

Klas Meyer

# Hochdruck NMR-Spektroskopie



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



## Hochdruck NMR-Spektroskopie





# Hochdruck NMR-Spektroskopie

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Klas Meyer

geb. am 10.10.1989 in Düsseldorf

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter:      1. Prof. Dr. Klaus Rademann  
                     2. Dr. habil. Michael Maiwald  
                     3. Prof. Dr. Eike Hübner

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2016



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2017

Zugl.: Berlin, Humboldt-Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft

ISBN 978-3-7369-9462-1

eISBN 978-3-7369-8462-2



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>3</b>
2.1	Einleitung . . . . .	3
2.2	Motivation . . . . .	4
2.3	Zielstellung . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Reinheitsuntersuchungen an Flüssigkomponenten</b>	<b>6</b>
3.1	Quantitative NMR Spektroskopie in technischen Mischungen . . . . .	6
3.2	Weiterentwicklung experimenteller Methoden . . . . .	7
3.2.1	Probenmaterial und -vorbereitung . . . . .	7
3.2.2	Spektrenakquisition und -auswertung . . . . .	7
3.3	Ergebnisse der Untersuchungen an Flüssigkomponenten . . . . .	9
3.3.1	Untersuchungen an <i>n</i> -Pentan . . . . .	9
3.3.2	Untersuchungen an <i>iso</i> -Pentan . . . . .	12
3.3.3	Untersuchungen an <i>neo</i> -Pentan . . . . .	14
3.3.4	Untersuchungen an <i>n</i> -Hexan . . . . .	18
<b>4</b>	<b>NMR-Spektroskopie in der Gasphase</b>	<b>20</b>
4.1	Kenntnisstand der Literatur . . . . .	20
4.1.1	Anwendungen der NMR-Spektroskopie in der Gasphase . . . . .	20
4.1.2	Anwendungen der NMR-Spektroskopie unter hohem Druck . . . . .	22
4.2	Entwicklung von Laborinfrastruktur und Konzepten . . . . .	25
4.2.1	Versuchsaufbau für die Hochdruck-NMR Spektroskopie . . . . .	25
4.2.2	Gasphasen-Experimente am Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau . . . . .	28
4.2.3	Konstruktion einer Verdrängerzelle für Gase und Fluide . . . . .	29
4.3	Ergebnisse der NMR-Spektroskopie in der Gasphase . . . . .	32
4.3.1	Qualitative Untersuchungen gasförmiger Substanzen . . . . .	32
4.3.2	<sup>13</sup> C-NMR-Langzeitexperimente an primären Referenzgasgemischen . . . . .	36
4.3.3	Hochdruckexperimente $p \geq 10$ MPa . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Untersuchung von druckverflüssigten Gasgemischen</b>	<b>50</b>
5.1	Problemstellung der Untersuchung verflüssigter Gasgemische . . . . .	50
5.2	Methodenentwicklung für die Untersuchung von Flüssiggasen . . . . .	51
5.2.1	Versuchsaufbau . . . . .	51
5.2.2	Ablauf der Experimente . . . . .	52
5.2.3	Probenmaterial . . . . .	53



5.2.4	Akquisitionsparameter und quantitative Spektrenerauswertung . . . . .	54
5.3	Ergebnisse an Proben von Flüssiggasgemischen . . . . .	55
5.3.1	PureShift-Experimente . . . . .	55
5.3.2	Überprüfung des Zirkulationsaufbaus . . . . .	57
5.3.3	Untersuchung eines Referenzgemisches im Kolbenzylinder . . . . .	59
5.3.4	Untersuchungen an Rückläuferzylindern des CCQM-Ringversuchs K119 .	69
<b>6</b>	<b>CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen</b>	<b>74</b>
6.1	Grundlagen und Kenntnisstand der Literatur . . . . .	74
6.1.1	Spektroskopische Methoden in der Prozessanalytik . . . . .	74
6.1.2	Reaktivabsorption von CO <sub>2</sub> als großtechnischer Prozess . . . . .	76
6.2	Methodenentwicklung einer Online-Analytik im Labormaßstab . . . . .	79
6.2.1	Laborversuchsaufbau für prozessnahe Experimente . . . . .	79
6.2.2	Vorbereitung und Durchführung der Kalibrierversuche . . . . .	80
6.2.3	Online-Analytik am Versuchsaufbau . . . . .	82
6.2.4	Datenauswertung der Online-NMR-Spektren . . . . .	83
6.3	Ergebnisse in Labor- und Prozessumgebung . . . . .	83
6.3.1	Qualitative Betrachtung und Signalzuordnung im NMR-Spektrum . . . .	83
6.3.2	Bestimmung der MEA-Konzentration . . . . .	85
6.3.3	Bestimmung der CO <sub>2</sub> -Beladung und Vergleich zur Gravimetrie . . . . .	86
6.3.4	Quantitative Bestimmung der Speziesverteilung während der Absorption	87
6.3.5	Entwicklung von Auswertemodellen für die Raman-Spektroskopie . . . .	91
6.3.6	Anwendung der Raman-Spektroskopie an einer Miniplant-Anlage . . . .	94
6.3.7	Modellvergleich mit externer Auswertung . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Hydroformylierung im mizellaren Stoffsystem</b>	<b>99</b>
7.1	Grundlagen und Kenntnisstand der Literatur . . . . .	99
7.1.1	Prozessvarianten und großtechnische Problemlösungen . . . . .	99
7.1.2	Einsatz spektroskopischer Methoden in mizellaren Systemen . . . . .	103
7.2	Entwicklung einer Online-Analytik im Labormaßstab . . . . .	104
7.2.1	Reaktionssystem . . . . .	104
7.2.2	Sicherheitsbetrachtungen für den Betrieb des Versuchsaufbaus . . . . .	105
7.2.3	Laborversuchsaufbau für prozessnahe Experimente . . . . .	106
7.2.4	Ablauf und Durchführung der Kalibrierversuche . . . . .	108
7.2.5	Sortierung und Evaluation der Hochfeld-NMR-Spektren . . . . .	111
7.3	Ergebnisse in Labor- und Prozessumgebung . . . . .	113
7.3.1	Beobachtungen am Versuchsaufbau . . . . .	113
7.3.2	Auswahl und Evaluation der Hochfeld-NMR-Spektren . . . . .	116



7.3.3	Reaktionsverfolgung auf Basis der Online-NMR-Spektroskopie . . . . .	117
7.3.4	Näherung der Massengehalte auf Basis der gravimetrischen Startwerte . .	121
7.3.5	Modellentwicklung für die Raman-Spektroskopie . . . . .	123
7.3.6	Anwendung der Raman-Spektroskopie an einer Miniplant-Anlage . . . .	124
<b>8</b>	<b>Ausblick auf weiterführende Arbeiten</b>	<b>127</b>
8.1	Verdrängerzelle für Gase und Fluide . . . . .	127
8.2	CO <sub>2</sub> -Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen . . . . .	129
8.3	Hydroformylierung im mizellaren System . . . . .	129
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>145</b>
	<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>149</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>150</b>





# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 1.4 Prozessanalytik der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich im Rahmen des Entstehungsprozesses begleitet und unterstützt haben.

Ich möchte mich besonders bei Dr. habil. Michael Maiwald für die Überlassung des interessanten Themengebiets, sowie die Möglichkeit die Arbeiten in seinem Fachbereich durchzuführen bedanken. Ohne die Unterstützung und die unzähligen Diskussionen wäre diese Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen. Weiterhin bedanke ich mich für die Möglichkeit Teilergebnisse dieser Dissertation auf zahlreichen Tagungen zu präsentieren. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Klaus Rademann für die Bereitschaft diese externe Promotion als Hochschullehrer des Instituts für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin zu betreuen.

Prof. Dr. Pinna danke ich für die Bereitschaft zur Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission. Ferner möchte ich Prof. Dr. Irene Nehls, PD Dr. Gudrun Scholz, sowie Prof. Dr. Hans Börner für ihre Bereitschaft zur Mitarbeit in der Kommission danken.

Bei meinen Labor- und Bürokollegen M. Sc. Svetlana Guhl, M. Sc. Simon Kern und M. Sc. Nicolai Zientek bedanke ich mich für die zahlreichen Diskussionen und die stets angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonderer Dank gilt weiterhin M. Sc. Björn Kraemer und M. Sc. Jan-Paul Ruiken, die mit ihren Masterarbeiten der Verfahrenstechnik wichtige Beiträge zu den in dieser Arbeit thematisierten Prozessapplikationen lieferten. Ihnen danke ich für die stets sehr produktive gemeinsame Arbeit im Labor, während der Auswertungsphase, sowie im Technikum. Diese Zusammenarbeit war nur durch die Kooperation mit der Technischen Universität möglich für die ich mich bei Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h.c. Dr. h.c. Günter Wozny, Prof. Dr.-Ing. Jens-Uwe Repke, Dr.-Ing. David Müller, Dr.-Ing. Erik Esche und M. Sc. Markus Illner herzlich bedanken möchte. Die sehr fruchtbare gemeinsame Tätigkeit bei der interdisziplinären Bearbeitung von Problemstellungen an den dort betriebenen Miniplant-Anlagen bereitete stets viel Freude.

Dr. Andrea Paul danke ich für die Unterstützung mit Ihrer Expertise der multivariaten Datenanalyse und statistischen Versuchsplanung im Rahmen der bearbeiteten Prozessapplikationen.

Bei Dipl.-Ing. Monika Klinger und Herrn Christoph Naese möchte ich mich für die Zusammenarbeit während der Konstruktions- und Fertigungsphase der vorgestellten Verdrängerzelle bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. Paul Brewer und M.Sc. Lucy Culleton vom National Physical Laboratory (NPL) für die Bereitstellung der Proben des Ringversuchs CCQM-K119 für Untersuchungen mit dem Zirkulationsaufbau für Flüssiggase.

