

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

# PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 299 496 A7**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechender.  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 24/08

## DEUTSCHES PATENTAMT

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD G 01 N / 327 438 8 | (22) | 10.04.89 | (45) | 23.04.92 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

|      |   |
|------|---|
| (71) | Karl-Marx-Universität, Goethestraße 3-5, O - 7010 Leipzig, DE   |
| (72) | Græbert, Rüdiger, Dipl.-Phys.; Michel, Dieter, Prof. Dr. sc.; Siegel, Hans, Dr. rer. nat.; Windsch, Wolfgang, Prof. Dr. rer. nat., DE |
| (73) | Universität Leipzig, Augustusplatz 10-11, PSF 9 20, O - 7010 Leipzig; Chemieanlagenbau GmbH Leipzig/ Grimma, O - 7240 Grimma, DE      |

---

|      |   |
|------|---|
| (54) | <b>Verfahren zur Bestimmung der absoluten Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes von Braunkohlen</b> |
|------|---|

---

(57) Das Verfahren soll die Bestimmung einer Größe ermöglichen, die direkt proportional zur Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes ist. Bei der Messung soll die Kohle ohne Vorbehandlung unabhängig von ihrem Wassergehalt, ihrer Korngröße und ihrem Aschegehalt vermessen werden können. Aus dem Signal  $G(t)$  der freien Induktion (FID) der Protonenspinresonanz wird der Anteil mit der kürzesten Relaxationszeit  $p_1$  des FID-Signals ermittelt und daraus unter Hinzuziehung einer Eichkonstante die Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes der Probe bestimmt. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung der absoluten Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes von Braunkohlen.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

**Patentanspruch:**

Verfahren zur Bestimmung der absoluten Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes von Braunkohlen, bei dem das Signal  $G(t)$  der freien Induktion (FID) der Protonenspinresonanz bei Messung mit einem Kernspinresonanz-Impulsspektrometer von der Kohleprobe mit bekannter Masse bei Zimmertemperatur aufgenommen und das erhaltene Signal unter Hinzuziehung einer an Flüssigkeitseichproben bekannter Masse ermittelten Eichkonstante ausgewertet wird, gekennzeichnet dadurch, daß aus dem Signal  $G(t)$  der freien Induktion (FID) der Anteil mit der kürzesten Relaxationszeit  $p_k$  des FID-Signals entsprechend der Gleichung

$$G(t) = p_1 \cdot \exp(-t/T_{21}) + p_k \cdot \exp(-t^2/T_{2k}^2), (T_{21} > T_{2k}) \quad (1)$$

ermittelt wird und daraus unter Hinzuziehung der Eichkonstante  $a$  und der Probenmasse  $m$  entsprechend der Gleichung

$$c_H = \frac{a \cdot p_k}{m} \quad (2)$$

die Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes der Probe bestimmt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Die Erfindung betrifft ein direktes Verfahren zur Bestimmung der absoluten Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes von Braunkohlen mit beliebigem Wassergehalt, wobei für das Verfahren eine Vorbehandlung oder Trocknung der Braunkohlen nicht notwendig ist.

Eine verbreitete Methode zur Bestimmung der absoluten Gesamtwasserstoffkonzentration basiert auf der TGL 14479. Dabei wird die Kohle im lufttrockenen Zustand im Sauerstoffstrom verbrannt. Aus den gravimetrisch ermittelten Verbrennungsprodukten (Wasser und Kohlendioxid) wird der Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff bestimmt. Für die Durchführung dieses Analyseverfahrens kommen verschiedene Verbrennungsrohre zur Anwendung (vgl. z. B. DD 133275). Dadurch werden verschiedene Mängel des Verfahrens (relativ großer Zeitaufwand, unter Umständen unvollständige Verbrennung der Kohle, notwendiger Einsatz von Katalysatoren) zum Teil beseitigt.

Ein Nachteil dieser Methode ist die komplizierte Probenahme und -vorbereitung: Die Kohle muß vor der Messung an der Luft bis zur Massekonstanz getrocknet werden. Außerdem muß von dieser lufttrockenen Kohle der Wassergehalt (z. B. durch ein in TGL 9492 beschriebenes Verfahren) bestimmt werden, um die Wasserstoffkonzentration der trockenen Kohlefestsubstanz berechnen zu können. Ein Fehler bei der Wassergehaltsbestimmung führt dabei zur Verfälschung der Wasserstoffkonzentration der trockenen Kohlefestsubstanz.

