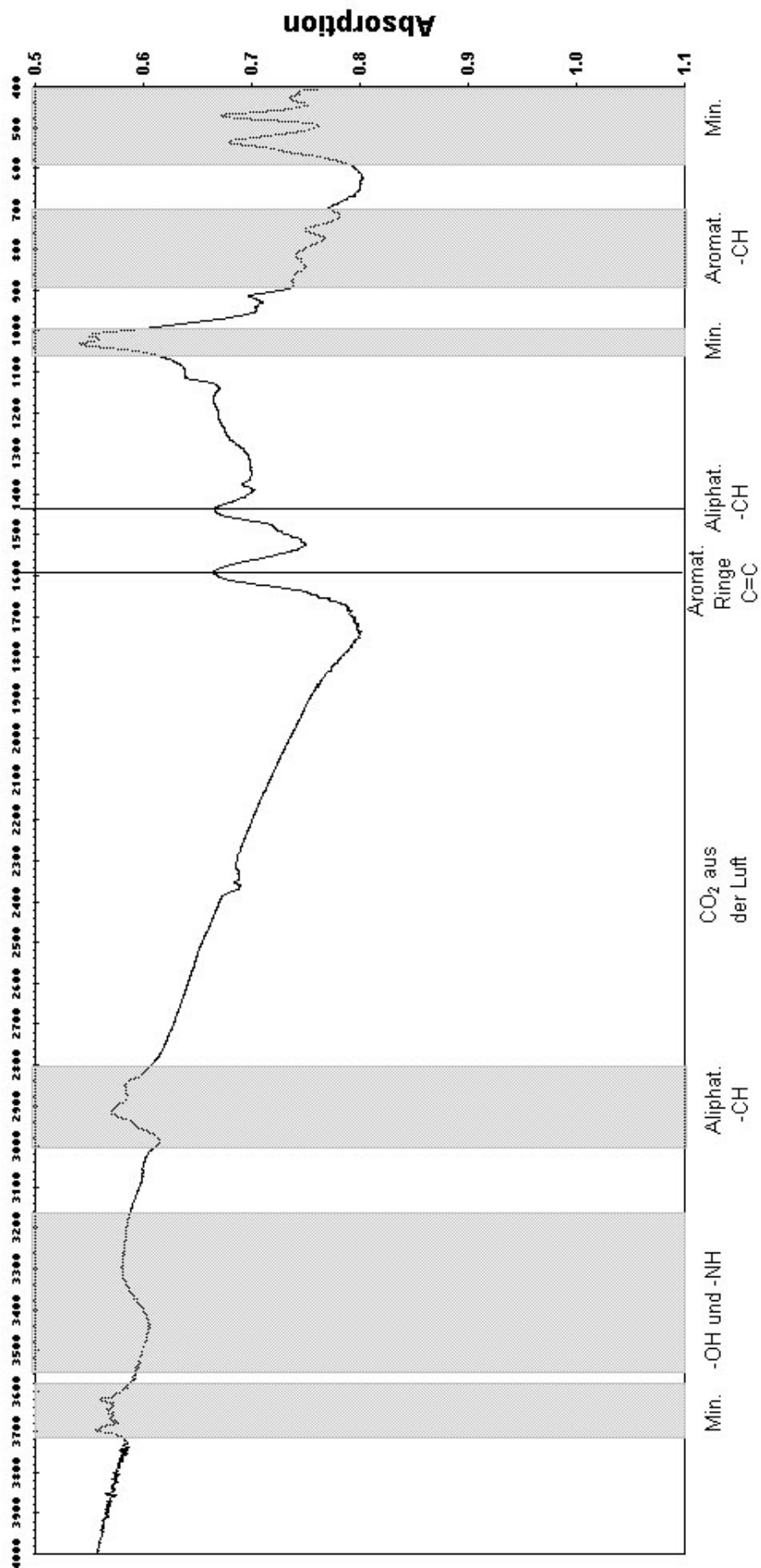
Probe 990232		Probe 990233	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000
2.425	1.413	3.050	1.321
4.575	3.089	5.950	3.595
6.825	4.449	9.000	5.319
9.125	5.539	12.100	6.716
11.450	6.470	15.200	7.841
13.775	7.203	18.325	8.818
16.100	7.854	21.450	9.612
18.375	8.477	24.575	10.250
20.725	8.885	27.625	10.790
27.250	10.003	30.600	11.295
33.750	10.833	33.550	11.736
40.100	11.523	36.400	12.140
46.325	12.083	39.250	12.479
52.400	12.580	42.025	12.747
58.350	12.944	44.725	13.011
64.150	13.215	47.350	13.237
69.800	13.389	49.900	13.459
75.275	13.568	52.375	13.642
80.550	13.724	54.775	13.786
85.700	13.878	57.100	13.960
90.750	13.903	59.350	14.130
95.675	13.915	61.525	14.259
100.425	13.963	63.650	14.351
105.325	14.065	65.725	14.404
109.850	14.058	67.675	14.519
114.175	14.019	69.575	14.561
118.350	13.900	71.425	14.563
122.475	13.818	73.200	14.596
126.650	13.949	74.875	14.694
130.450	13.815	80.025	14.818
134.225	13.794	85.075	14.892
137.750	13.676	89.975	14.950
141.175	13.668	94.700	14.989
144.450	13.569	99.350	15.017
147.600	13.482	103.875	15.031
150.650	13.493	108.250	15.104
153.775	13.437	112.450	15.051
156.850	13.410	116.575	15.063
		120.600	14.990
		124.500	14.944
		128.275	14.924
		131.925	14.858
		135.600	14.838
		139.225	14.894
		142.675	14.960
		145.975	14.950
		148.975	14.866
		151.775	14.850
		154.600	14.743
		157.325	14.589
		159.900	14.529
		162.400	14.389

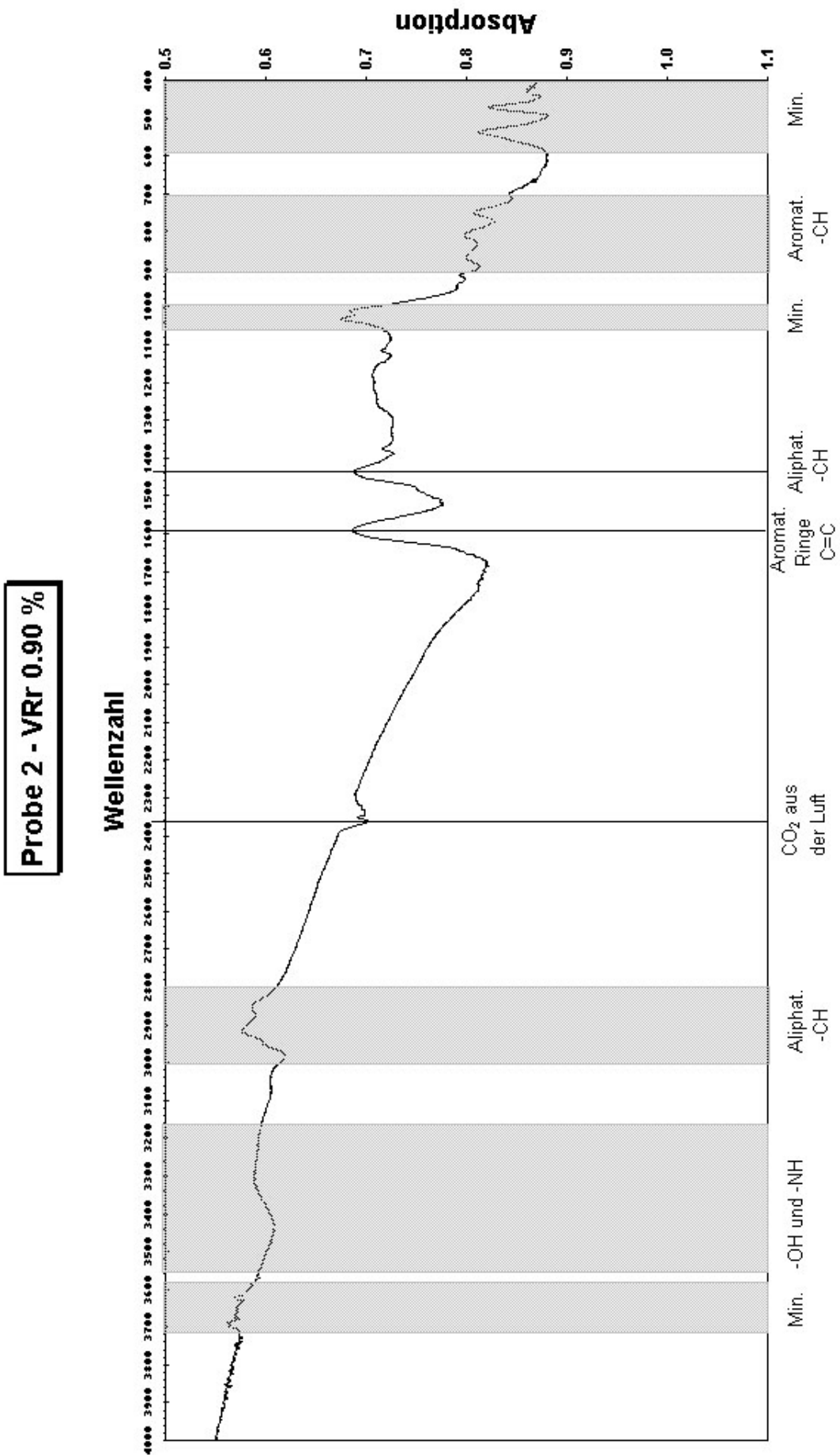
Rohdaten: CO₂-Hochdruckisothermen (275 K), unkorrigiert für Wasser und Asche.