# 1 Zusammenfassung

Der Einsatz der quantitativen NMR-Spektroskopie in technischen Mischungen stellt einen vielversprechenden Ansatz im Anwendungsfeld der Online-Prozesskontrolle dar. Insbesondere durch aktuelle Entwicklungen kompakter Niederfeld-NMR-Geräte ist der Einsatz dieser Methode nicht mehr zwangsläufig auf den Labor- und Technikumsmaßstab beschränkt, sondern auch unmittelbar integriert innerhalb einer industriellen Produktionsumgebung denkbar. Der Vorteil einer direkten Relativquantifizierung ohne Notwendigkeit der Zugabe von Standards oder einer vorherigen Kalibrierung macht die quantitative NMR-Spektroskopie darüber hinaus zu einer interessanten Methode für die Anwendung im Bereich metrologischer Problemstellungen.

Im ersten Teilbereich der vorliegenden Arbeit wird die Methodenentwicklung zur Erweiterung des zugänglichen Druckbereichs für die NMR-Spektroskopie in Fluiden, sowie in der Gasphase speziell hinsichtlich Anwendungen im Bereich der Gasmetrologie diskutiert. Insbesondere der Einsatz an gasförmigen Proben stellt einen seltenen Anwendungsfall dar, zu dem bislang nur wenige Arbeiten in der Literatur existieren. Die dafür erforderliche Betrachtung unter erhöhtem Druck stellt besondere Anforderungen an die verwendete Ausrüstung. Hier finden sich eine Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit der Entwicklung von spezieller druckfester Ausrüstung befassen, wobei diese jedoch vorwiegend auf Anwendungen unter hydrostatischem Druck ausgerichtet sind. Durch die üblicherweise bei Atmosphärendruck ausgeführten Messungen der Routine-NMR-Spektroskopie wird der im Titel dieser Arbeit verwendete Hochdruckbegriff auch um Untersuchungen in technischen Systemen mit moderaten Überdrücken unterhalb von 10 MPa erweitert.

Als Beispiel werden Reinheitsuntersuchungen anhand der Flüssigkomponenten *n*-Pentan, *iso*-Pentan, *neo*-Pentan und *n*-Hexan in flüssigem Zustand diskutiert. Darüber hinaus konnten an einem speziell entwickelten Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau Langzeitexperimente mittels quantitativer  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Gasphase durchgeführt werden. Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Zusammensetzung von zwei Proben primärer Referenzgasgemische aus der Produktion der Arbeitsgruppe Gasanalytik der BAM. Durch Wiederholungsbestimmungen konnte die Methode im Rahmen einer Unsicherheitsbetrachtung bewertet werden. Gleiches gilt auch für Untersuchungen an druckverflüssigten Kohlenwasserstoffgemischen, die in einem eigens für diesen Zweck entwickelten NMR-Versuchsaufbau betrachtet werden. Hier konnten neben einem von einem Spezialgasehersteller bezogenen Testgemisch auch zwei Rückläufer eines internationalen Ringversuchs untersucht werden, welche vom Metrologieinstitut Großbritanniens, dem National Physical Laboratory (NPL), erhalten wurden.

Im zweiten Teilbereich der Arbeit wird die Anwendung der quantitativen NMR-Spektroskopie als Online-Methode für die Prozessanalytik thematisiert. Anhand von zwei Problemstellungen

aus dem Betrieb von Miniplant-Anlagen an der TU Berlin erfolgt die Entwicklung von online-analytischen Methoden auf Basis der Raman-Spektroskopie für den Prozesseinsatz. Anhand der Beispiele der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen und der Hydroformylierung von 1-Dodecen im mizellaren Stoffsystem wird der Entwicklungsprozesses demonstriert, ausgehend von der Nachbildung des Prozesses in geeigneten Laboraufbauten über die Durchführung von Kalibrationsexperimenten mit gekoppelter Modellentwicklung bis hin zur Überprüfung innerhalb der realen Prozessumgebung. Die im Rahmen der Laborversuche simultan betriebene quantitative Online-NMR-Spektroskopie dient hier als unabhängige Referenzmethode. Im letzten Anwendungsbeispiel der Hydroformylierung wird in einen technisch sehr bedeutsamen Bereich vorgedrungen, in dem die prozessanalytische Methodik derzeit an ihre Grenzen stößt. Durch die Komplexität des Reaktionssystems der Mikroemulsion konnten deshalb noch nicht alle Problemstellungen aufgeklärt werden. Es zeigt sich jedoch, dass die NMR-Spektroskopie einen sehr wesentlichen Beitrag zum Verständnis dieser komplexen Prozesse liefert.

Zusammenfassend konnten innerhalb der beiden Teilbereiche folgende Aufgaben gelöst werden:

- Weiterentwicklung einer Methode zur Reinheitsbestimmung von Flüssigkomponenten für die Herstellung primärer Referenzgasgemische auf Basis der quantitativen <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.
- Konzeption eines Versuchsaufbaus für die Untersuchung gasförmiger Substanzen im Druckbereich bis 20 MPa mit Erweiterungsmöglichkeit bis zu 100 MPa.
- Entwicklung einer Methode zur Spektrenakkumulation in der Frequenzdomäne zur Kompensation auftretender Signaldrifts in ungelockten Langzeitexperimenten.
- Konstruktion eines Versuchsaufbaus für Experimente an druckverflüssigten Kohlenwasserstoffgemischen mit der Probenahmemöglichkeit aus Kolbenzylindern und einer automatisierten Zirkulation.
- Entwicklung einer Prozessanalytik für die Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen des Monoethanolamins auf Basis der Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie mit Übertragung der im Labor erhaltenen Kalibrationsmodelle in eine Prozessumgebung.
- Konzeption eines Versuchsaufbaus für die Verfolgung von Gas-Flüssig-Reaktionen innerhalb einer Mikroemulsion einschließlich der Kopplung mit Online-Methoden der NMR-Spektroskopie, sowie optischen Verfahren.
- Kalibrationsexperimente am Beispiel der im mizellaren Reaktionssystem geführten Hydroformylierung von 1-Dodecen zu Tridecanal.

## 2 Einleitung und Zielstellung

### 2.1 Einleitung

Die überwiegende Zahl aller Analysen, die mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt werden erfolgt unter Atmosphärendruck in standardisierten Glasröhrchen. Dies stellt für die meisten Laboranwendungen in verdünnten Lösungen die einfachste Form der Handhabung dar. Die Anwendungsbreite der NMR-Spektroskopie ist dabei sehr hoch und reicht von der Produktkontrolle von Synthesen über die Reinheitsbestimmung organischer Substanzen bis zur Strukturaufklärung komplexer, teils makromolekularer Verbindungen.

Neben der Anwendung im chemischen Labor ist insbesondere die quantitative NMR-Spektroskopie (qNMR) auch zunehmend im industriellen Bereich von Interesse. Die Möglichkeit der kalibrationsfreien Relativquantifizierung durch direkten Vergleich der Signalflächen im Spektrum, ähnlich dem „Zählen von Kernspins“ im aktiven Bereich, macht die qNMR zu einer idealen Referenzmethode für Prozessanalytik. Aufgrund der speziellen Anforderungen an Aufstellungsort, der Betriebskosten und der notwendigen Fachkunde des Personals beschränken sich die Anwendungen der hochauflösenden NMR-Spektroskopie jedoch auf den Labor- und Technikumsmaßstab. Dazu kommen spezielle Probenköpfe mit Durchflusszellen zum Einsatz, die eine direkte Kopplung an Versuchsaapparaturen unter prozessnahen Bedingungen erlauben. Die zeitgleiche Kopplung mit weiteren Methoden, beispielsweise der optischen Spektroskopie, bietet die Möglichkeit der Kalibration in Form einer Modellbildung zur Vorhersage bestimmter Parameter auf Basis der qNMR-Referenzdaten. Nach Modellentwicklung und -validierung können diese prozessnahe Methoden meist sehr viel einfacher und kostengünstiger in ein industrielles Umfeld integriert werden.

Neben der optischen Spektroskopie, die insbesondere durch Prozess-Nahinfrarot- und -Raman-Spektrometer in der Industrie etabliert ist, kommt mit aktuellen Entwicklungen im Bereich der Niederfeld-NMR-Geräte auch die NMR-Spektroskopie als mögliche Prozessmethode ins Gespräch. Diese auf Permanentmagnetsystemen basierenden Spektrometer mit Protonenfrequenzen zwischen 40 und 80 MHz sind verglichen mit der Hochfeld-NMR-Spektroskopie günstig in Anschaffung und Betrieb. Sie erfordern weiterhin keine spezielle Ausbildung des Bedienerpersonals. Aktuell sind viele dieser Geräte auf Laboranwendungen in Studium und Lehre ausgerichtet, jedoch ist ein großes Interesse in der Industrie vorhanden diese Geräte zu nutzen. Eine Online-Anwendung erfordert die Entwicklung geeigneter Durchflussprobenköpfe, sowie die Einhaltung von Regularien für die Einbindung in ein industrielles Produktionsumfeld (z.B. Explosionsschutz).

Anwendungen der Prozessanalytik gehen in vielen Fällen mit der Erhaltung aller wesentlichen Prozessparameter einher, um die Veränderungen der Probe zu minimieren und eine zuverlässige

Aussage über den aktuellen Systemzustand zu erhalten. Dies schließt neben einer lückenlosen Temperierung auch häufig Anwendungen unter erhöhtem Druck ein. Die in dieser Arbeit diskutierten Prozessbeispiele der Absorption von Kohlenstoffdioxid in wässrigen Aminlösungen, sowie der Hydroformylierung langkettiger Alkene im mizellaren System, spiegeln mit 3 MPa bei 40 °C bzw. 1,5 MPa bei 95 °C eine repräsentative Bandbreite hinsichtlich Temperatur und Druck wider.