Außerdem sind Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in Kohlen (Anal. Chem. 49 [1977] 75) und Erdölprodukten (Fuel 64 [1985] 227) bekannt, die auf dem Prinzip der kernmagnetischen Resonanz beruhen. Dabei wird ausgenutzt, daß das Signal der freien Induktion (FID) proportional zur Zahl der in der Probe enthaltenen Protonen ist. Jedoch wird in beiden Fällen auf eine genaue Analyse und Zerlegung des FID verzichtet, so daß durch die Auswertung des Gesamtsignals auch das Wasser in der Probe erfaßt wird. Es ließe sich auf Braunkohlen nur anwenden, wenn vorher das Wasser vollständig beseitigt werden würde. Da dies ohne Strukturveränderungen der Probe nicht zu erreichen ist, werden also durch diese Verfahren die Nachteile der chemischen Methoden nicht überwunden.

Neben ausführlichen Erläuterungen zu den stationären Methoden liefert Berliner (M. A. Berliner, Feuchtemessung, Verlag Technik, Berlin 1980) auch die Darstellung eines Verfahrens auf der Grundlage der  $^1\text{H-NMR}$ -Impulsspektroskopie. Dabei wird deutlich, daß zur Bestimmung der Protonenkonzentration eine Separation des  $^1\text{H-NMR}$ -Zeitsignals in verschiedene Komponenten notwendig ist. Das dort vorgeschlagene (Spin-Echo-) Verfahren ist jedoch auf die Wasserbestimmung an Braunkohlen nicht sofort übertragbar.

Auch in der US 4701705 werden verschiedene Verfahren zur Wasserbestimmung, mit Hilfe der Messung des Zeitsignals der Protonenspinresonanz und anschließender Zerlegung dieser Zeitfunktion in verschiedene Komponenten, beschrieben. Diese Arbeiten verzichten jedoch auf eine genaue Analyse des zeitlichen Verlaufes der freien Induktion (FID). Insbesondere wird die Tatsache, daß die dem Feststoff zugeordnete Komponente des FID durch eine Gaußfunktion (proportional zu  $\exp(-t^2/T_2^2)$ ) zu beschreiben ist, nicht berücksichtigt. Dadurch können bei den beschriebenen Verfahren beträchtliche systematische Fehler entstehen. Außerdem eignet sich die in der US 4701705 verwendete Abhängigkeit der relativen Amplitude der Komponenten des FID nur bedingt zur Bestimmung des Wassergehaltes des Feststoffes, da mit der vorgeschlagenen Methode mit den oben genannten Einschränkungen zwar der relative Anteil der Protonen im Kohlefeststoff (bezogen auf die Gesamtprotonenzahl), jedoch nicht der absolute Masse-Anteil des Wasserstoffs im (vom Wasser befreiten) Kohlefeststoff ermittelt werden kann. Der Nachweis der hochenergetischen  $\gamma$ -Strahlung des  $^{16}\text{O}$ , die bei der Kernreaktion  $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha)^{16}\text{O}$  auftritt, stellt eine Methode zur Bestimmung des Wasserstoffgehaltes dar (Nucl. Instr. Meth. 149 [1978] 9). Dieses aufwendige Verfahren ist jedoch ohne Bedeutung für Kohlen oder Erdölprodukte.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein nichtinvasives Verfahren zur Bestimmung der absoluten Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes von Braunkohlen zu schaffen, das die Bestimmung einer Größe mit geringem Fehler ermöglicht, die direkt proportional zur Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes ist. Bei der Messung soll die Kohle ohne Vorbehandlung, unabhängig von ihrem Wassergehalt, ihrer Korngröße und ihrem Aschegehalt, verwendet werden können.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst, indem das Signal  $G(t)$  der freien Induktion (FID) der Protonenspinresonanz bei Messung mit einem Kernspinresonanz-Impulsspektrometer von der Kohleprobe mit bekannter Masse  $m$  bei Zimmertemperatur aufgenommen wird. Das erhaltene Signal wird anschließend unter Hinzuziehung einer an Flüssigkeitseichproben bekannter Masse ermittelten Eichkonstante  $a$  ausgewertet.