Probe 990224		Probe 990225		Probe 990226		Probe 990227	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.136	6.175	2.272	9.774	0.816	9.579	0.576	8.172
3.328	12.032	4.864	14.043	2.304	14.601	1.712	13.718
6.192	16.110	8.160	17.321	4.320	18.200	3.680	18.255
8.048	18.113	11.840	19.847	6.736	21.074	6.080	21.452
9.936	19.761	15.504	21.783	9.344	23.297	8.848	23.928
11.808	21.148	18.864	23.208	12.128	25.247	11.808	25.942
13.632	22.382	22.032	24.328	15.088	26.866	14.704	27.494
15.456	23.484	24.976	25.245	17.632	28.147	17.568	28.746
19.264	25.454	27.728	25.997	20.080	29.193	20.272	29.781
23.712	27.413	30.288	26.723	22.368	30.026	22.832	30.601
27.664	28.960	32.624	27.203	24.496	30.832	25.488	31.365
31.168	30.178	34.608	27.561	26.496	31.563	28.272	32.045
34.224	29.598	36.256	24.941	28.560	32.123	30.832	32.560
36.464	24.890	36.512	24.630	31.824	28.603	33.136	33.143
						35.120	32.815
Probe 990228		Probe 990229		Probe 990230		Probe 990231	
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.344	11.598	0.912	8.236	0.544	8.390	0.896	10.472
3.840	17.797	2.512	14.181	1.456	13.471	2.576	16.698
7.248	21.870	5.600	18.856	3.408	18.455	4.896	20.685
11.088	24.784	8.960	21.594	6.016	22.046	8.480	24.185
14.832	26.864	12.432	23.528	8.960	24.749	12.144	26.499
18.384	28.422	15.872	24.947	12.064	26.848	16.128	28.305
21.776	29.582	19.056	26.030	15.136	28.495	19.744	29.574
24.992	30.541	22.176	26.916	17.936	29.750	23.088	30.500
28.064	31.261	25.328	27.638	20.336	30.654	26.096	31.199
30.752	31.820	28.240	28.131	22.800	31.456	28.816	31.767
33.232	32.151	31.424	28.597	25.136	32.170	31.728	30.790
35.344	30.882	34.512	27.631	27.856	32.884	35.264	25.609
36.400	29.151	36.256	24.918	30.352	33.455	36.384	24.057
36.480	29.068	36.368	24.820	32.640	33.972	36.576	23.786
36.496	29.075	36.224	25.512	34.736	34.352	36.592	23.831
Probe 990232		Probe 990233					
P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})	P (bar)	V (cm ³ g ⁻¹ _{STP})				
0.000	0.000	0.000	0.000				
0.384	8.792	0.448	13.257				
0.512	10.213	1.216	20.283				
0.512	10.268	2.688	26.021				
1.088	14.277	4.864	30.345				
1.760	17.061	7.536	33.604				
3.520	21.226	10.464	36.118				
7.152	25.830	13.504	38.069				
11.520	29.040	16.528	39.537				
16.048	31.296	19.536	40.815				
20.480	32.908	22.368	41.786				
24.688	34.029	25.104	42.593				
28.496	34.848	27.680	43.204				
31.648	35.343	30.064	43.744				
31.616	35.439	32.224	44.273				
31.616	35.466	34.208	44.641				