Einen Sonderfall stellen Anwendungen in der Gasphase dar. Die geringe Dichte des Probenmaterials begrenzt die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie aufgrund der Anzahl aktiver Kerne innerhalb des Messvolumens. Für dieses Problem bestehen in Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Probe zwei Lösungsansätze. Die Überführung der Probe in den flüssigen Zustand durch Abkühlung (bis zu  $-100\text{ °C}$ ) stellt eine Möglichkeit der Erhöhung der Dichte dar. Dies geht jedoch einher mit der Notwendigkeit der Sicherstellung einer Kühlung über den gesamten Messzeitraum. Zusätzlich kann es zu einer Beeinflussung der Sende-/Empfangsspulen kommen, sodass eine Anwendung unter erhöhtem Druck hier favorisiert wird. Die Erhöhung des Drucks führt in Abhängigkeit der Eigenschaften der Probe entweder zu einer Kompression der Gasphase oder aber zur Kondensation. Beide Vorgänge resultieren in einer Dichteerhöhung innerhalb des aktiven Volumens des Spektrometers und führen somit zu einem signifikanten Empfindlichkeitsgewinn bei der Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie. Näherungsweise sollten, in Abhängigkeit der thermodynamischen Eigenschaften der Probe, bei einem Druck von 60–100 MPa flüssigkeitsähnliche Dichten in der Gasphase erreichbar sein. Dafür ist spezielles Hochdruck-NMR-Equipment notwendig, welches lange Zeit ausschließlich in Eigenkonstruktionen realisiert werden konnte. Heutzutage existieren in diesem Bereich bereits vereinzelt kommerziell verfügbare Produkte, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet und weiterentwickelt wurden.

## 2.2 Motivation

Eine Grundlage der Motivation dieser Arbeit liegt in Voruntersuchungen, die im Rahmen einer Diplomarbeit<sup>[1]</sup> im Fachbereich 1.4 der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung durchgeführt wurden. Diese ergaben neben der möglichen Anwendung zu Reinheitskontrollen von verflüssigten Gasen eine grundsätzliche Anwendbarkeit der NMR-Spektroskopie in der Gasphase. Das Druckniveau war damals durch die zur Verfügung stehende Hardware in Form eines Durchfluss-Probenkopfs auf maximal 3 MPa begrenzt. Weiterhin kam es durch die mangelnde Optimierung für gasförmige Proben wiederholt zu Druckverlusten während der Messzeit durch unzureichend gasdichte Verbindungselemente. Dies erschwerte insbesondere die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente, welche aufgrund der geringeren Empfindlichkeit eine längere Messzeit erfordern.

Die Reinheitskontrolle in gasförmigen und flüssigen Ausgangskomponenten ist für die Herstellung primärer Referenzgasgemische (PRG), wie sie von der Arbeitsgruppe Gasanalytik der BAM produziert werden, von hoher Relevanz. Diese Gasgemische stellen Primärstandards im Rahmen der nationalen Gasnormale der Bundesrepublik Deutschland für Erdgase und Automobilabgase dar. Sie verbleiben am Standort der BAM und werden für Zertifizierungen von Sekundärstandards der Gasehersteller unter kontrollierten Bedingungen aufbewahrt. Als sog. primäre Vergleichsmethode ermöglicht die quantitative NMR-Spektroskopie neben einer direkten Relativquantifizierung auch die Identifizierung enthaltener Verunreinigungen. Messungen an verflüssigten und flüssigen Komponenten sind ohne Probenvorbereitung durchführbar, während ihr Aggregatzustand die Handhabung in der Gaschromatographie zum Teil erschwert. Durch die Erweiterung der Methode um Anwendungen in der Gasphase sind auch quantitative Bestimmungen der Zusammensetzung von Referenzgasgemischen, beispielsweise im Bereich der Qualitätskontrolle denkbar. Es galt im Rahmen dieser Arbeit erstmalig aufzuzeigen, wie weit die Methode unter vertretbarem Aufwand für dieses Anwendungsfeld einsetzbar wäre.

Ein weiterer bedeutender Teil dieser Arbeit basiert auf einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Dynamik und Betrieb technischer Anlagen (dbta) der Technischen Universität Berlin. Hier wurden bereits vor Beginn dieser Arbeit Raman-spektroskopische Untersuchungen direkt innerhalb laufender Prozesse im Miniplant-Maßstab durchgeführt. Diese führten zu einem erweiterten Prozessverständnis, sowie gleichzeitig einer schnellen Informationsgewinnung zum momentanen Systemzustand. Die Kooperation wurde mit der Entwicklung von Modellen für die Prozessanalytik an zwei unterschiedlichen Miniplant-Anlagen durchgeführt. In diesem Rahmen besteht die einzigartige Möglichkeit die quantitative Online-NMR-Spektroskopie unter erhöhtem Druck als Referenzmethode zur Modellentwicklung für eine Vielzahl weiterer Verfahren einzusetzen.

## 2.3 Zielstellung

Die Zielstellung dieser Arbeit umfasst die Entwicklung von NMR-spektroskopischen Methoden für die Untersuchung von unter (hohem) Druck stehenden Proben verflüssigter und komprimierter gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Die Anwendungsfelder für diese Entwicklungen liegen sowohl in der Metrologie zur Untersuchung von Ausgangskomponenten und Referenzgasgemischen als auch bei Online-Anwendungen in der Prozessanalytik von technischen Reaktionsmischungen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Fortführung und Erweiterung der bereits genannten Kooperation mit dem Lehrstuhl für Dynamik und Betrieb technischer Anlagen der TU Berlin. Dieses umfasst neben dem Aufbau und Betrieb von Versuchsaufbauten für Reaktionsverfolgung im Labormaßstab mit verschiedenen Online-spektroskopischen Verfahren auch die Durchführung von Messungen mittels Raman-Spektroskopie im Rahmen von Miniplant-Anlagenbetriebsstudien an der BAM und der TU Berlin.



## 3 Reinheitsuntersuchungen an Flüssigkomponenten

In diesem Kapitel werden Reinheitsuntersuchungen an flüssigen Kohlenwasserstoffen behandelt, wie sie in der Herstellung primärer Referenzgasgemische im Bereich der Gasmetrologie eingesetzt werden. Diese Arbeiten knüpfen an vorherige Experimente<sup>[1]</sup> an und zeigen den Vergleich unterschiedlicher Chargen, sowie die Entwicklung neuer Methoden zur Spektrenauswertung. Ziel ist die Überprüfung der Eignung der quantitativen NMR-Spektroskopie als alternative Analysenmethode zur Bestimmung der Reinheit, insbesondere an Komponenten mit erhöhtem Dampfdruck, wie am Beispiel des *neo*-Pentan demonstriert wird. Ein entscheidender Vorteil der qNMR ist dabei die direkte Proportionalität zwischen Anzahl der NMR-aktiven Kerne im Messvolumen und der Signalfläche im NMR-Spektrum, sowie die dadurch gewonnene enorm hohe Linearität. Dies erlaubt im Gegensatz zu anderen Methoden eine kalibrationsfreie Relativquantifizierung ohne die Notwendigkeit von Referenzstandards.

Aus Gründen der Übersicht wird auf eine umfangreiche Einführung in die grundlegende Theorie der NMR-Spektroskopie verzichtet und nur unmittelbar relevante Problemstellungen thematisiert. Allgemeine Grundlagen können der einschlägigen Fachliteratur wie z.B. Lehrbüchern von Claridge<sup>[2]</sup> und Friebolin<sup>[3]</sup> entnommen werden. Technische Details zu den verwendeten NMR-Geräten und -Ausrüstung sind im Anhang in Abschnitt A.1 zusammengestellt.

### 3.1 Quantitative NMR Spektroskopie in technischen Mischungen

Neben der Anwendung im analytischen Labor erfreut sich die quantitative NMR Spektroskopie steigender Beliebtheit im technischen Bereich und der Anwendung im industriennahen Umfeld. Im Gegensatz zu klassischen Laboranwendungen erfolgt hier in den meisten Fällen weder eine Verdünnung noch der Einsatz deuterierter Lösungsmittel. Die Messung findet somit an der unveränderten technischen Mischung statt, wie sie beispielsweise innerhalb einer Produktionsanlage vorliegt. Dies erfolgt dabei entweder nach einer repräsentativen Probenahme im NMR-Röhrchen oder in speziellen Durchfluss-Probenköpfen mit direkter Anbindung an den Prozess.

Durch die Abwesenheit deuterierter Substanzen besteht keine Möglichkeit der Feld-Frequenz-Stabilisierung, den sog. Lock, die im Regelfall über das Deuteriumsignal realisiert wird. Die Entwicklungen im Bereich der Feldstabilität moderner NMR-Spektrometer ermöglichen Messungen über mehrere Stunden auch ohne Lock-Signal durchzuführen, sodass dies heutzutage in der Prozessanalytik häufig vernachlässigt werden kann. Selbst längere Messzeiten konnten im Rahmen dieser Arbeit durch die Entwicklung und Anwendung alternativer Verfahren zur Datenakkumulation und Spektrenauswertung realisiert werden.



## 3.2 Weiterentwicklung experimenteller Methoden

### 3.2.1 Probenmaterial und -vorbereitung

Entsprechend der Zielstellung in Abschnitt 2.3 wurden Untersuchungen zur Reinheit von Ausgangskomponenten für die Herstellung primärer Referenzgasgemische durchgeführt. Dazu wurden aktuelle Chargen von *n*-Pentan, *iso*-Pentan und *n*-Hexan, sowie *neo*-Pentan von der Arbeitsgruppe Gasanalytik zur Verfügung gestellt und abgefüllt. Bis auf die Komponente *neo*-Pentan konnten alle Substanzen in standardisierte 5-mm-NMR-Röhrchen eingefüllt und zur Vermeidung der Verdampfung abgeschmolzen werden. *Neo*-Pentan wurde aus praktischen Gründen am Füllstand im Labor der Arbeitsgruppe Gasanalytik direkt aus einem Druckgasbehälter abgefüllt. Dies erfolgte unter Verwendung eines druckfesten Röhrchens des Typs 524-PV-9 der Fa. Wilmad LabGlass, welches über ein PTFE-Nadelventil mit 1/8"-Klemmringverbindung verfügt. Das Röhrchen wurde vor der Befüllung dreimalig evakuiert und jeweils mit einer geringen Menge *neo*-Pentan gespült. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht über die betrachteten Proben und Chargeninformationen.