Erfindungsgemäß wird hierzu aus dem Signal  $G(t)$  der freien Induktion der Anteil mit der kürzesten Relaxationszeit  $p_k$  des FID-Signals ermittelt. Dabei ist zu sichern, daß die gesamte Probemasse vom Spulenvolumen erfaßt wird. Die Messung ist in Resonanz und mit möglichst kurzer Impulsbreite (kleiner  $4 \mu s$ ) und Totzeit (kleiner  $10 \mu s$ ) des Kernspinresonanz-Impulsspektrometers auszuführen, um eine möglichst exakte Extrapolation auf den Zeitnullpunkt durchführen zu können. Das Signal  $G(t)$  des FID der Kohleprobe wird in zwei exponentiell abklingende Zeitverläufe zerlegt, d. h. es werden die vier Parameter  $p_i, T_{2i}$  ( $i = 1, k$ ) mit Hilfe der Gleichung

$$G(t) = p_1 \cdot \exp(-t/T_{21}) + p_k \cdot \exp(-t^2/T_{2k}^2), (T_{21} > T_{2k}) \quad (1)$$

bestimmt, wobei der Zeitnullpunkt durch die Mitte des  $\pi/2$ -Hochfrequenzimpulses bestimmt wird.

Zur Ermittlung der Größen  $p_k$  und  $p_1$  ist der Verlauf des FID auf den Zeitnullpunkt zu extrapolieren. Durch Untersuchung des Festkörper-Spinechos ergibt sich eine direkte Möglichkeit, die Richtigkeit des Ansatzes nach Gleichung (1) und (3) für kurze Zeiten  $t < T_{2k}, T_{21}$  experimentell zu überprüfen. Dazu wurde wie üblich das Festkörper-Spinecho mit Hilfe von zwei  $\pi/2$ -Hochfrequenzimpulsen im Abstand  $\tau$  erzeugt, zwischen denen eine Phasenverschiebung der erzeugenden Hochfrequenzspannung von  $90^\circ$  besteht. Der Abfall des Echos (mit dem Zeitnullpunkt im Echomaximum im Abstand  $2\tau$  nach dem ersten Impuls) widerspiegelt nach der Theorie qualitativ den Verlauf des FID. Die im Experiment bei mehreren Kohlen festgestellte Übereinstimmung bestätigt die qualitative Richtigkeit des Ansatzes nach Gleichung (1) und (3) für kurze Zeiten. Anschließend wird ein Vergleich mit Flüssigkeitseichproben vorgenommen, indem unter denselben Meßbedingungen (außer ggf. einer Änderung des Abstandes zwischen den Meßpunkten bei der digitalen Erfassung der Funktion  $G(t)$ ) die Signale der freien Induktion dieser Eichproben aufgezeichnet und auf den Zeitnullpunkt extrapoliert werden. Aus diesen Messungen wird die Eichkonstante  $a$ , die den Quotienten aus Masse der Protonen und der daraus resultierenden Signalintensität  $I$  angibt, bestimmt:

$$a = \frac{m_E \cdot n}{I \cdot M_E}$$

Es bezeichnen  $m_E$  die Masse der Einwaage,  $M_E$  die molare Masse der Eichsubstanz und  $n$  die Zahl der Protonen in einem Molekül der Eichsubstanz.

Es wird eine Mitteilung über alle Eichproben durchgeführt.

Die Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes der Kohleprobe kann dann durch

$$c_H = \frac{a \cdot p_k}{m} \quad (2)$$

berechnet werden.

Es wurde gefunden, daß für Braunkohlen zum Anteil mit der kürzesten Relaxationszeit (Index  $k$ ) des FID-Signals nur die Protonen der Kohlefestsubstanz beitragen und daß der Beitrag von beweglichen Anteilen im Kohlegerüst zum Anteil  $I$  vernachlässigbar ist.

Es wurde ferner untersucht, daß sich bei verschiedenen Proben eine bessere Anpassung mit Hilfe der nichtlinearen Ausgleichsrechnung ergibt, wenn man das Signal  $G(t)$  in drei Exponentialfunktionen

$$G(t) = p_n \cdot \exp(-t/T_{2n}) + p_m \cdot \exp(-t^2/T_{2m}^2) + p_k \cdot \exp(-t^2/T_{2k}^2), (T_{2n} > T_{2m} > T_{2k}) \quad (3)$$

zerlegt. Dabei sind die Anteile mit den Indizes  $n$  und  $m$  unterschiedlich beweglichen Sorten von Wassermolekülen zuzuschreiben, und es ergibt sich  $p_1 \approx p_n + p_m$ . Für die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration der Kohlefeststoffsubstanz reicht die erläuterte vereinfachte Zerlegung in zwei Exponentialfunktionen nach Gleichung (1) aus.