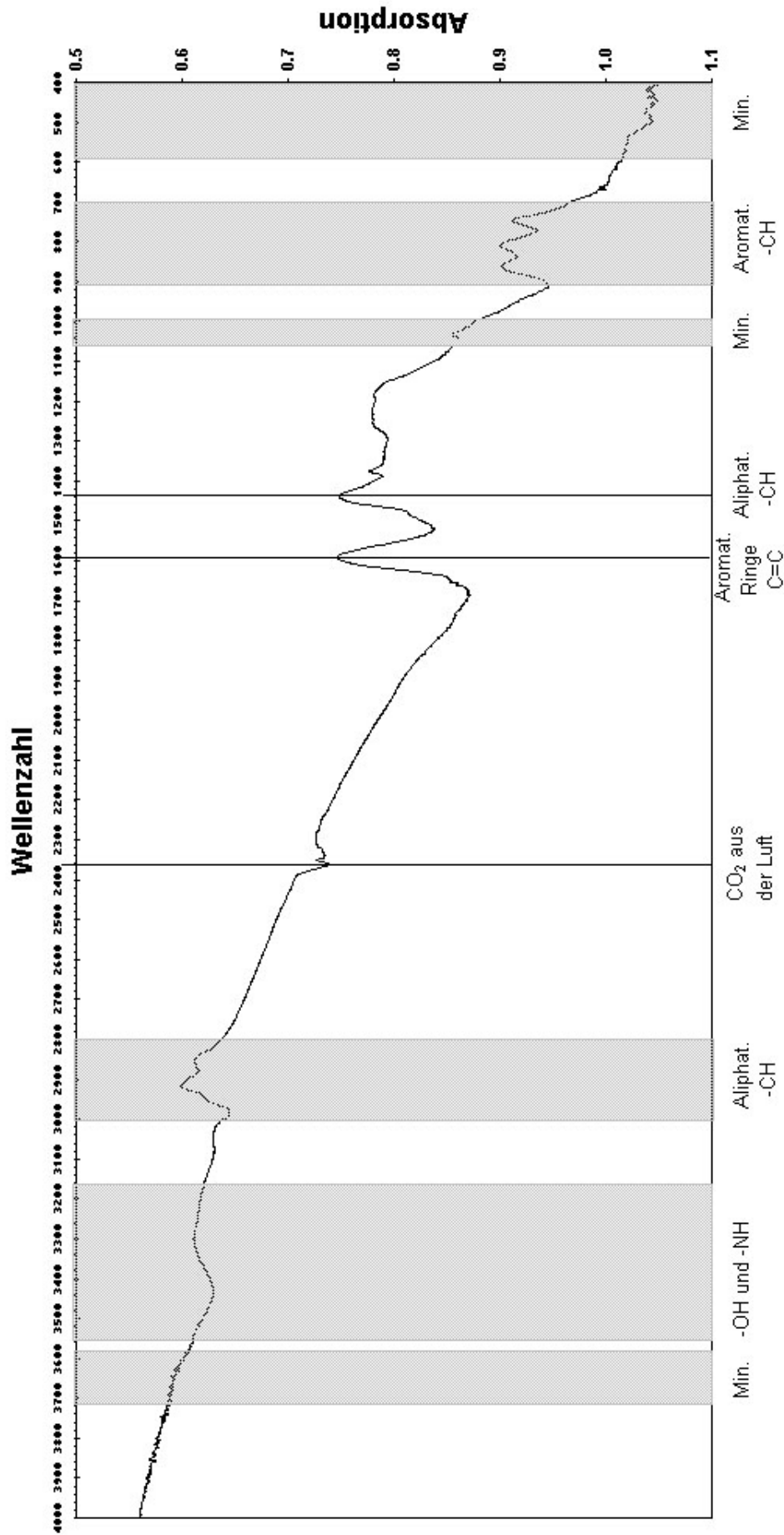
Probe1 - VRr 0.76 %

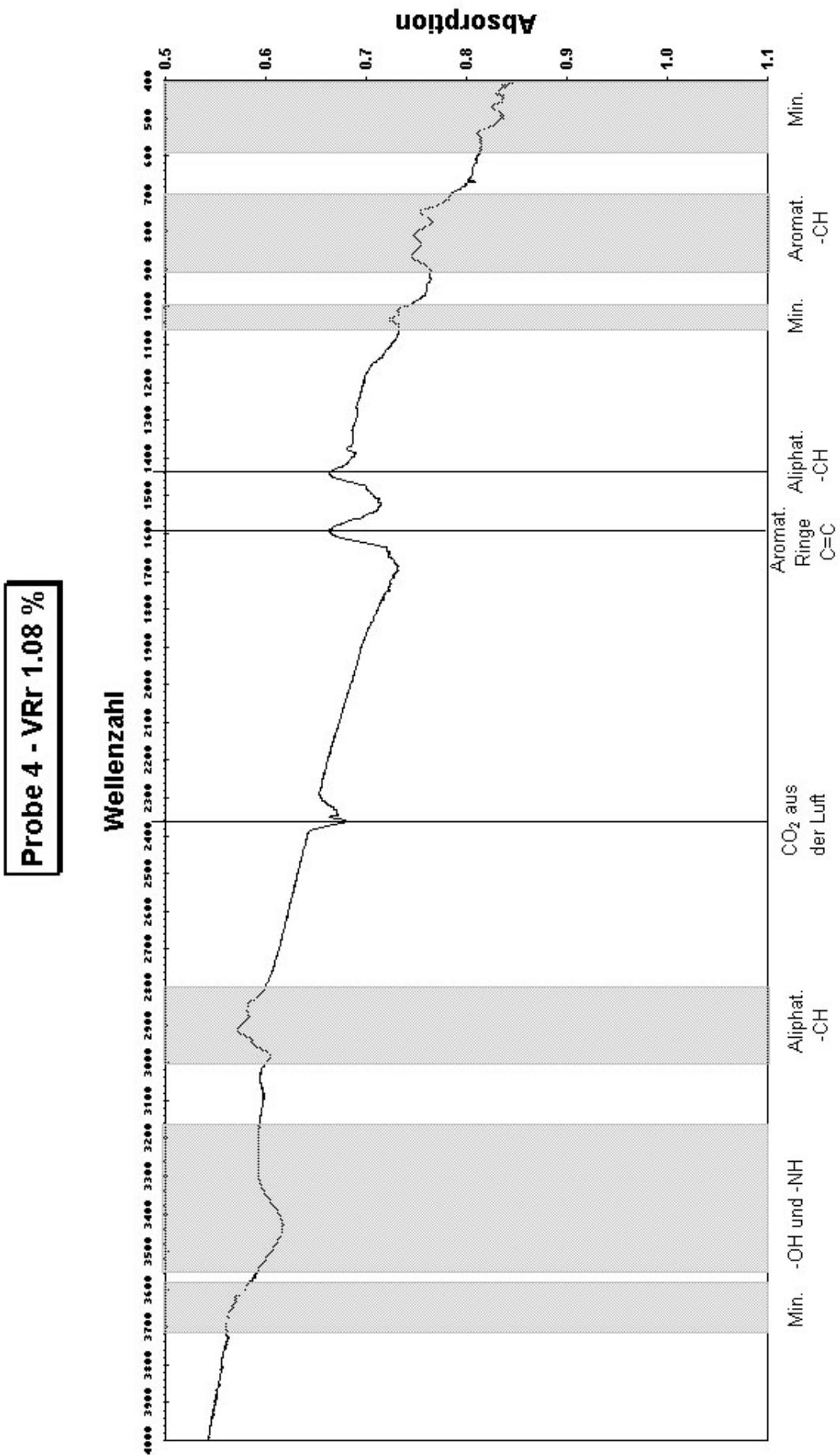
Wellenzahl

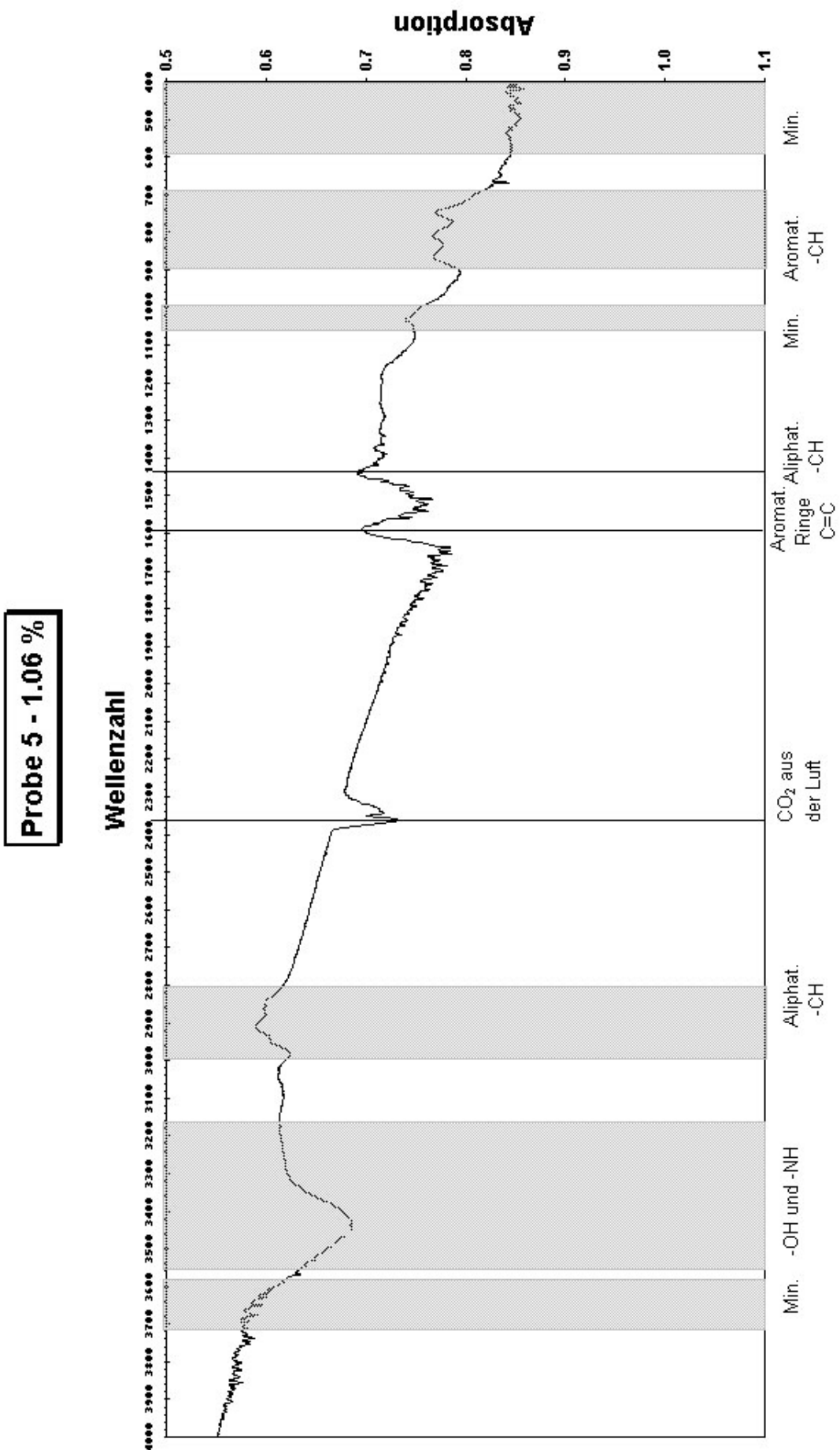




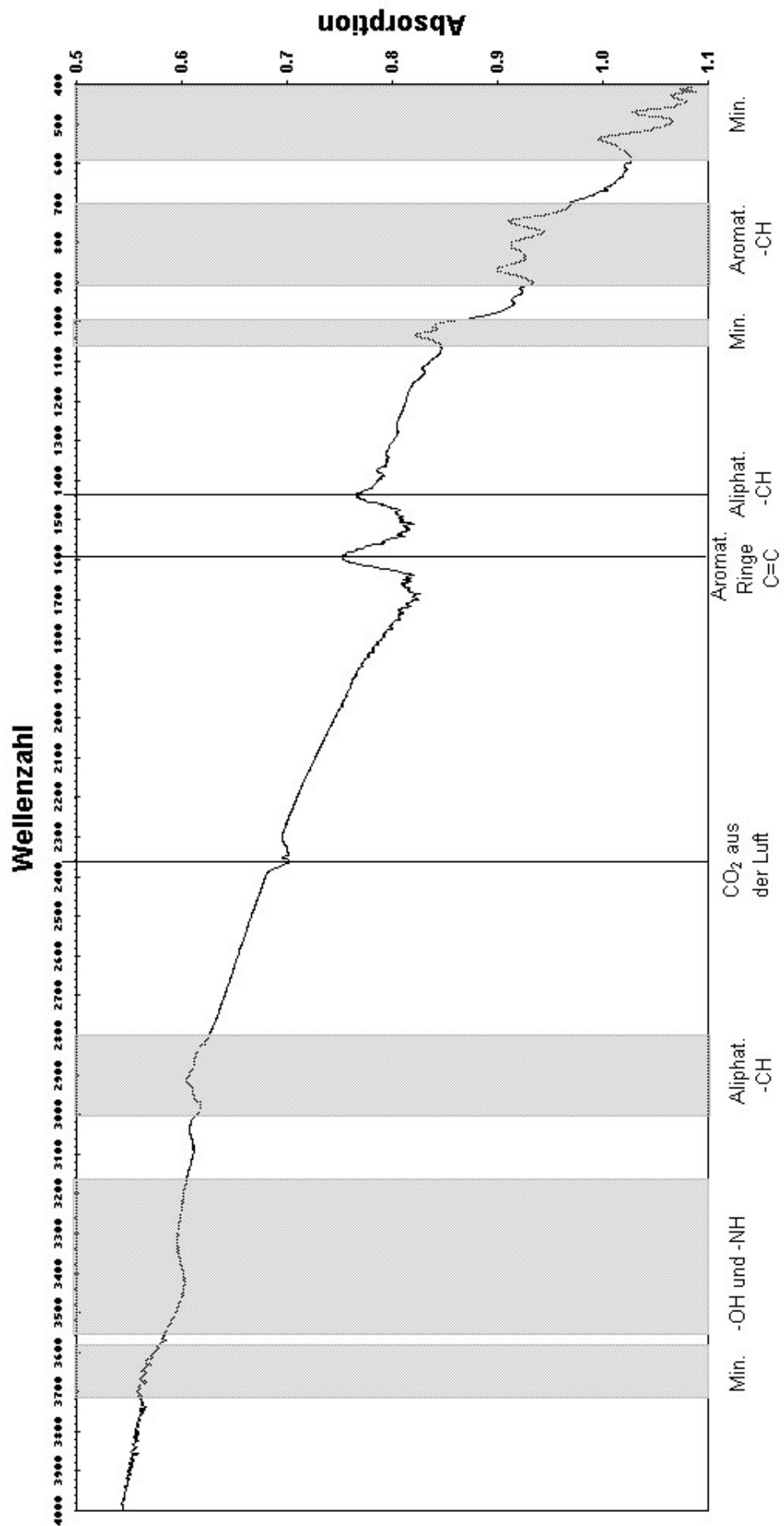
Probe 3 - VRr 0.94 %



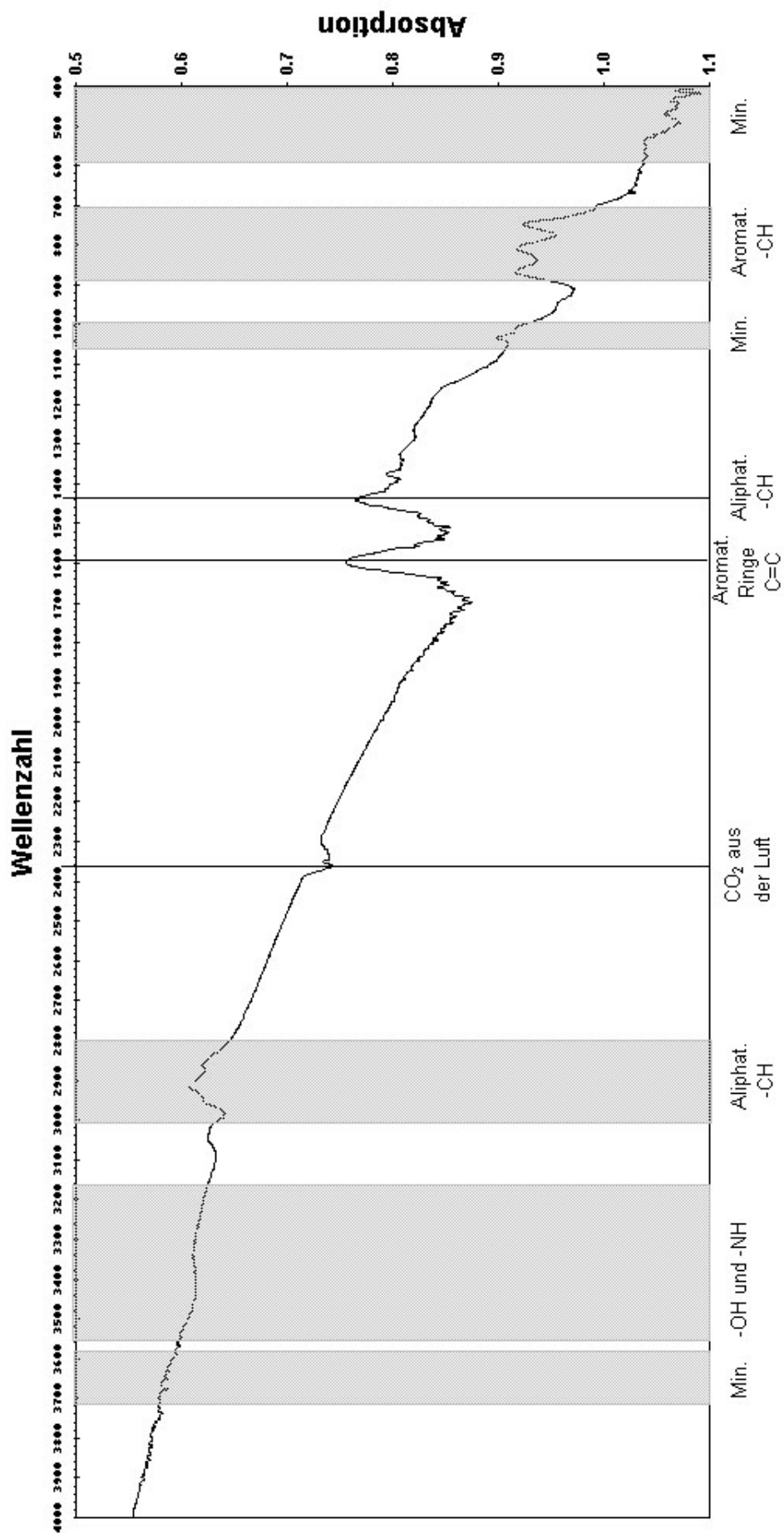




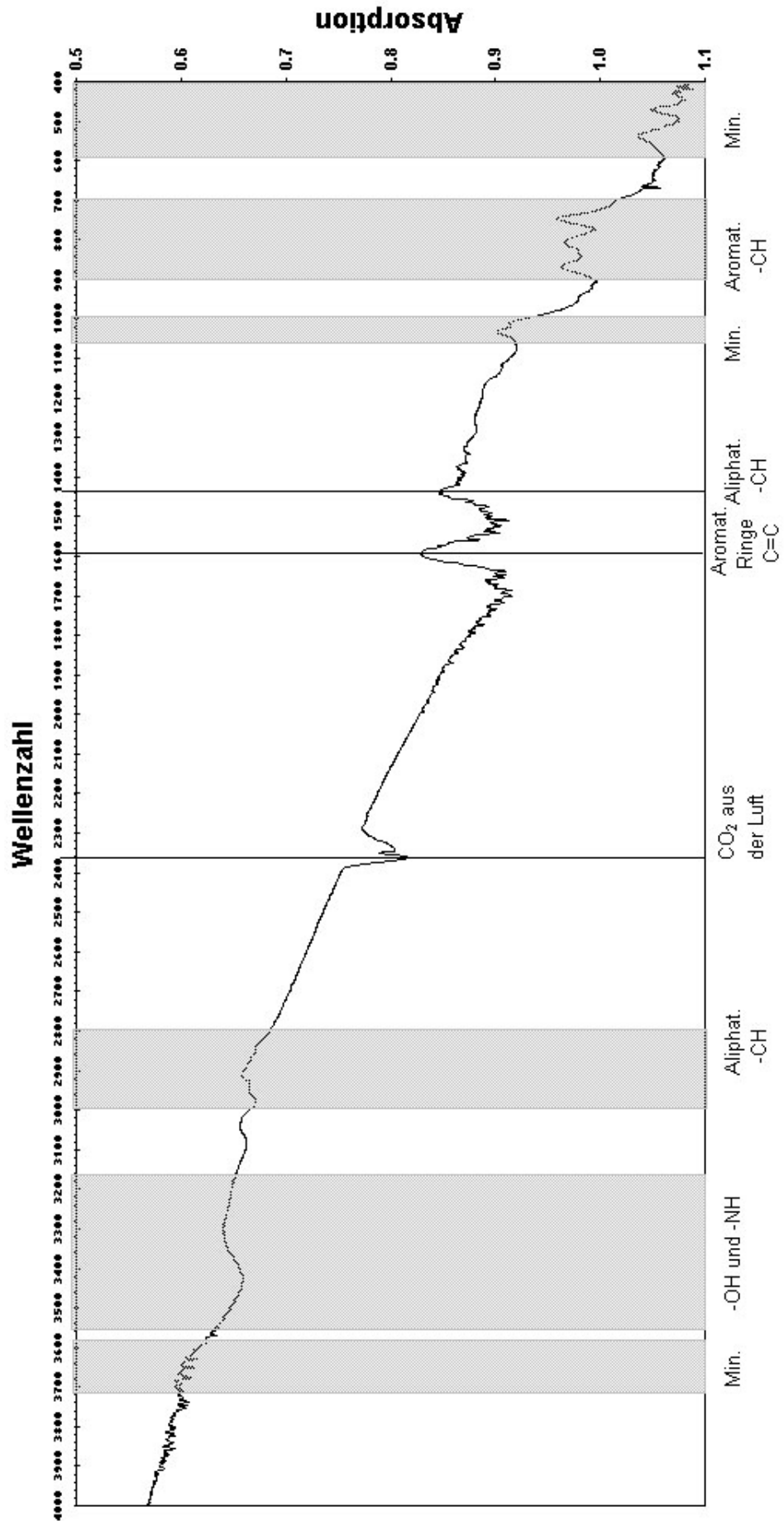
Probe 6 - VRr 1.52 %