Tabelle 3.1: Probenübersicht über die untersuchten Komponenten mit Herstellerangaben zur Reinheit und Dampfdrücken bei 20 °C (aus GESTIS-Stoffdatenbank<sup>[4]</sup>)

Komponente	Bezugsquelle	Reinheit	Charge	Dampfdruck (20 °C)
<i>n</i> -Pentan	Sigma-Aldrich	≥99,7 % (GC)	BCBM0088V	562 mbar
<i>iso</i> -Pentan	Fluka	≥99,8 % (GC)	BCBN0687V	761 mbar
<i>iso</i> -Pentan	Fluka	≥99,8 % (GC)	BCBQ9335V	761 mbar
<i>neo</i> -Pentan	Linde	≥99,0 % (2.0)	Fl. 35888	1456 mbar
<i>n</i> -Hexan	Fluka	≥99,7 % (GC)	BCBP514V	162 mbar

Zu den genannten Chargen der Komponenten *n*-Pentan und *iso*-Pentan konnten beim Hersteller Analysenzertifikate mit Informationen zu Reinheit und nachgewiesenen Verunreinigungen abgerufen werden. Für die Komponenten *n*-Hexan und *neo*-Pentan waren diese Informationen nicht verfügbar.

### 3.2.2 Spektrenakquisition und -auswertung

Für die Reinheitsuntersuchung hatte sich bereits in Voruntersuchungen gezeigt, dass die Verwendung von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren durch die hohe Linienbreite in der technischen Mischung oft unzureichende Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund lag der Schwerpunkt hier auf der Aufzeichnung von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die eine höhere Dispersion aufweisen, jedoch durch die geringere Empfindlichkeit dieses Kerns auch mit erheblich längeren Messzeiten einhergehen. In der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurden Spektren mit 1 bzw. 16 Scans bei einem Pulswinkel von 45° und



einer Akquisitionszeit von 5 s aufgenommen. Aus genannten Gründen wurde hier der Relaxationsintervall bei 1 s belassen, sodass die Aufnahme von 16 Scans nicht als quantitativ anzusehen ist. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wurden 64 Scans, bei einem  $90^\circ$ -Pulswinkel und Akquisitionszeiten zwischen 2 und 4 s aufgenommen. Der Relaxationsintervall wurde zwischen 120 und 160 s bewusst hoch angesetzt um quantitative Bedingungen sicherzustellen.

In Zusammenhang mit langen Messzeiten können durch die fehlende Feld-Frequenz-Stabilisierung Felldriffts auftreten, die in der klassischen Spektrenakkumulation zu Störungen führen. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, um die Spektren nach Fouriertransformation in der Frequenzdomäne zu akkumulieren und in einem Programm in der Entwicklungsumgebung LABVIEW (Version 2013, National Instruments, Austin, TX, USA) umgesetzt. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit eventuell auftretende Driffts vor der Akkumulation zu korrigieren, bzw. je nach Anwendung ggf. fehlerhafte Spektren komplett aus der Datenauswertung auszuschließen. Der schematische Ablauf der Akkumulationsmethode ist in Abb. 3.1 dargestellt.

### Akkumulation von NMR-Spektren in der Frequenzdomäne

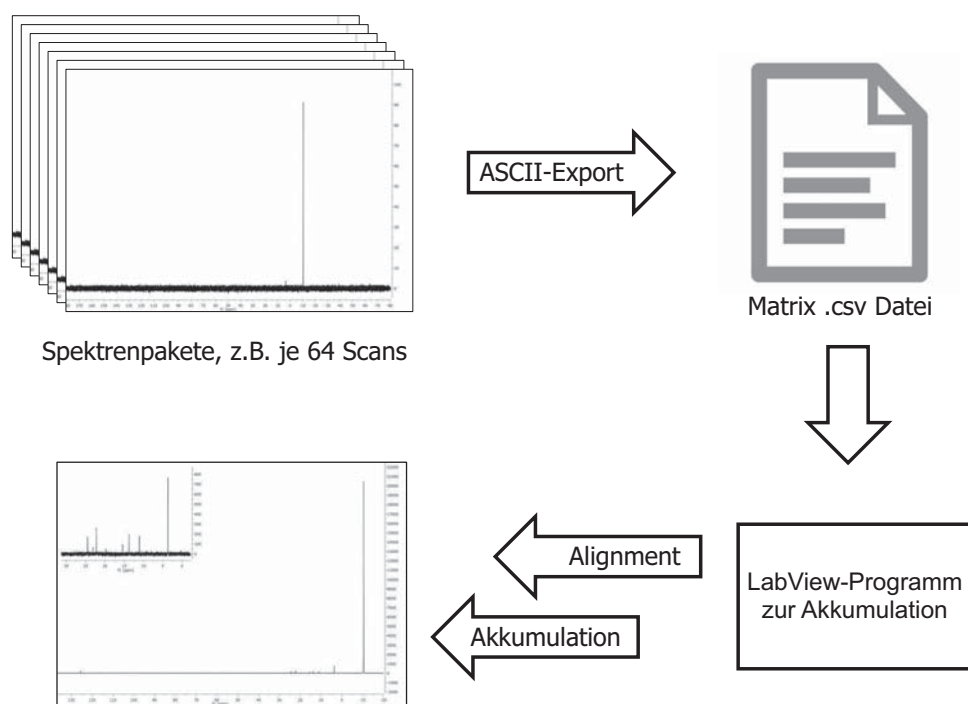


Abbildung 3.1: Ablauf der Spektrenakkumulation in der Frequenzdomäne

Das Grundprinzip beruht auf der Aufzeichnung von Spektrenpaketen, in Abb. 3.1 beispielsweise 64 Scans, in deren Messzeit die Einflüsse von Felldriffts als vernachlässigbar angesehen werden. Die Spektrenvorbehandlung in Form von Phasen- und Basislinienkorrektur erfolgt weiterhin in der spezifischen NMR-Auswertesoftware, beispielsweise MESTRENOVA (Version 10.0.2-15465, Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spanien), gefolgt von einem Export im ASCII-Datenformat. Das LABVIEW-Programm lädt diese Daten ein, führt ein Alignment zur

Korrektur von Signaldrifts auf Basis des größten im Spektrum auftretenden Signals aus und akkumuliert die Spektrenpakete zu einem einzelnen Spektrum, welches erneut im ASCII-Format ausgegeben wird. In Einzelfällen, speziell bei sehr kleinen Datensätzen und Driftwerten, kann es notwendig sein die Driftkorrektur bereits vor der Übergabe an das LABVIEW-Programm durchzuführen. Dies ist jedoch durch die Funktion des „Reference Alignment“ in MESTRENOVA ohne Mehraufwand möglich. Für die quantitative Auswertung der akkumulierten Spektren wurde die Methode der Bandenanpassung verwendet. Diese basiert auf der Anpassung der Liniennorm durch Lorentz-Gauß-Funktionen (genauer Pseudo-Voigt-Profilen), aus denen die Fläche unter dem Signal ermittelt wird.

Die Probe des *neo*-Pentan wurde zusätzlich mit einer Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) untersucht. Dies wurde auf einem Instrument der Fa. Thermo-Fischer durchgeführt, bestehend aus einem TRACE GC 2000 Gaschromatograph und einem TRACE DSQ1 Quadrupol-Massenspektrometer. Das System ist mit einer Gasprobenaufgabe mit einer 100- $\mu$ L-Probenschleife ausgestattet, die auf eine Säulenkombination aus einer TG-Wax MS (15 m  $\times$  0,53 mm I.D.) und einer TG-Bond Alumina (50 m  $\times$  0,53 mm I.D.) injiziert. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Injektion von Flüssig- und Gasproben mittels temperaturprogrammierter Verdampfereinheit (PTV) auf eine Rtx-1 Dickfilmsäule (60 m  $\times$  0,25 mm I.D., 1  $\mu$ m Schichtdicke).

### 3.3 Ergebnisse der Untersuchungen an Flüssigkomponenten

Die chemische Verschiebung in technischen Mischungen ist durch die Abwesenheit von Standardsubstanzen in den meisten Fällen nicht referenziert. Aus diesem Grund kann es bei den nachfolgend diskutierten Spektren zu Abweichungen im Vergleich mit bekannten Literatur- oder Datenbankwerten kommen. Diese werden auch durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen, die von der individuellen Zusammensetzung der jeweiligen Mischung abhängen.

#### 3.3.1 Untersuchungen an *n*-Pentan

Auf Basis der Erfahrungen vorangegangener Untersuchungen derartiger Proben wurde auf die Aufzeichnung von Protonenspektren verzichtet. Stattdessen wurden insgesamt 19  $^{13}\text{C}$ -NMR Experimente zu je 64 Scans durchgeführt. Nach der Spektrenvorbehandlung durch manuelle Phasen- und automatische Basislinienkorrektur (polynomial,  $n=3$ ) erfolgte die Akkumulation über alle Spektren gem. der im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Methode. Dies bietet die Möglichkeit ein maximales Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus den zur Verfügung stehenden Daten zu erhalten und vereinfacht so die Detektion und Quantifizierung von Kontaminationen durch andere NMR-aktive Substanzen.