Die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes erfolgt in Abhängigkeit von der Güte der Eichproben und der Genauigkeit der Kurvenzerlegung mit einer Genauigkeit von ca. 0,3 Ma.-%.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration der trockenen Kohlefestsubstanz unabhängig vom Wassergehalt der Probe erfolgt. Außerdem tritt keine Verfälschung der Analyse durch solche Störgrößen wie Aschegehalt, Korngröße und Schüttdichte der Kohle auf. Eine Vorbehandlung, Trocknung oder chemische Reaktion der Kohle wird vermieden.

Das Verfahren wird im folgenden an einem Ausführungsbeispiel erläutert.

Zuerst wird die Masse der Kohleprobe bestimmt. Für die Eichung werden einige kugelförmige Methanolproben verwendet, denen Mangansulfat zur Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeiten  $T_1$  zugesetzt wurde. Aus der graphischen Darstellung, in der die Masse der Eichproben über der entsprechenden Signalintensität aufgetragen wird, erhält man die Eichkonstante  $a$ . Anschließend wird das Signal  $G(t)$  der freien Induktion der Kohleprobe bei Zimmertemperatur aufgezeichnet. Nach der rechen-technischen Auswertung nach einem Verfahren der nichtlinearen Ausgleichsrechnung, das eine Anpassung der Parameter  $T_{2i}, p_i, T_{2k}, p_k$  (vgl. Gleichung (1)) an die Meßpunkte durchführt, kann die Wasserstoffkonzentration des Kohlefeststoffes der Kohleprobe direkt mit Hilfe von Gleichung (2) bestimmt werden.

Das Verfahren soll im folgenden an einem konkreten Beispiel dargestellt werden.

Bei Verwendung von Probenröhrchen mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Füllhöhe von 4 mm beträgt die Masse der eingewogenen Kohle ca. 100 mg.

Für die Eichung werden einige kugelförmige Methanolproben verwendet, denen Mangansulfat zugesetzt wurde. Aus der graphischen Darstellung (siehe Abb. 1), in der die Masse der Eichproben über der entsprechenden auf den Zeitnullpunkt extrapolierten Signalintensität aufgetragen wird, erhält man die Eichkonstante  $a$ . Im angegebenen Beispiel beträgt  $a = 0,1 \text{ mg H/mm}$ , wenn man berücksichtigt, daß ein Methanolkörmöl vier Protonen enthält und die molare Masse des Methanols  $M_E = 32 \text{ g/mol}$  ist.

Anschließend wird das Signal  $G(t)$  der freien Induktion der Kohleprobe aufgezeichnet (vgl. Abb. 2).

Danach wird die Meßkurve  $G(t)$  rechenstechnisch nach einem Verfahren der nichtlinearen Ausgleichsrechnung ausgewertet, wobei die Datenpunkte bis zum Abfallen der Zeitfunktion  $G(t)$  auf 2% der Anfangsamplitude  $G(0)$  in die Berechnung einbezogen werden. Die Auswertung liefert für die Parameter der Gleichung (1):

$$\begin{array}{ll} p_i = 10 \text{ mm} & p_k = 50 \text{ mm} \\ T_{2i} = 80 \text{ } \mu\text{s} & T_{2k} = 14 \text{ } \mu\text{s}. \end{array}$$

Jetzt kann die Wasserstoffkonzentration der trockenen Kohlefestsubstanz direkt mit Hilfe von Gleichung (2) berechnet werden, wenn für die Eichkonstante  $a$  und die Amplitude  $p_k$  des Anteils mit der kürzeren Relaxationszeit die oben angegebenen Werte eingesetzt werden und für die Masse der Kohleprobe  $m = 100,0 \text{ mg}$  angenommen wird:

$$\begin{aligned} c_H &= \frac{0,1 \text{ (mgH/mm)} \cdot 50 \text{ mm}}{100 \text{ mg}} \\ &= 0,05 \end{aligned}$$

Die Wasserstoffkonzentration der trockenen Kohlefestsubstanz beträgt 5,0%.