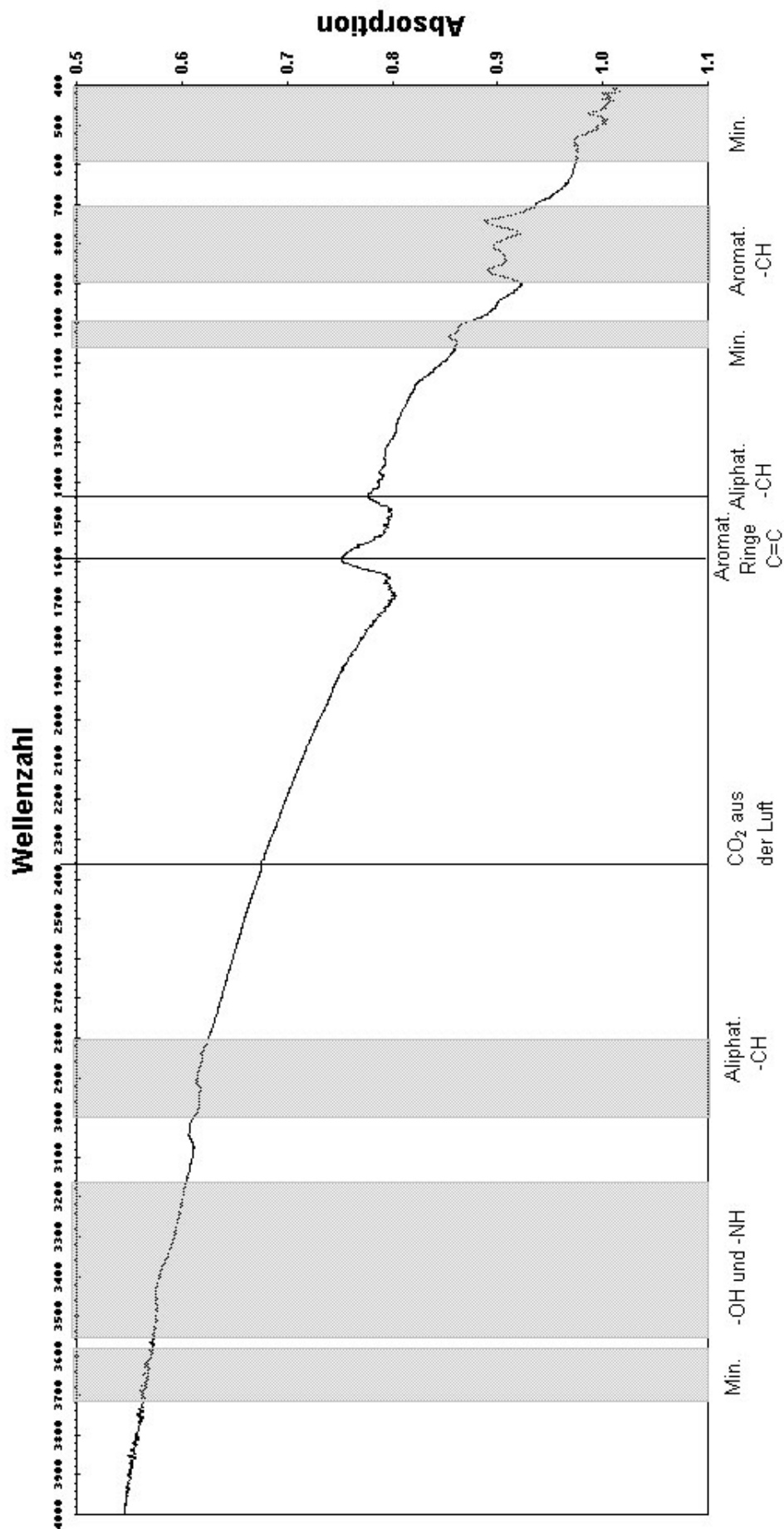
Probe 7 - VRr 1.40 %



Probe 8 - VRr 1.72 %

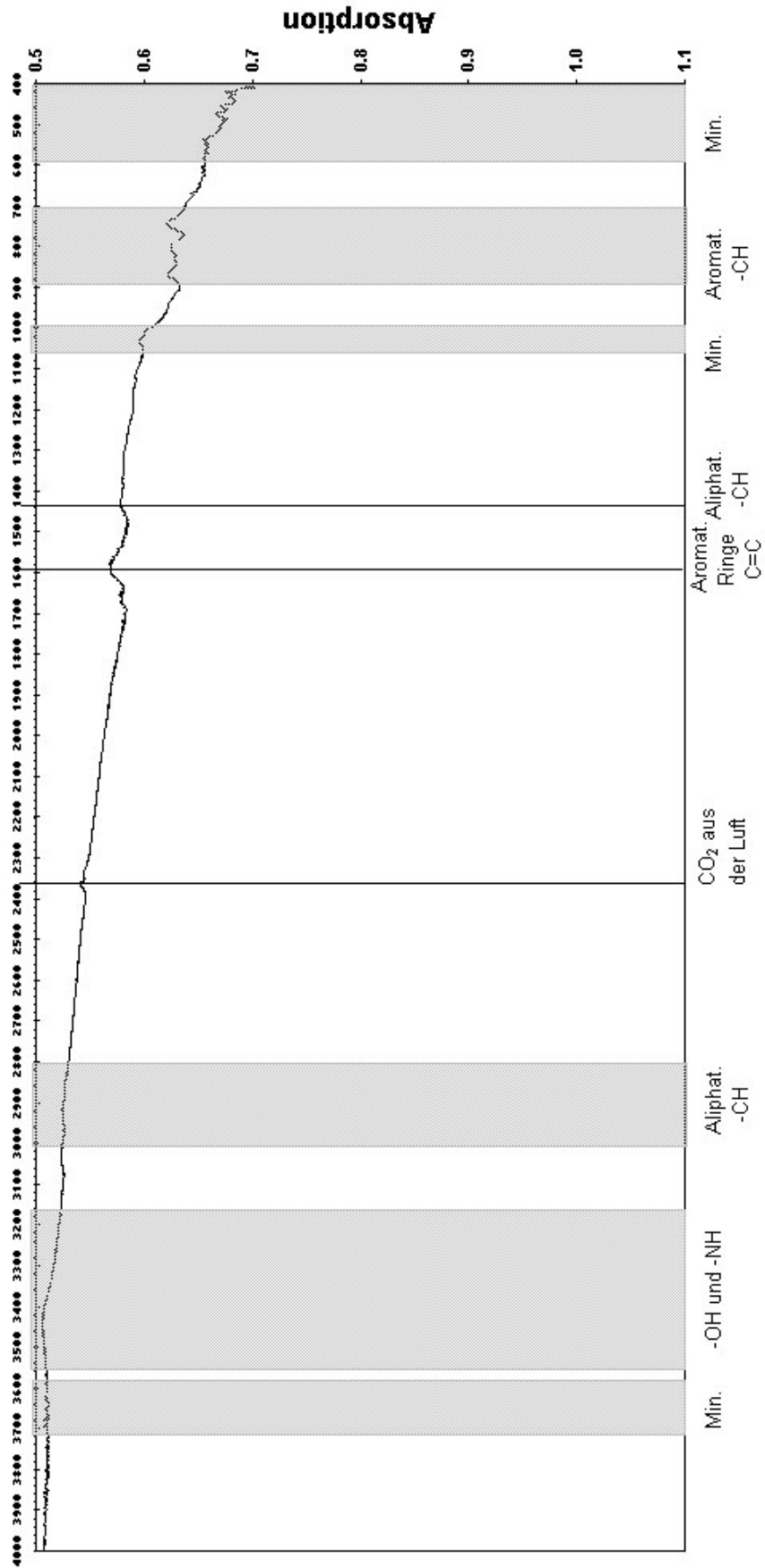


Probe 9 - VRr 1.94 %



Probe 10 - VRr 2.23 %

Wellenzahl



Anhang H: Neutronenintensitätsverteilungen

Rohdaten: Neutronenintensitätsverteilungen, unkorrigiert für inkohärenten Hintergrund und Ausreißern.