Abb. 3.2 zeigt die Hauptsignale des *n*-Pentan bei 34,41, 22,48 und 13,55 ppm im erwarteten Flächenverhältnis von 1:2:2. Zusätzlich tritt eine Reihe weiterer Signale mit geringerer Intensität auf. Bereits in vorherigen Untersuchungen konnte das Auftreten von Artefakten symmetrisch zu einem oder mehreren Hauptsignalen im Spektrum beobachtet werden.<sup>[1]</sup> Diese zeigen eine Abhängigkeit von der Protonenentkopplung, die während der Spektrenaufnahme in der <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopie angewandt wird. In diesem konkreten Fall konnten diese Artefakte mit Bezug auf der Signal des *n*-Pentan bei 13,55 ppm in symmetrischen Abständen identifiziert werden (vergl. Tab. 3.2).

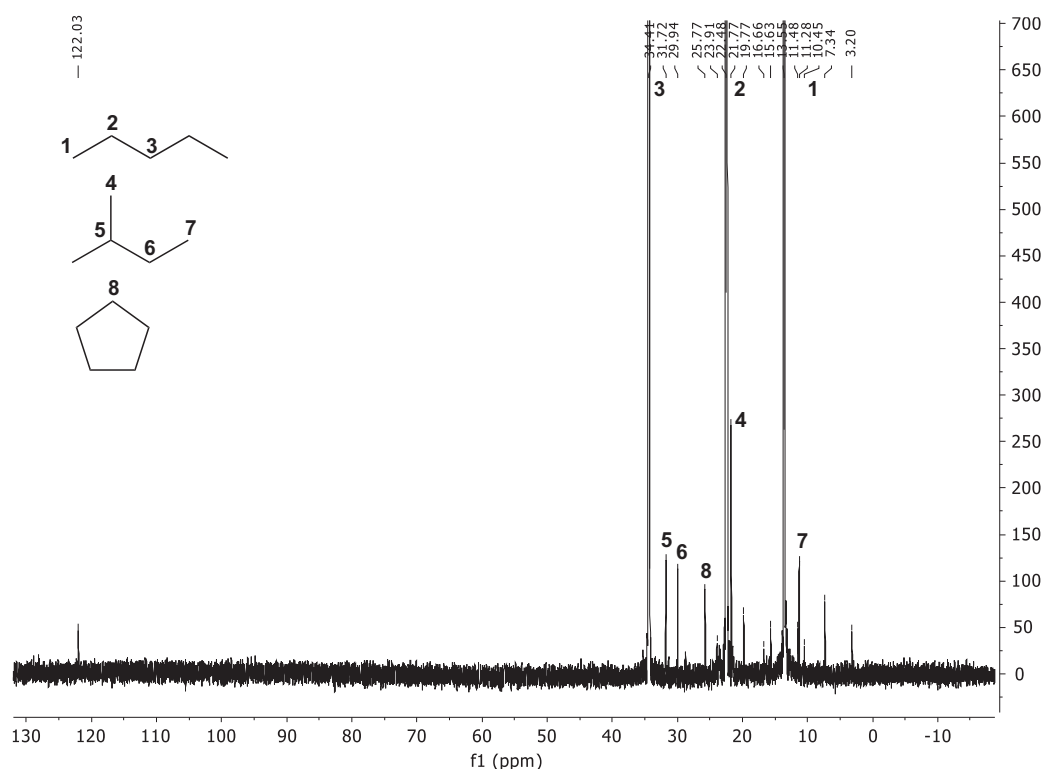


Abbildung 3.2: akkumuliertes <sup>13</sup>C-NMR Spektrum von *n*-Pentan mit Signalzuordnung, aus 19 Spektren je nt=64

Neben der Betrachtung der Artefakte treten weitere Signale im Spektrum auf, die durch Verunreinigungen mit anderen Substanzen hervorgerufen werden. So konnte bei den chemischen Verschiebungen 31,72, 29,94, 21,77 und 11,28 ppm das Konstitutionsisomer 2-Methylbutan (*iso*-Pentan) nachgewiesen werden. Zwei weitere Signale bei 122,03 und 25,77 ppm konnten zunächst auf Basis der NMR-Daten nicht exakt zugeordnet werden. Durch parallel am Probenmaterial durchgeführte GC-MS-Untersuchungen konnte das Signal bei 25,77 ppm eindeutig der zyklischen Komponente Cyclopentan zugewiesen werden. Die hohe chemische Verschiebung des verbleibenden nicht-identifizierten Signals bei 122,03 ppm lässt auf eine Verunreinigung mit einer aromatischen Verbindung schließen. Durch die Abwesenheit weiterer Signale nicht-äquivalenter Kohlenstoffkerne ist von einer hohen Symmetrie auszugehen.



Für die untersuchte Charge ist ein Analysenzertifikat des Herstellers Fluka abrufbar, welches jedoch ausschließlich Informationen über die Verunreinigung mit 0,097 % 2-Methylbutan, sowie 0,052 % *n*-Hexan enthält. Auch aus den Ergebnissen der GC-MS-Untersuchungen ergeben sich keine Hinweise, die zu einer definitiven Zuordnung des Signals führen. Hier besteht jedoch der Verdacht der Anwesenheit von *p*-Xylen als aromatische Komponente, welches hinsichtlich der Verschiebung des Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sinnvoll in Verbindung gebracht werden kann.

Tabelle 3.2: Signalzuordnung und Identifikation von Artefakten aus der Entkopplungssequenz im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des *n*-Pentan

$\delta/\text{ppm}$	Zuordnung	$\Delta\delta/\text{ppm}$
122,03	unbekannt	108,11
34,41	<i>n</i> -Pentan	20,62
31,72	<i>iso</i> -Pentan	17,80
29,94	<i>iso</i> -Pentan	16,01
25,77	Cyclopentan	11,85
23,91	Artefakt	10,36
22,48	<i>n</i> -Pentan	8,69
21,77	<i>iso</i> -Pentan	7,85
19,77	Artefakt	6,22
16,66	Artefakt	3,11
15,63	Artefakt	2,08
13,55	<i>n</i> -Pentan	0,00
11,48	Artefakt	2,07
11,28	<i>iso</i> -Pentan	2,64
10,45	Artefakt	3,10
7,34	Artefakt	6,21
3,20	Artefakt	10,35

Zur Quantifizierung wurde die Gesamtmenge aller aufgezeichneten Spektren dreigeteilt und somit jeweils sechs Spektren zu je 64 Scans akkumuliert. Auf diese Weise konnte ein für die Auswertung hinreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht werden bei gleichzeitiger Möglichkeit einer Aussage über die Wiederholpräzision. Die Ergebnisse der Bestimmung sind in Tab. 3.3 gegeben. Zum Vergleich herangezogene Ergebnisse der GC-MS-Kopplung stellen eine Abschätzung aus Peakflächenanteilen dar und sind keine kalibrierten Referenzdaten.

Tabelle 3.3: Vergleich der Ergebnisse aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten und den quantitativen Abschätzungen der GC-MS anhand der Komponente *n*-Pentan

Komponente	$x_{\text{NMR}}/\%$	$u(x_{\text{NMR}}, k=2)/\%$	$x_{\text{GC-MS}}/\%$	$u(x_{\text{GC-MS}}, k=2)/\%$
<i>n</i> -Pentan	99,901	0,0025	99,865	0,0007
<i>iso</i> -Pentan	0,085	0,0045	0,103	0,0002
Cyclopentan	0,014	0,0026	0,017	0,0002

Im Vergleich mit Untersuchungen einer früheren Charge des *n*-Pentan ist hier ein geringerer Anteil an *iso*-Pentan zu beobachten. Weiterhin konnte die bereits genannte zyklische Verbindung Cyclopentan nachgewiesen werden. Letztere befindet sich auf einem Konzentrationsniveau, der mit den damals verwendeten regulären Methoden nicht zugänglich war. Erst durch die Anwendung der Akkumulation in der Frequenzdomäne sind entsprechende Langzeitmessungen realisierbar. Ein Vergleich zwischen den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aus den damaligen und aktuellen Untersuchungen ist unter Anpassung der Intensitätswerte in Abb. A.1 im Anhang dargestellt. Hier ist deutlich das verbesserte Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch die Anwendung der Akkumulation zu erkennen.

Die Messungen an diesem Beispiel eigneten sich gut für die Betrachtung der Wiederholpräzision der NMR-Methode. In der Gegenüberstellung mit den Daten aus der GC-MS zeigt sich, dass aus der NMR-Spektroskopie zielgerichtet verwendbare Resultate erhalten werden, die mit einer erweiterten Unsicherheit von 30–45 ppm (n/n) eine gute Wiederholbarkeit aufweisen.

### 3.3.2 Untersuchungen an *iso*-Pentan

Analog zur Untersuchung des *n*-Pentan wurden anhand der Probe des *iso*-Pentan 52  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren zu je 64 Scans aufgenommen und nach Spektrenvorbehandlung akkumuliert (Abb. 3.3).