Abb.1 Graphische Darstellung der Eichmessungen an fünf Methanolproben. Dabei bezeichnen I die gemessene auf den Zeitnullpunkt extrapolierte Signalintensität,  $m_E$  die Masse des verwendeten Methanols und  $m_P$  die entsprechende Masse der Protonen.

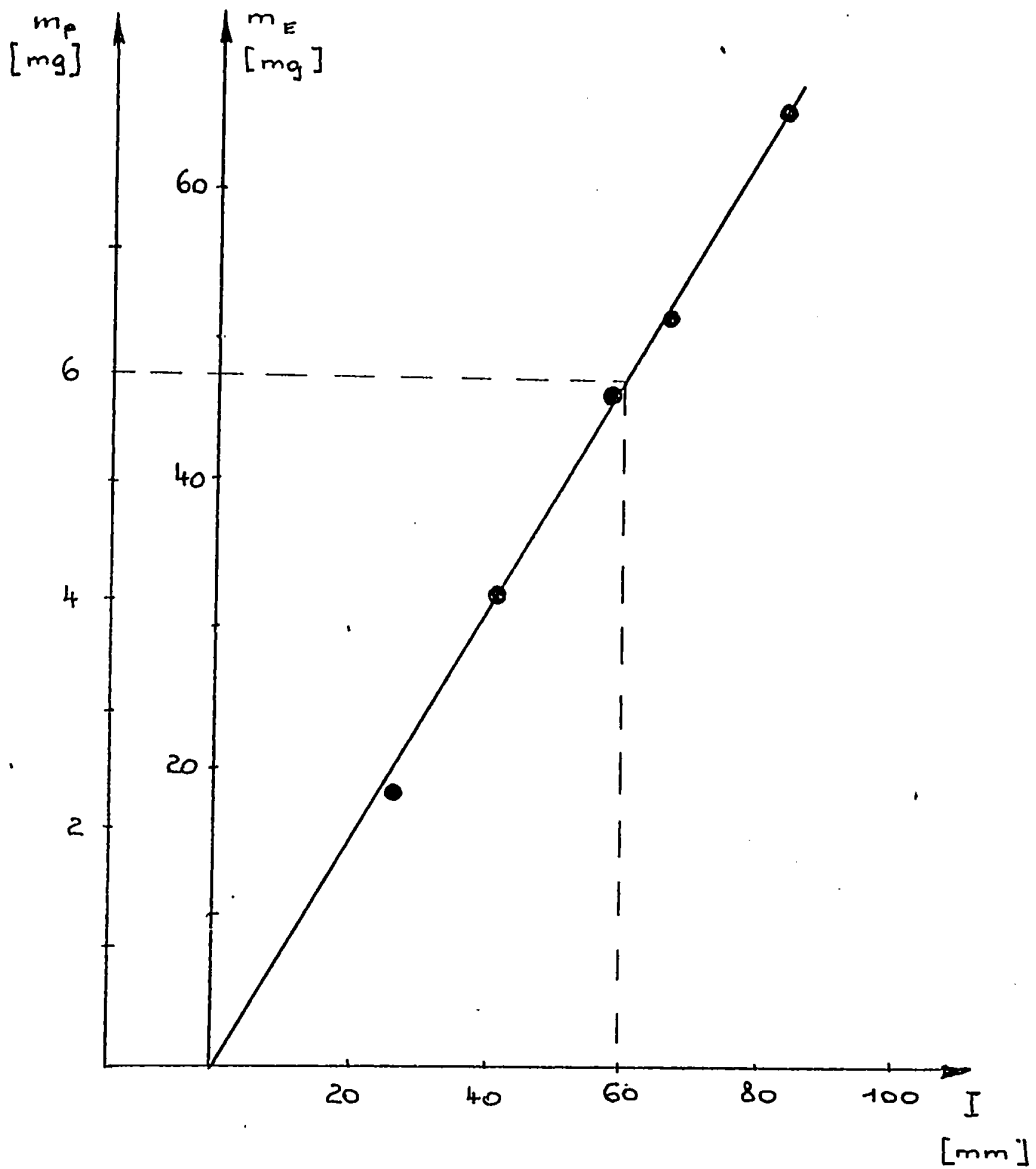


Abb.2 Schematische Darstellung des Signals  $G(t)$  der freien Induktion (FID) für eine feuchte Kohleprobe.