Probe 990224				Probe 990225			
Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)
2.48E-03	4.89E+03	2.37E-02	2.85E+00	2.48E-03	5.89E+03	2.37E-02	2.00E+00
3.07E-03	2.72E+03	2.47E-02	2.47E+00	2.71E-03	5.57E+03	2.47E-02	1.77E+00
3.43E-03	1.62E+03	2.56E-02	2.37E+00	3.07E-03	3.07E+03	2.56E-02	1.65E+00
3.80E-03	1.09E+03	2.65E-02	2.44E+00	3.43E-03	1.76E+03	2.66E-02	1.42E+00
4.20E-03	7.95E+02	2.66E-02	2.00E+00	3.80E-03	1.16E+03	2.76E-02	1.27E+00
4.59E-03	5.87E+02	2.76E-02	1.80E+00	4.20E-03	8.11E+02	2.85E-02	1.19E+00
4.97E-03	4.52E+02	2.85E-02	1.63E+00	4.59E-03	5.90E+02	2.95E-02	1.09E+00
5.34E-03	3.55E+02	2.95E-02	1.54E+00	4.97E-03	4.48E+02	3.04E-02	1.01E+00
5.73E-03	2.84E+02	2.99E-02	1.68E+00	5.34E-03	3.39E+02	3.14E-02	9.31E-01
6.11E-03	2.25E+02	3.04E-02	1.41E+00	5.73E-03	2.65E+02	3.24E-02	8.49E-01
6.49E-03	1.82E+02	3.14E-02	1.35E+00	6.11E-03	2.09E+02	3.33E-02	8.59E-01
6.88E-03	1.46E+02	3.24E-02	1.19E+00	6.49E-03	1.69E+02	3.36E-02	8.55E-01
7.26E-03	1.25E+02	3.33E-02	1.22E+00	6.88E-03	1.31E+02	3.43E-02	8.23E-01
7.64E-03	1.09E+02	3.36E-02	1.16E+00	7.26E-03	1.12E+02	3.52E-02	7.76E-01
8.02E-03	9.08E+01	3.43E-02	1.13E+00	7.64E-03	9.66E+01	3.61E-02	6.12E-01
8.40E-03	7.80E+01	3.52E-02	1.06E+00	8.02E-03	7.89E+01	3.71E-02	6.29E-01
8.47E-03	8.52E+01	3.61E-02	8.98E-01	8.40E-03	6.83E+01	3.73E-02	6.79E-01
8.78E-03	6.92E+01	3.71E-02	9.36E-01	8.47E-03	7.45E+01	3.80E-02	5.71E-01
9.16E-03	5.82E+01	3.73E-02	8.86E-01	8.78E-03	5.73E+01	4.10E-02	6.06E-01
9.44E-03	5.82E+01	3.80E-02	8.99E-01	9.16E-03	4.98E+01	4.48E-02	5.26E-01
9.54E-03	5.06E+01	4.10E-02	7.27E-01	9.44E-03	4.95E+01	4.87E-02	4.93E-01
9.93E-03	4.50E+01	4.48E-02	6.32E-01	9.54E-03	4.25E+01	5.25E-02	4.55E-01
1.03E-02	4.03E+01	4.87E-02	5.47E-01	9.93E-03	3.63E+01	5.62E-02	4.30E-01
1.04E-02	4.30E+01	5.25E-02	4.76E-01	1.03E-02	3.25E+01	6.00E-02	4.23E-01
1.07E-02	3.49E+01	5.62E-02	4.37E-01	1.04E-02	3.60E+01	6.38E-02	3.92E-01
1.11E-02	3.13E+01	6.00E-02	4.11E-01	1.07E-02	2.75E+01	6.76E-02	3.71E-01
1.13E-02	3.27E+01	6.38E-02	3.67E-01	1.11E-02	2.59E+01	7.14E-02	3.68E-01
1.14E-02	2.73E+01	6.76E-02	3.33E-01	1.13E-02	2.65E+01	7.51E-02	3.70E-01
1.18E-02	2.38E+01	7.14E-02	3.24E-01	1.14E-02	2.25E+01	7.89E-02	3.54E-01
1.22E-02	2.32E+01	7.51E-02	3.11E-01	1.18E-02	1.92E+01	8.27E-02	3.61E-01
1.23E-02	2.53E+01	7.89E-02	2.98E-01	1.22E-02	1.81E+01	8.65E-02	3.56E-01
1.26E-02	2.08E+01	8.27E-02	2.91E-01	1.23E-02	2.04E+01	9.04E-02	3.35E-01
1.30E-02	1.80E+01	8.65E-02	2.82E-01	1.26E-02	1.66E+01	9.41E-02	3.33E-01
1.33E-02	1.92E+01	9.04E-02	2.66E-01	1.30E-02	1.36E+01	9.79E-02	3.37E-01
1.34E-02	1.74E+01	9.41E-02	2.64E-01	1.33E-02	1.51E+01	1.02E-01	3.33E-01
1.37E-02	1.65E+01	9.79E-02	2.60E-01	1.34E-02	1.41E+01	1.05E-01	3.22E-01
1.41E-02	1.35E+01	1.02E-01	2.56E-01	1.37E-02	1.11E+01	1.09E-01	3.26E-01
1.42E-02	1.56E+01	1.05E-01	2.45E-01	1.41E-02	1.05E+01	1.13E-01	3.21E-01
1.45E-02	1.29E+01	1.09E-01	2.37E-01	1.42E-02	1.20E+01	1.17E-01	3.19E-01
1.49E-02	1.09E+01	1.13E-01	2.40E-01	1.45E-02	9.36E+00	1.21E-01	3.25E-01
1.51E-02	1.27E+01	1.17E-01	2.35E-01	1.49E-02	8.17E+00	1.24E-01	3.26E-01
1.52E-02	1.11E+01	1.21E-01	2.37E-01	1.51E-02	9.85E+00	1.28E-01	3.20E-01
1.61E-02	1.01E+01	1.24E-01	2.39E-01	1.61E-02	7.69E+00	1.32E-01	3.28E-01
1.71E-02	7.85E+00	1.32E-01	2.41E-01	1.71E-02	5.82E+00	1.36E-01	3.42E-01
1.80E-02	6.90E+00	1.36E-01	2.55E-01	1.80E-02	5.15E+00	1.40E-01	3.31E-01
1.89E-02	5.78E+00	1.40E-01	2.40E-01	1.89E-02	4.33E+00	1.43E-01	3.22E-01
1.99E-02	4.97E+00	1.43E-01	2.32E-01	1.99E-02	3.58E+00	1.47E-01	3.13E-01
2.09E-02	4.36E+00	1.47E-01	2.35E-01	2.09E-02	3.11E+00	1.50E-01	3.18E-01
2.18E-02	3.72E+00			2.18E-02	2.63E+00		
2.28E-02	3.27E+00			2.28E-02	2.36E+00		

Rohdaten: Neutronenintensitätsverteilungen, unkorrigiert für inkohärenten Hintergrund und Ausreißern.

Probe 990226				Probe 990227			
Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)
2.48E-03	6.67E+03	2.28E-02	1.78E+00	2.48E-03	1.10E+04	2.47E-02	2.47E+00
2.71E-03	5.94E+03	2.37E-02	1.60E+00	2.71E-03	1.04E+04	2.56E-02	2.31E+00
3.07E-03	3.16E+03	2.47E-02	1.40E+00	3.07E-03	5.32E+03	2.65E-02	2.44E+00
3.43E-03	1.78E+03	2.56E-02	1.29E+00	3.43E-03	2.91E+03	2.66E-02	2.00E+00
3.80E-03	1.13E+03	2.66E-02	1.08E+00	3.80E-03	1.82E+03	2.76E-02	1.91E+00
4.20E-03	7.77E+02	2.76E-02	1.02E+00	4.20E-03	1.24E+03	2.85E-02	1.79E+00
4.59E-03	5.53E+02	2.85E-02	9.34E-01	4.59E-03	8.71E+02	2.95E-02	1.67E+00
4.97E-03	4.10E+02	2.95E-02	8.86E-01	4.97E-03	6.41E+02	2.99E-02	1.88E+00
5.34E-03	3.06E+02	2.99E-02	9.85E-01	5.34E-03	4.80E+02	3.04E-02	1.67E+00
5.73E-03	2.36E+02	3.04E-02	7.90E-01	5.73E-03	3.67E+02	3.14E-02	1.63E+00
6.11E-03	1.84E+02	3.14E-02	7.44E-01	6.11E-03	2.81E+02	3.24E-02	1.39E+00
6.49E-03	1.46E+02	3.24E-02	6.94E-01	6.49E-03	2.27E+02	3.33E-02	1.47E+00
6.88E-03	1.15E+02	3.33E-02	7.09E-01	6.88E-03	1.72E+02	3.36E-02	1.46E+00
7.26E-03	9.41E+01	3.36E-02	7.17E-01	7.26E-03	1.46E+02	3.43E-02	1.42E+00
7.64E-03	7.94E+01	3.43E-02	6.44E-01	7.64E-03	1.26E+02	3.52E-02	1.25E+00
8.02E-03	6.61E+01	3.52E-02	5.68E-01	8.02E-03	1.02E+02	3.61E-02	1.16E+00
8.40E-03	5.59E+01	3.61E-02	5.31E-01	8.40E-03	8.62E+01	3.71E-02	1.25E+00
8.47E-03	6.33E+01	3.71E-02	6.01E-01	8.47E-03	9.69E+01	3.73E-02	1.29E+00
8.78E-03	4.78E+01	3.73E-02	5.89E-01	8.78E-03	7.29E+01	3.80E-02	1.03E+00
9.16E-03	4.05E+01	4.10E-02	5.20E-01	9.16E-03	6.15E+01	4.10E-02	1.15E+00
9.44E-03	4.13E+01	4.48E-02	4.78E-01	9.44E-03	6.30E+01	4.48E-02	1.09E+00
9.54E-03	3.50E+01	4.87E-02	4.56E-01	9.54E-03	5.27E+01	4.87E-02	1.04E+00
9.93E-03	3.04E+01	5.25E-02	4.28E-01	9.93E-03	4.58E+01	5.25E-02	1.02E+00
1.03E-02	2.65E+01	5.62E-02	4.03E-01	1.03E-02	3.86E+01	5.62E-02	9.90E-01
1.04E-02	2.91E+01	6.00E-02	3.93E-01	1.04E-02	4.52E+01	6.00E-02	9.88E-01
1.07E-02	2.24E+01	6.38E-02	3.78E-01	1.07E-02	3.35E+01	6.38E-02	9.51E-01
1.11E-02	2.04E+01	6.76E-02	3.48E-01	1.11E-02	3.05E+01	6.76E-02	8.96E-01
1.13E-02	2.18E+01	7.14E-02	3.56E-01	1.13E-02	3.29E+01	7.14E-02	9.10E-01
1.14E-02	1.75E+01	7.51E-02	3.55E-01	1.14E-02	2.57E+01	7.51E-02	9.04E-01
1.18E-02	1.56E+01	7.89E-02	3.41E-01	1.18E-02	2.28E+01	7.89E-02	8.90E-01
1.22E-02	1.52E+01	8.27E-02	3.42E-01	1.22E-02	2.23E+01	8.27E-02	8.86E-01
1.23E-02	1.63E+01	8.65E-02	3.34E-01	1.23E-02	2.53E+01	8.65E-02	8.78E-01
1.26E-02	1.36E+01	9.41E-02	3.28E-01	1.26E-02	1.84E+01	9.04E-02	8.47E-01
1.30E-02	1.15E+01	1.02E-01	3.28E-01	1.30E-02	1.67E+01	9.41E-02	8.52E-01
1.33E-02	1.21E+01	1.05E-01	3.16E-01	1.33E-02	1.86E+01	9.79E-02	8.54E-01
1.34E-02	1.10E+01	1.09E-01	3.19E-01	1.34E-02	1.58E+01	1.02E-01	8.59E-01
1.37E-02	9.79E+00	1.13E-01	3.15E-01	1.37E-02	1.43E+01	1.05E-01	8.29E-01
1.41E-02	8.72E+00	1.17E-01	3.08E-01	1.41E-02	1.03E+01	1.09E-01	8.27E-01
1.42E-02	9.33E+00	1.21E-01	3.20E-01	1.42E-02	1.48E+01	1.13E-01	8.23E-01
1.45E-02	6.84E+00	1.24E-01	3.15E-01	1.49E-02	9.81E+00	1.17E-01	8.21E-01
1.49E-02	6.53E+00	1.28E-01	3.12E-01	1.51E-02	1.17E+01	1.21E-01	8.35E-01
1.51E-02	7.44E+00	1.32E-01	3.30E-01	1.61E-02	9.18E+00	1.24E-01	8.28E-01
1.52E-02	6.04E+00	1.36E-01	3.31E-01	1.71E-02	7.26E+00	1.28E-01	8.31E-01
1.61E-02	5.95E+00	1.40E-01	3.31E-01	1.80E-02	6.48E+00	1.32E-01	8.58E-01
1.71E-02	4.47E+00	1.43E-01	3.10E-01	1.89E-02	5.49E+00	1.36E-01	9.03E-01
1.80E-02	3.96E+00	1.47E-01	3.04E-01	1.99E-02	4.55E+00	1.40E-01	8.70E-01
1.89E-02	3.33E+00	1.50E-01	3.08E-01	2.09E-02	4.05E+00	1.43E-01	8.04E-01
1.99E-02	2.83E+00			2.18E-02	3.46E+00	1.47E-01	7.99E-01
2.09E-02	2.46E+00			2.28E-02	3.08E+00	1.50E-01	8.06E-01
2.18E-02	2.07E+00			2.37E-02	2.78E+00		