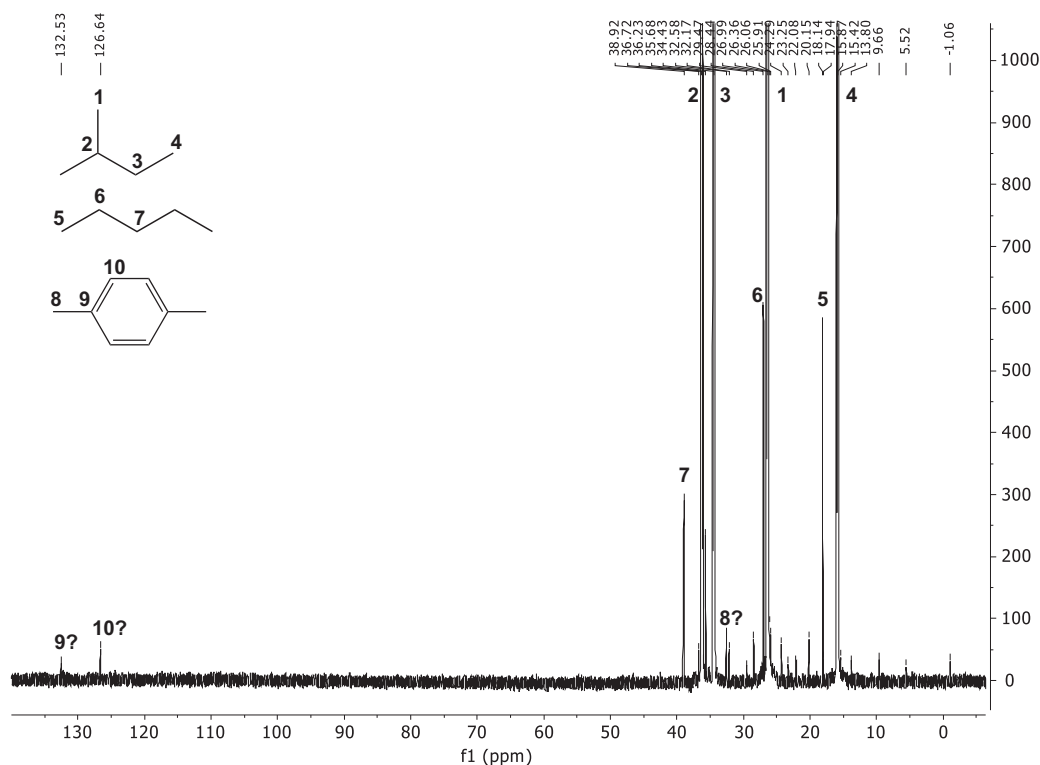


Abbildung 3.3: akkumuliertes  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *iso*-Pentan, aus 52 Spektren je nt=64

Dominiert wird das Spektrum erwartungsgemäß durch die intensiven Signale des *iso*-Pentan bei 36,23, 34,43, 26,36 und 15,87 ppm, welche im erwarteten Flächenverhältnis von 1:1:2:1 vorliegen. Aufgrund der hohen Anzahl akkumulierter Spektren sind jedoch auch viele weitere Signale von geringer konzentrierten Komponenten erkennbar. Weiterhin treten auch hier die bereits beim *n*-Pentan beobachteten Artefakte im Spektrum auf, welche sich symmetrisch zu beiden Seiten der Signale bei 26,36 und 15,87 ppm erstrecken. Die Auswertung erfolgt analog zur bereits am Beispiel des *n*-Pentan erläuterten Methode. Weitere Details zur Signalzuordnung befinden sich im Abschnitt A.2.1 im Anhang dieser Arbeit. Tab. 3.4 zeigt eine Abschätzung der Stoffmengenanteile auf Basis des akkumulierten Spektrums.

Tabelle 3.4: Abschätzung der Stoffmengenanteile einzelner Verunreinigungen aus dem akkumulierten  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum der *iso*-Pentan

Komponente	Stoffmengenanteil $x/\%$
<i>iso</i> -Pentan	99,66
<i>n</i> -Pentan	0,17
unbek. Verb. 1	0,13
unbek. Verb. 2	0,03
unbek. Verb. 3	0,01
<i>p</i> -Xylen(?)	0,01

Wie bereits im Fall des *n*-Pentan lagen auch für diese Komponente Ergebnisse aus GC-MS-Untersuchungen vor. Diese wurden jedoch aufgrund des zeitlichen Versatzes der Bestimmungen anhand einer abweichenden Charge durchgeführt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden die NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf diese weitere Charge ausgeweitet. Zu diesem Zweck wurden 32  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren aufgezeichnet. Da im Fall eines Spektrums ein Überlaufen des Analog-Digital-Konverters aufgetreten war wurde es aus der Akkumulation ausgeschlossen, sodass insgesamt 31 Spektren in die Auswertung einbezogen wurden. Das resultierende akkumulierte Spektrum ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.5: Vergleich der Ergebnisse aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum und den quantitativen Abschätzungen der GC-MS anhand der Komponente *iso*-Pentan

Komponente	$x_{\text{NMR}}/\%$	$u(x_{\text{NMR}}, k=2)/\%$	$x_{\text{GC-MS}}/\%$	$u(x_{\text{GC-MS}}, k=2)/\%$
<i>iso</i> -Pentan	99,794	—	99,771	0,0026
<i>n</i> -Pentan	0,170	—	0,187	0,0008
<i>neo</i> -Pentan	0,036	—	0,038	0,0003

Hier erfolgte die Quantifizierung am vollständig akkumulierten Datensatz mittels Bandenanpassung. Aus diesem Grund ist hier keine Bestimmung der Unsicherheit möglich. Ein Vergleich der Ergebnisse zwischen NMR- und GC-MS-Untersuchungen ist in Tab. 3.5 zusammengefasst.

Beide Methoden liefern vergleichbare Werte für die Größenordnung der Stoffmengenanteile der Komponenten *iso*-Pentan, *n*-Pentan, sowie *neo*-Pentan.

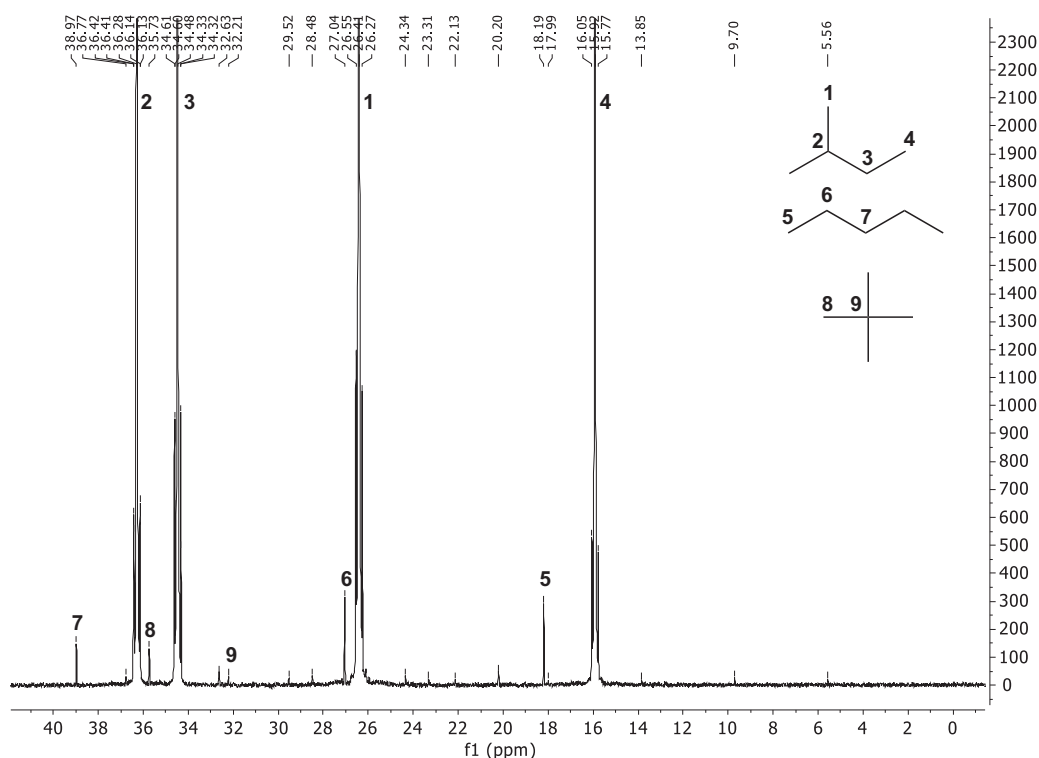


Abbildung 3.4: akkumuliertes  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von neuer Charge *iso*-Pentan, aus 31 Spektren je  $nt=64$

Analog zu *n*-Pentan ist für diese Komponente ein Vergleich der betrachteten Chargen mit dem Spektrum aus damaligen Untersuchungen<sup>[1]</sup> unter Angleichung der Intensität im Anhang gezeigt (Abb. A.2).

### 3.3.3 Untersuchungen an *neo*-Pentan

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Komponenten erfolgt die großtechnische Gewinnung von *neo*-Pentan nicht über die Destillation von Erdöl, sondern durch katalytische Produktionsprozesse. Dies führt zu unterschiedlichen Kontaminanten, wie bereits in vorherigen Untersuchungen<sup>[1]</sup> festgestellt wurde. Weiterhin ist diese Komponente unter Standardbedingungen gasförmig, weshalb sie oberhalb ihres Dampfdrucks in verflüssigter Form untersucht wurde.

Das Protonenspektrum der Probe des *neo*-Pentan mit 16 Scans (Abb. 3.5) zeigt neben dem intensiven Signal der 12 äquivalenten Protonen der Methylgruppen des *neo*-Pentan bei einer chemischen Verschiebung von 0,93 ppm noch ein weiteres Singulett-Signal bei 1,97 ppm. Dieses zusätzliche Signal stellt das erste Indiz auf das Vorliegen einer Verunreinigung dar. Die hohe Intensität lässt vermuten, dass eine Substanz mit mehreren äquivalenten Protonen vorliegt.