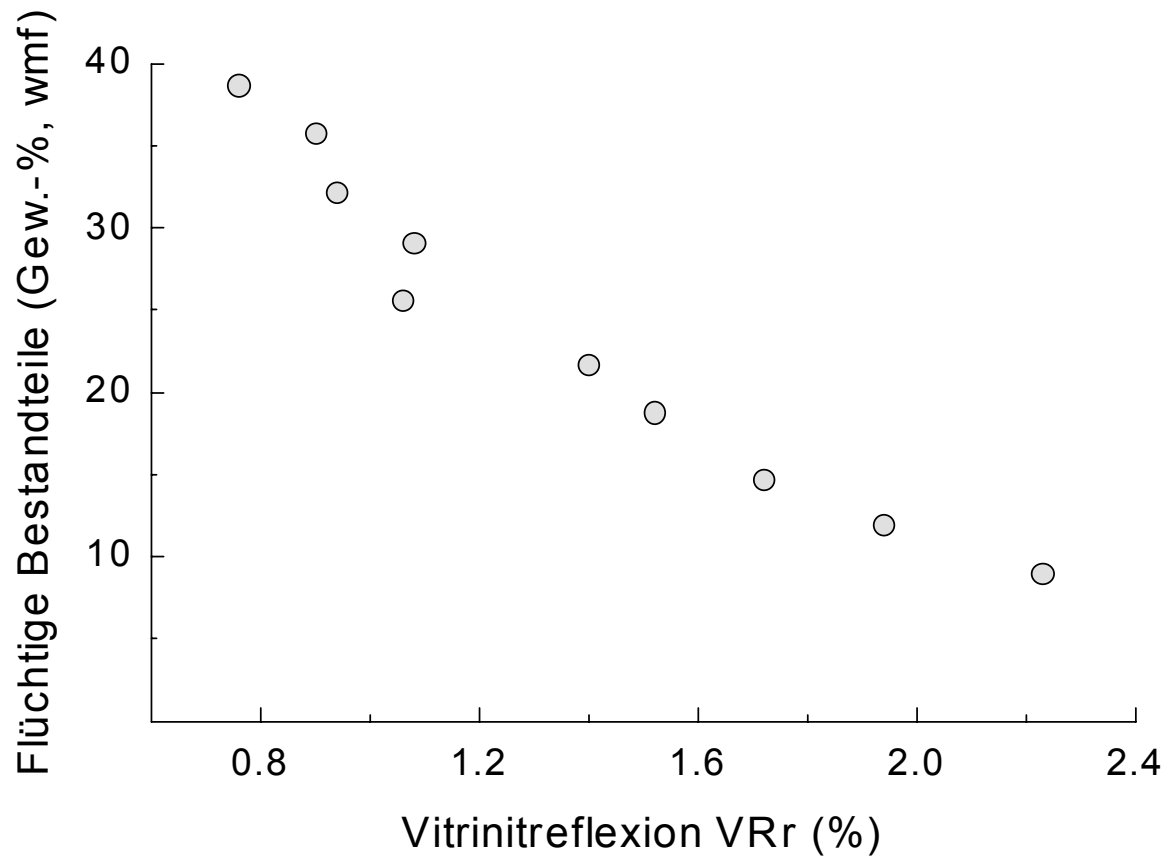
Anhang H: Neutronenintensitätsverteilungen

Rohdaten: Neutronenintensitätsverteilungen, unkorrigiert für inkohärenten Hintergrund und Ausreissern.

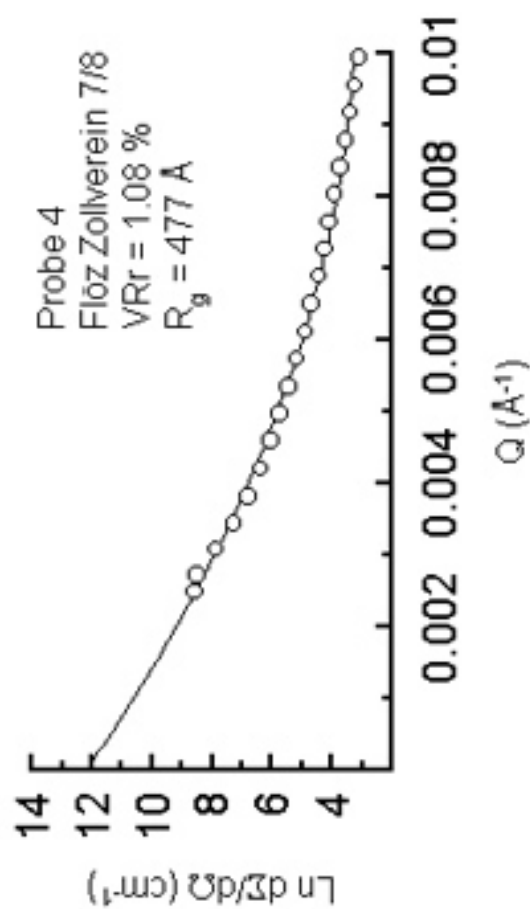
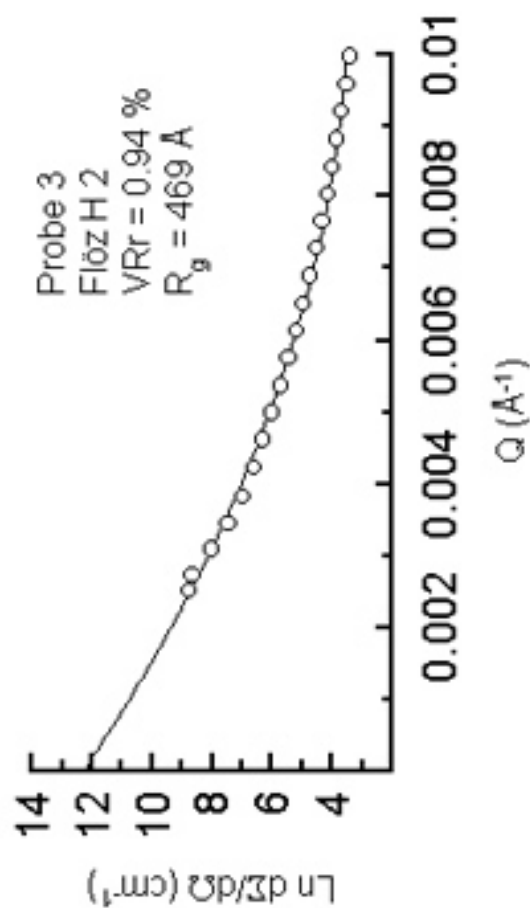
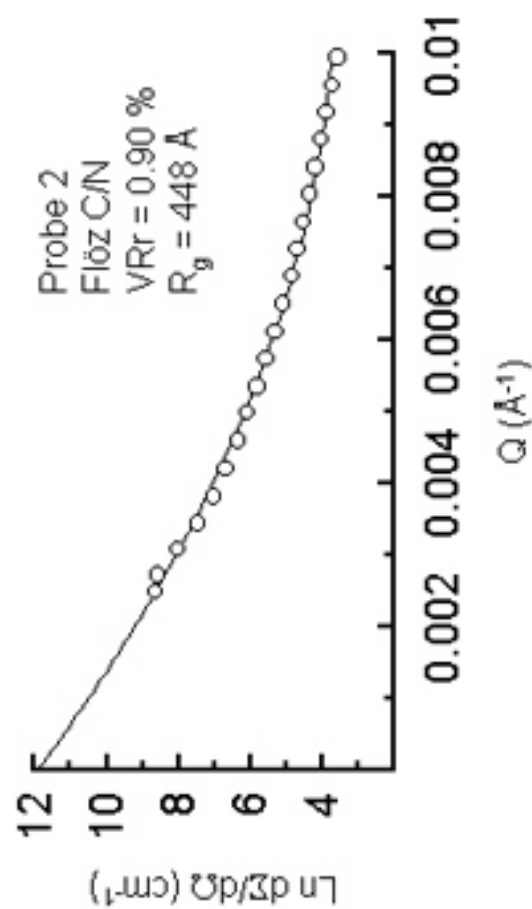
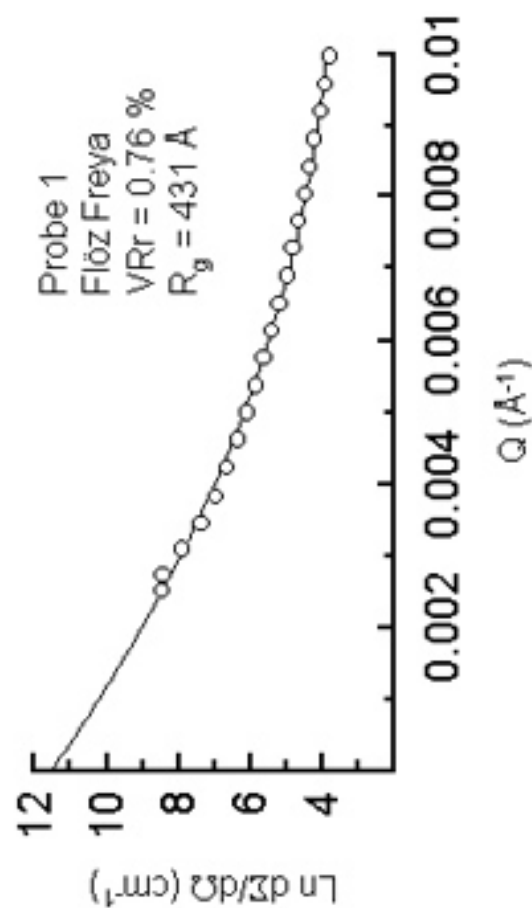
Probe 990229				Probe 990231			
Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)
2.48E-03	6.77E+03	2.37E-02	1.54E+00	2.48E-03	7.02E+03	2.47E-02	9.88E-01
2.71E-03	6.34E+03	2.47E-02	1.34E+00	2.71E-03	6.44E+03	2.56E-02	9.21E-01
3.07E-03	3.38E+03	2.56E-02	1.31E+00	3.07E-03	3.40E+03	2.66E-02	8.35E-01
3.43E-03	1.88E+03	2.65E-02	1.29E+00	3.43E-03	1.87E+03	2.76E-02	7.56E-01
3.80E-03	1.19E+03	2.66E-02	1.09E+00	3.80E-03	1.21E+03	2.85E-02	7.32E-01
4.20E-03	8.17E+02	2.76E-02	9.88E-01	4.20E-03	8.07E+02	2.95E-02	6.86E-01
4.59E-03	5.80E+02	2.85E-02	9.65E-01	4.59E-03	5.67E+02	2.99E-02	7.43E-01
4.97E-03	4.23E+02	2.95E-02	8.66E-01	4.97E-03	3.96E+02	3.04E-02	6.52E-01
5.34E-03	3.17E+02	2.99E-02	9.54E-01	5.34E-03	2.78E+02	3.14E-02	5.91E-01
5.73E-03	2.43E+02	3.04E-02	8.37E-01	5.73E-03	2.02E+02	3.24E-02	5.85E-01
6.11E-03	1.89E+02	3.14E-02	7.31E-01	6.11E-03	1.50E+02	3.33E-02	5.45E-01
6.49E-03	1.50E+02	3.24E-02	6.76E-01	6.49E-03	1.18E+02	3.36E-02	5.89E-01
6.88E-03	1.13E+02	3.33E-02	7.38E-01	6.88E-03	8.97E+01	3.43E-02	5.86E-01
7.26E-03	9.50E+01	3.36E-02	7.00E-01	7.26E-03	7.31E+01	3.52E-02	4.82E-01
7.64E-03	7.93E+01	3.43E-02	6.29E-01	7.64E-03	6.24E+01	3.73E-02	5.10E-01
8.02E-03	6.52E+01	3.52E-02	5.83E-01	8.02E-03	4.92E+01	4.10E-02	4.65E-01
8.40E-03	5.65E+01	3.73E-02	5.56E-01	8.40E-03	4.09E+01	4.48E-02	4.46E-01
8.47E-03	6.25E+01	4.10E-02	5.09E-01	8.47E-03	4.80E+01	4.87E-02	4.27E-01
8.78E-03	4.63E+01	4.48E-02	4.53E-01	8.78E-03	3.46E+01	5.25E-02	4.08E-01
9.16E-03	3.88E+01	4.87E-02	4.20E-01	9.16E-03	2.87E+01	5.62E-02	3.97E-01
9.44E-03	4.05E+01	5.25E-02	4.00E-01	9.44E-03	3.03E+01	6.00E-02	4.09E-01
9.54E-03	3.32E+01	5.62E-02	3.84E-01	9.54E-03	2.42E+01	6.38E-02	3.81E-01
9.93E-03	2.96E+01	6.00E-02	3.65E-01	9.93E-03	2.17E+01	6.76E-02	3.57E-01
1.03E-02	2.53E+01	6.38E-02	3.49E-01	1.03E-02	1.86E+01	7.14E-02	3.69E-01
1.04E-02	2.82E+01	6.76E-02	3.27E-01	1.04E-02	2.09E+01	7.51E-02	3.65E-01
1.07E-02	2.19E+01	7.14E-02	3.40E-01	1.07E-02	1.56E+01	7.89E-02	3.62E-01
1.11E-02	2.05E+01	7.51E-02	3.32E-01	1.11E-02	1.40E+01	8.27E-02	3.61E-01
1.13E-02	2.09E+01	7.89E-02	3.23E-01	1.13E-02	1.53E+01	8.65E-02	3.57E-01
1.14E-02	1.75E+01	8.27E-02	3.18E-01	1.14E-02	1.14E+01	9.04E-02	3.45E-01
1.18E-02	1.51E+01	8.65E-02	3.19E-01	1.18E-02	1.05E+01	9.41E-02	3.47E-01
1.22E-02	1.35E+01	9.04E-02	3.10E-01	1.22E-02	9.52E+00	9.79E-02	3.48E-01
1.23E-02	1.57E+01	9.41E-02	3.04E-01	1.23E-02	1.13E+01	1.02E-01	3.46E-01
1.26E-02	1.24E+01	9.79E-02	3.06E-01	1.26E-02	8.36E+00	1.05E-01	3.36E-01
1.30E-02	1.10E+01	1.02E-01	3.04E-01	1.30E-02	7.03E+00	1.09E-01	3.42E-01
1.33E-02	1.15E+01	1.05E-01	2.95E-01	1.33E-02	8.28E+00	1.13E-01	3.36E-01
1.34E-02	1.07E+01	1.09E-01	2.98E-01	1.34E-02	7.46E+00	1.17E-01	3.40E-01
1.37E-02	9.25E+00	1.13E-01	2.94E-01	1.37E-02	6.21E+00	1.21E-01	3.42E-01
1.41E-02	8.21E+00	1.17E-01	2.97E-01	1.41E-02	5.28E+00	1.24E-01	3.48E-01
1.42E-02	8.99E+00	1.21E-01	2.95E-01	1.42E-02	6.51E+00	1.28E-01	3.40E-01
1.45E-02	6.83E+00	1.24E-01	3.01E-01	1.49E-02	4.89E+00	1.32E-01	3.57E-01
1.51E-02	7.24E+00	1.28E-01	2.96E-01	1.51E-02	5.16E+00	1.36E-01	3.73E-01
1.52E-02	7.19E+00	1.32E-01	3.15E-01	1.61E-02	4.02E+00	1.40E-01	3.55E-01
1.61E-02	5.62E+00	1.36E-01	3.33E-01	1.71E-02	3.07E+00	1.43E-01	3.43E-01
1.71E-02	4.44E+00	1.40E-01	3.03E-01	1.80E-02	2.69E+00	1.47E-01	3.44E-01
1.80E-02	3.76E+00	1.43E-01	2.94E-01	1.89E-02	2.27E+00	1.50E-01	3.36E-01
1.89E-02	3.18E+00	1.47E-01	2.94E-01	1.99E-02	1.91E+00		
1.99E-02	2.65E+00	1.50E-01	2.68E-01	2.09E-02	1.69E+00		
2.09E-02	2.31E+00			2.18E-02	1.48E+00		
2.18E-02	2.02E+00			2.28E-02	1.26E+00		
2.28E-02	1.76E+00			2.37E-02	1.12E+00		

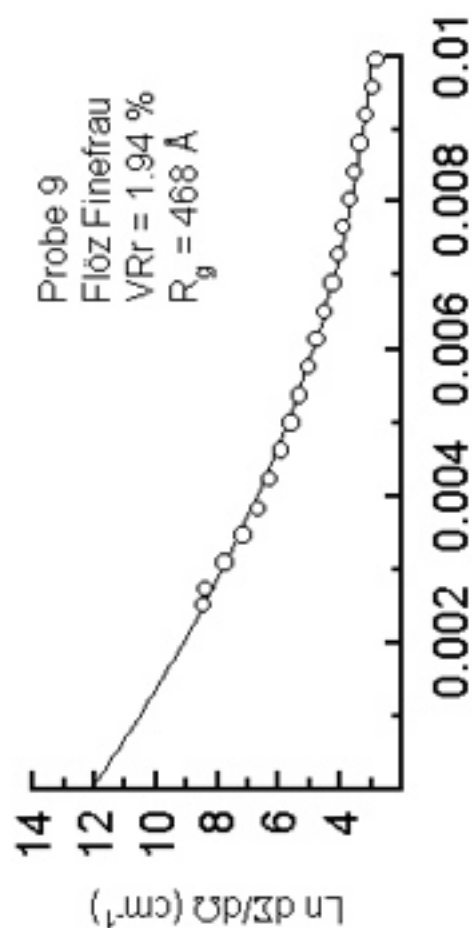
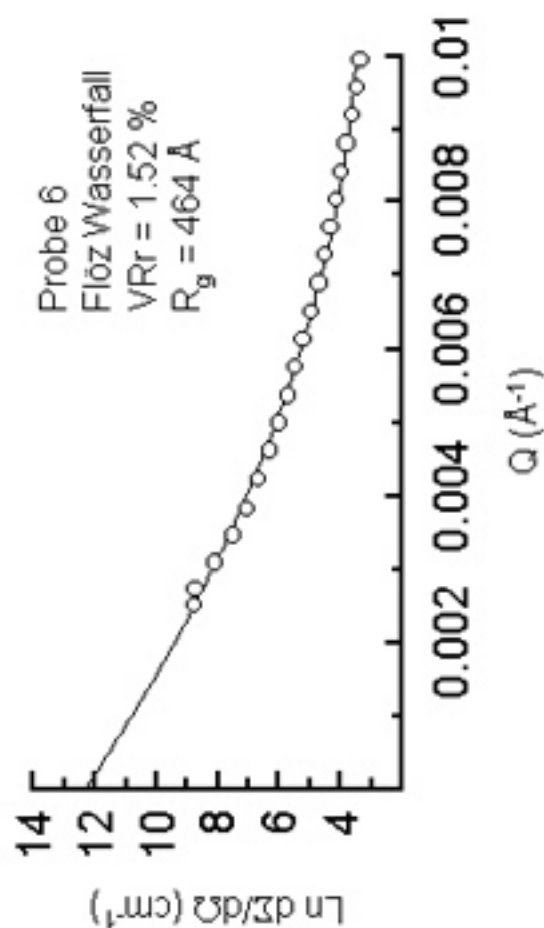
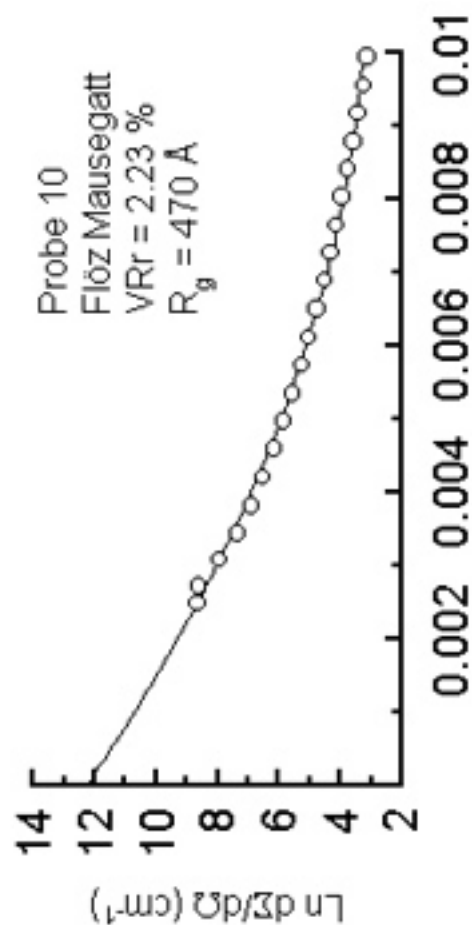
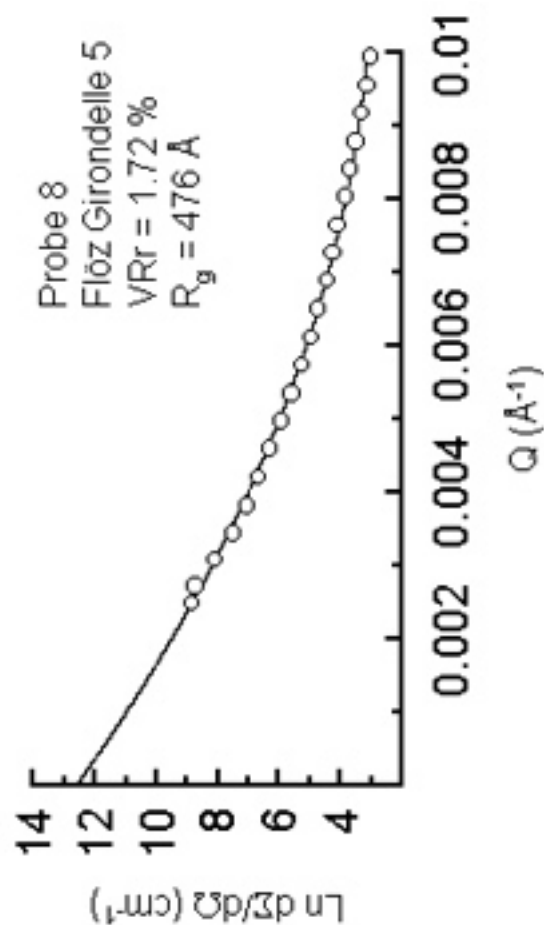
Rohdaten: Neutronenintensitätsverteilungen, unkorrigiert für inkohärenten Hintergrund und Ausreißern.

Probe 990232				Probe 990233			
Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)	Q (Å ⁻¹)	dΣ/dΩ (cm ⁻¹)
2.48E-03	4.95E+03	2.37E-02	8.90E-01	2.48E-03	5.93E+03	2.18E-02	1.55E+00
2.71E-03	4.65E+03	2.47E-02	8.04E-01	2.71E-03	5.72E+03	2.28E-02	1.31E+00
3.07E-03	2.40E+03	2.56E-02	7.55E-01	3.07E-03	2.97E+03	2.37E-02	1.15E+00
3.43E-03	1.32E+03	2.65E-02	7.73E-01	3.43E-03	1.63E+03	2.47E-02	9.62E-01
3.80E-03	8.25E+02	2.66E-02	6.64E-01	3.80E-03	1.03E+03	2.56E-02	9.44E-01
4.20E-03	5.61E+02	2.76E-02	5.84E-01	4.20E-03	7.00E+02	2.65E-02	9.80E-01
4.59E-03	3.94E+02	2.85E-02	5.57E-01	4.59E-03	4.89E+02	2.66E-02	8.35E-01
4.97E-03	2.82E+02	2.95E-02	5.25E-01	4.97E-03	3.59E+02	2.76E-02	7.26E-01
5.34E-03	2.13E+02	2.99E-02	5.84E-01	5.34E-03	2.65E+02	2.85E-02	7.55E-01
5.73E-03	1.61E+02	3.04E-02	5.22E-01	5.73E-03	2.00E+02	2.95E-02	6.58E-01
6.11E-03	1.23E+02	3.14E-02	4.83E-01	6.11E-03	1.56E+02	2.99E-02	7.00E-01
6.49E-03	9.62E+01	3.24E-02	4.58E-01	6.49E-03	1.21E+02	3.04E-02	6.05E-01
6.88E-03	7.29E+01	3.33E-02	4.60E-01	6.88E-03	9.23E+01	3.14E-02	5.90E-01
7.26E-03	6.06E+01	3.36E-02	4.28E-01	7.26E-03	7.91E+01	3.24E-02	5.25E-01
7.64E-03	5.06E+01	3.43E-02	4.02E-01	7.64E-03	6.52E+01	3.33E-02	5.14E-01
8.02E-03	4.04E+01	3.52E-02	3.94E-01	8.02E-03	5.32E+01	3.36E-02	5.23E-01
8.40E-03	3.56E+01	3.73E-02	3.67E-01	8.40E-03	4.53E+01	3.43E-02	5.07E-01
8.47E-03	3.94E+01	4.10E-02	3.37E-01	8.47E-03	5.12E+01	3.52E-02	5.07E-01
8.78E-03	2.98E+01	4.48E-02	3.01E-01	8.78E-03	3.72E+01	3.73E-02	4.11E-01
9.16E-03	2.44E+01	4.87E-02	3.00E-01	9.16E-03	3.14E+01	3.80E-02	3.86E-01
9.44E-03	2.50E+01	5.25E-02	2.83E-01	9.44E-03	3.28E+01	4.10E-02	3.72E-01
9.54E-03	2.00E+01	5.62E-02	2.84E-01	9.54E-03	2.67E+01	4.48E-02	3.22E-01
9.93E-03	1.76E+01	6.00E-02	2.72E-01	9.93E-03	2.36E+01	4.87E-02	3.18E-01
1.03E-02	1.53E+01	6.38E-02	2.64E-01	1.03E-02	1.96E+01	5.25E-02	3.02E-01
1.04E-02	1.73E+01	7.14E-02	2.56E-01	1.04E-02	2.27E+01	5.62E-02	2.90E-01
1.07E-02	1.34E+01	7.51E-02	2.57E-01	1.07E-02	1.69E+01	6.00E-02	2.83E-01
1.11E-02	1.24E+01	8.27E-02	2.54E-01	1.11E-02	1.54E+01	6.38E-02	2.69E-01
1.13E-02	1.26E+01	8.65E-02	2.48E-01	1.13E-02	1.66E+01	6.76E-02	2.62E-01
1.14E-02	1.05E+01	9.04E-02	2.43E-01	1.14E-02	1.32E+01	7.14E-02	2.61E-01
1.18E-02	9.39E+00	9.41E-02	2.39E-01	1.18E-02	1.17E+01	7.51E-02	2.57E-01
1.22E-02	8.32E+00	9.79E-02	2.43E-01	1.22E-02	1.11E+01	7.89E-02	2.56E-01
1.23E-02	9.41E+00	1.02E-01	2.43E-01	1.23E-02	1.25E+01	8.27E-02	2.54E-01
1.26E-02	7.97E+00	1.05E-01	2.34E-01	1.26E-02	1.04E+01	8.65E-02	2.47E-01
1.30E-02	5.88E+00	1.09E-01	2.34E-01	1.30E-02	8.01E+00	9.04E-02	2.40E-01
1.33E-02	7.06E+00	1.13E-01	2.37E-01	1.33E-02	9.05E+00	9.41E-02	2.37E-01
1.34E-02	5.64E+00	1.17E-01	2.32E-01	1.34E-02	7.90E+00	9.79E-02	2.44E-01
1.37E-02	5.20E+00	1.21E-01	2.38E-01	1.37E-02	7.08E+00	1.02E-01	2.44E-01
1.42E-02	5.45E+00	1.24E-01	2.36E-01	1.41E-02	6.02E+00	1.05E-01	2.31E-01
1.45E-02	4.22E+00	1.28E-01	2.41E-01	1.42E-02	7.06E+00	1.09E-01	2.37E-01
1.49E-02	3.48E+00	1.32E-01	2.50E-01	1.45E-02	5.37E+00	1.13E-01	2.31E-01
1.51E-02	4.20E+00	1.36E-01	2.50E-01	1.49E-02	4.76E+00	1.17E-01	2.39E-01
1.52E-02	4.02E+00	1.40E-01	2.58E-01	1.51E-02	5.71E+00	1.21E-01	2.36E-01
1.61E-02	3.35E+00	1.43E-01	2.26E-01	1.52E-02	4.38E+00	1.24E-01	2.35E-01
1.71E-02	2.60E+00	1.47E-01	2.38E-01	1.61E-02	4.37E+00	1.28E-01	2.45E-01
1.80E-02	2.24E+00	1.50E-01	2.31E-01	1.71E-02	3.40E+00	1.32E-01	2.50E-01
1.89E-02	1.85E+00			1.80E-02	2.88E+00	1.36E-01	2.58E-01
1.99E-02	1.60E+00			1.89E-02	2.50E+00	1.40E-01	2.43E-01
2.09E-02	1.37E+00			1.99E-02	2.03E+00	1.43E-01	2.40E-01
2.18E-02	1.18E+00			2.09E-02	1.80E+00	1.47E-01	2.35E-01
2.28E-02	9.96E-01						



Anhang I: Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in Abhängigkeit von der Vitrinitreflexion VR_r.
Die Werte entstammen Tabelle 7-3.





Lebenslauf

Dirk Prinz	geboren am 24.02.1965 in Bardenberg Ledig
Schulbildung	
07/1971 - 06/1975	Grundschule Merkstein
07/1975- 06/1985	Städt. Gymnasium Herzogenrath Abschluß: Allgemeine Hochschulreife
07/1985- 06/1987	Zeitsoldat bei der Bundesmarine Dienststelle Zerstörer Rommel
	Studium
10/1987 - 05/1995	Studium der Geologie an der RWTH Aachen Vertiefungsfächer: Geophysik und Geochemie
09/1995 - 07/1997	Diplomarbeit am Forschungszentrum Jülich Thema der Diplomarbeit: Untersuchungen zur Adsorption von Gasen an Steinkohlen unterschiedlicher Reife
Seit 03/1998	Doktorand am Lehrstuhl für Geochemie, Erdöl und Kohle
07/2004	Abschluß der Promotion