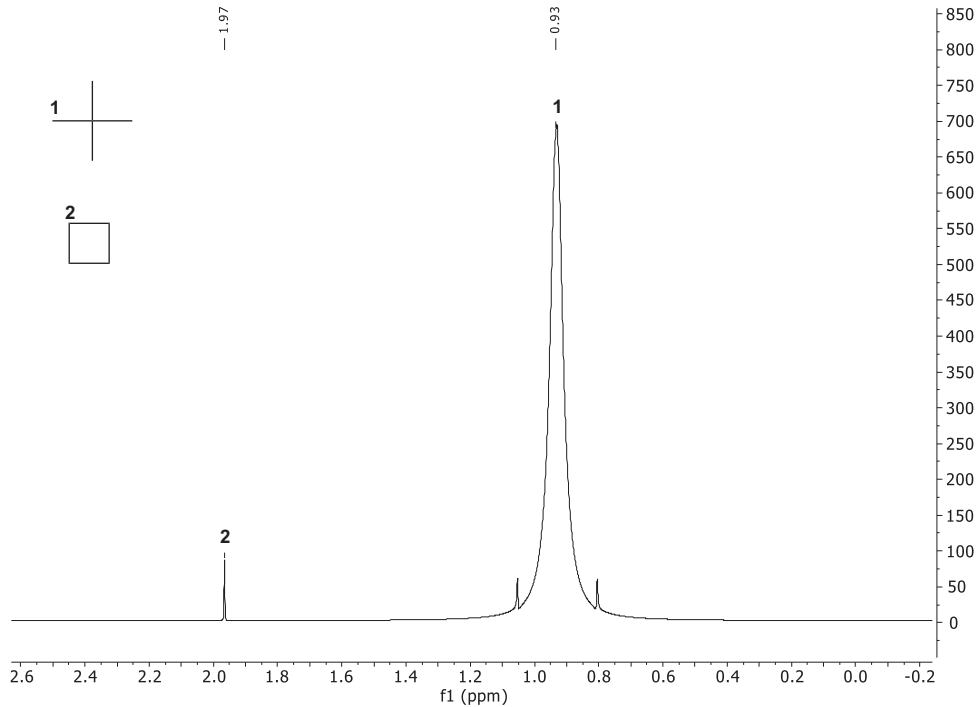


Abbildung 3.5:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von *neo*-Pentan, nt=16

Zur Überprüfung dieser Hypothese und Suche nach weiteren Kontaminationen wurden insgesamt 53  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren mit je 64 Scans aufgezeichnet. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu maximieren erfolgte zunächst die Akkumulation aller 53 Spektren mit der in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Methode. Das resultierende akkumulierte Spektrum ist in Abb. 3.6 dargestellt.

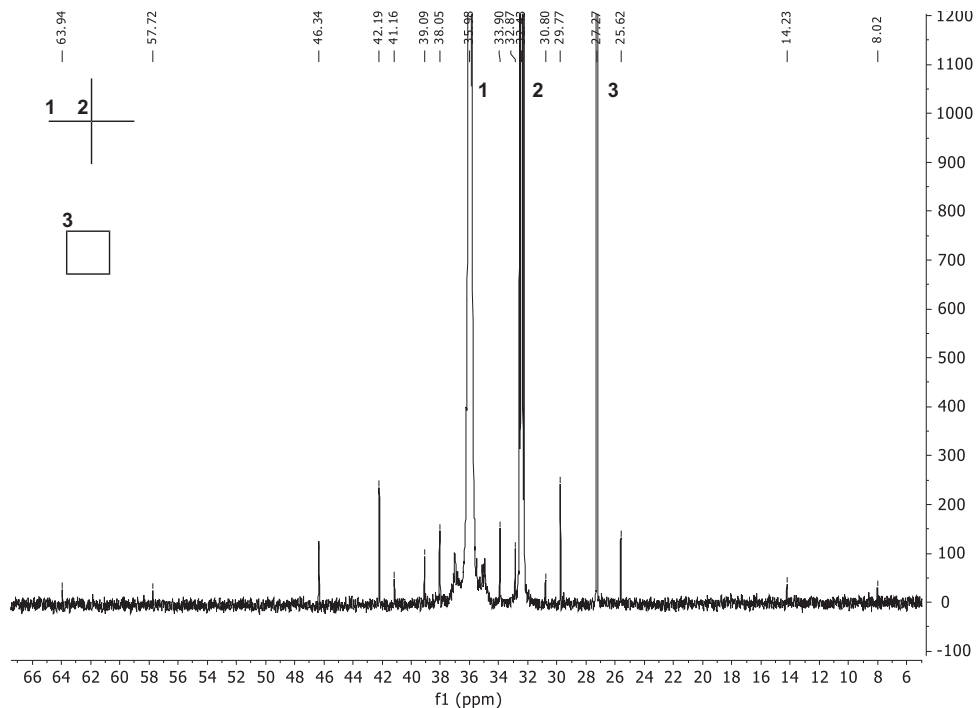


Abbildung 3.6: akkumuliertes  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *neo*-Pentan, aus 53 Spektren je nt=64



In diesem Spektrum treten neben den erwarteten Peaks der Kohlenstoffkerne des *neo*-Pentan bei 35,98 und 32,42 ppm im Flächenverhältnis von 4:1 eine Vielzahl weiterer Signale auf. Dabei handelt es sich um die bereits zuvor beobachteten Artefakte aus der Protonenentkopplung. Eine genaue Identifizierung dieser zu beiden Seiten des Hauptsignals bei 35,98 ppm symmetrisch auftretenden Signale ist in Tab. A.3 im Anhang gegeben.

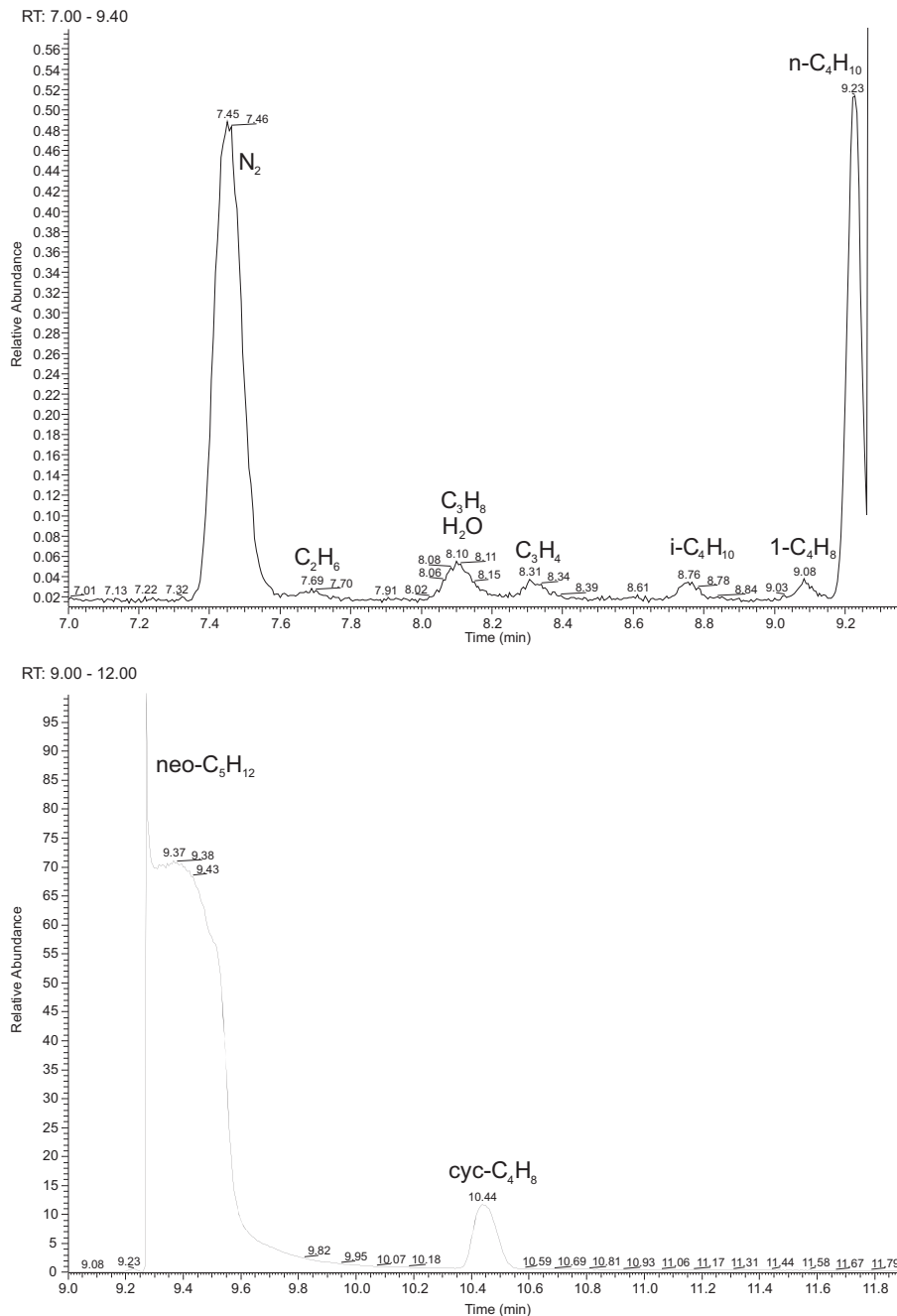


Abbildung 3.7: Verlauf des Totalionenstroms als Chromatogramm des *neo*-Pentan (Abbildung wurde in zwei Bereiche unterteilt)

Für die Aufklärung möglicher Verunreinigungen unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie und die Überprüfung der Hypothese einer zyklischen Kohlenwasserstoffverbin-

ding wurden Untersuchungen mit einem GC-MS-System durchgeführt, erläutert in Abschnitt 3.2.2. Als Probensubstanz wurde eine geringe Menge aus der Gasphase des NMR-Röhrchens entnommen und über die Injektionsmethode der PTV-Injektion auf die Trennsäule gegeben. Die Signalzuordnung im Chromatogramm (Abb. 3.7) erfolgte unter Verwendung einer Massenspektrometrie-Datenbank, die vom National Institute for Standards and Technology (NIST) bereitgestellt wird.<sup>[5]</sup>

Durch die hohe Empfindlichkeit der Massenspektrometrie sind hier auch Verunreinigungen geringer Konzentration erkennbar. Konkret handelt es sich um die Kohlenwasserstoffe Ethan, Propan, Propin, *n*- und *iso*-Butan, sowie mit hoher Wahrscheinlichkeit 1-Buten. Die Signale von Stickstoff bei 7,45 min, sowie Wasser bei 8,10 min, welches mit Propan zusammen eluiert, basieren auf der Art der Probenaufgabe, wobei ein geringer Luftbeitrag nicht ausgeschlossen ist. Neben dem Hauptsignal im Bereich von 9,25 bis 9,70 min ist ein weiterer intensiver Peak bei 10,44 min erkennbar, der der Komponente Cyclobutan zugeordnet werden konnte. Dies bestätigt die Hypothese einer hochsymmetrischen zyklischen Verbindung aus der NMR-Spektroskopie und ermöglicht somit eine definierte Signalzuordnung. Auf Basis dieser Informationen ist die Anwendung der 100 %-Methode zur Relativquantifizierung aus den <sup>13</sup>C-NMR Spektren möglich, indem dem Signal eine Anzahl von vier Kohlenstoffkernen zugewiesen wird.

Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen einer anderen Charge konnten in dieser Probe keine Kreuzkontaminationen mit *iso*-Butan und *iso*-Pentan festgestellt werden. Auch die damals identifizierte Komponente 2-Butin ist in dieser neuen Charge nicht enthalten, was auf eine Veränderung innerhalb der Produktions- oder Aufreinigungsverfahren seitens des Herstellers hindeutet. Ein Vergleich der Spektren beider Chargen ist im Anhang in Abb. A.3 dargestellt, wobei die damalige Probe unter Zusatz des deuterierten Lösungsmittels Aceton-d<sub>6</sub> über eine Gesamtzahl von 1300 Scans mit Nutzung des Lock-Signals aufgezeichnet wurde.

Da auch nach Akkumulation von 53 Spektren keine weiteren Signale beobachtet wurden, kann die quantitative Auswertung auch bereits an Einzelspektren mit 64 Scans erfolgen, die für die relevanten Signale ein ausreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen. Die in Tab. 3.6 angegebene Standardunsicherheit basiert auf der Wiederholpräzision über sieben berücksichtigte <sup>13</sup>C-NMR Experimente gem. Formel 3.1. Für die Angabe der erweiterten Unsicherheit wurde dieser Wert mit dem Faktor  $k=2$  multipliziert.

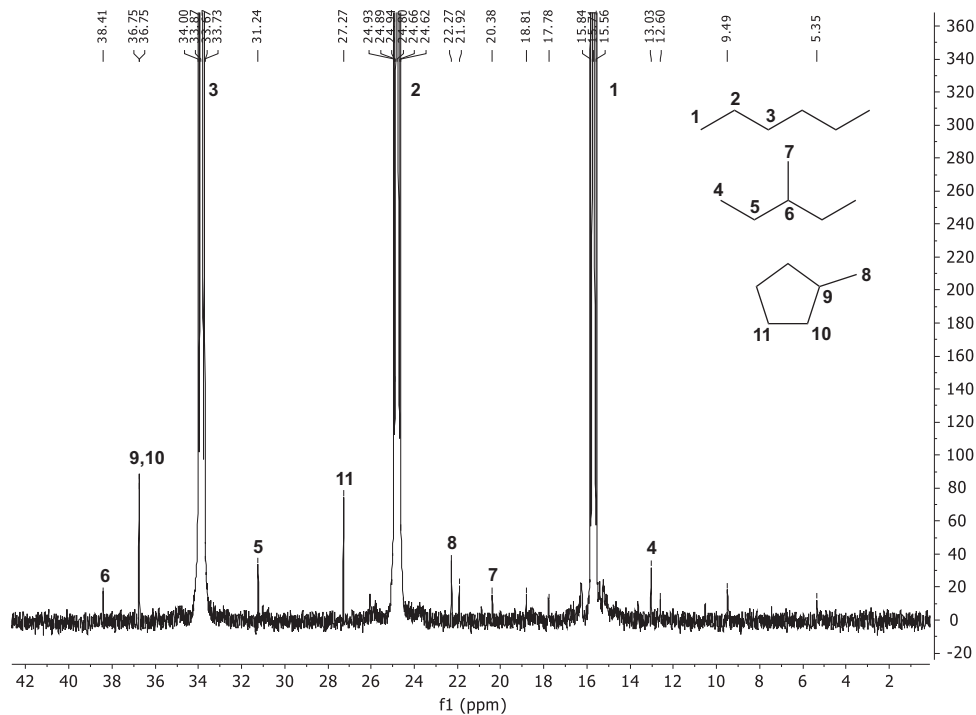
$$u(\bar{x}) = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}} \quad (3.1)$$

Tabelle 3.6: Quantitative Auswertung der  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten des *neo*-Pentan

Experiment	$x(\textit{neo}\text{-Pentan})/\%$	$x(\text{Cyclobutan})/\%$
1	98,937	1,063
2	98,943	1,057
3	98,932	1,068
4	98,963	1,037
5	98,928	1,072
6	98,009	0,991
7	98,940	1,060
8	98,970	1,030
<b>Mittelwert</b>	<b>98,945</b>	<b>1,055</b>
Standardabweichung	0,016	0,016
Standardunsicherheit	0,006	0,006
<b>erweitert (<math>k=2</math>)</b>	<b>0,012</b>	<b>0,012</b>

### 3.3.4 Untersuchungen an *n*-Hexan

Anhand der Probe des *n*-Hexan wurden insgesamt 16  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren aufgezeichnet und analog nach der bereits erläuterten Verfahrensweise vorbehandelt und akkumuliert.


 Abbildung 3.8: akkumuliertes  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von *n*-Hexan, aus 16 Spektren je  $nt=64$

Das akkumulierte Spektrum (Abb. 3.8) zeigt neben den Signalen des *n*-Hexan bei 33,87, 24,80 und 15,71 im Flächenverhältnis 2:2:2 weitere Signale durch Kontaminationen. Während auch hier Artefakte im Spektrum erkennbar sind konnten auf Basis von Vergleichsspektren das Hexan-Isomer 3-Methylpentan, sowie die Verbindung Methylcyclopentan als Kontaminationen nachgewiesen werden. Die Zuordnung der einzelnen Signale, sowie die Identifikation der auftretenden Artefakte ist in Tab. A.4 im Anhang zusammengefasst.

Durch die vergleichsweise geringe Anzahl gesammelter Spektren kann eine quantitative Auswertung aller Komponenten hier nur im vollständig akkumulierten Spektrum erfolgen. Anders ist eine Bestimmung des 3-Methylpentan aufgrund des geringeren Signal-zu-Rausch Verhältnisses nicht möglich. Es kann demnach hier zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur ein Einzelwert ohne Informationen zu Wiederholpräzision und Unsicherheit angegeben werden. Dieser ist in Tab. 3.7 enthalten.

Tabelle 3.7: Vergleich der Ergebnisse aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum und den quantitativen Abschätzungen der GC-MS anhand der Komponente *n*-Hexan

Komponente	$x_{\text{NMR}}/\%$	$u(x_{\text{NMR}}, k=2)/\%$	$x_{\text{GC-MS}}/\%$	$u(x_{\text{GC-MS}}, k=2)/\%$
<i>n</i> -Hexan	99,894	—	99,880	0,0009
Methylcyclopentan	0,074	—	0,079	0,0004
3-Methylpentan	0,032	—	0,037	0,0002

Wie in den vorherigen Fällen ist auch für die Komponente *n*-Hexan ein Vergleich unterschiedlicher Chargen aus damaligen<sup>[1]</sup> und heutigen Untersuchungen im Anhang gezeigt (Abb. A.4). Da in den damaligen Versuchsreihen zwei unterschiedliche Chargen zur Verfügung standen sind in diesem Vergleich drei Spektren gezeigt.



## 4 NMR-Spektroskopie in der Gasphase

Im folgenden Kapitel wird die Anwendung der NMR-Spektroskopie in der Gasphase unter erhöhtem Druck betrachtet. Dazu wird zunächst ein Überblick über die Literatur in den Bereichen Gasphasen-NMR-, sowie Hochdruck-NMR-Spektroskopie gegeben. Anschließend erfolgt die Beschreibung des entwickelten Versuchsaufbaus für die Untersuchung gasförmiger Substanzen unter erhöhtem Druck von bis zu 20 MPa. Der Aufbau wurde an gasförmigen Komponenten und Gemischen zunächst für qualitative, sowie später auch für quantitative Untersuchungen eingesetzt. Insbesondere für den Einsatzbereich Gasmetrologie erfolgten Langzeitexperimente an zwei primären Referenzgasgemischen zur Bestimmung der Zusammensetzung mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie.

### 4.1 Kenntnisstand der Literatur

#### 4.1.1 Anwendungen der NMR-Spektroskopie in der Gasphase

Die Anwendung der NMR-Spektroskopie in der Gasphase stellt einen besonderen Fall der Untersuchung technischer Mischungen dar. Auch hier erfolgt in der Regel keine Probenvorbereitung und kein Zusatz deuterierter Substanzen. Zusätzlich ist jedoch die Dichte der Probe im Vergleich zu einer Flüssigkeit erheblich geringer. Dies führt zu einer verminderten Empfindlichkeit durch die geringere Anzahl NMR-aktiver Kerne im Messvolumen des Spektrometers. Durch Anwendungen unter erhöhtem Druck kann die Dichte der Probe und somit die Anzahl der Kerne im aktiven Bereich erhöht werden, welches in einer Steigerung der Empfindlichkeit resultiert.

Bereits in der Anfangszeit der NMR-Spektroskopie wurden Versuche im Bereich der Gasanalytik, zunächst in flüssigen, später auch in gasförmigen Systemen durchgeführt. In den meisten veröffentlichten Arbeiten liegt der Schwerpunkt auf der Verifizierung von vorab entwickelten theoretischen Modellvorstellungen. Durch die völlige Unabhängigkeit von Lösungsmittelleffekten eignen sich Gasphasenexperimente ideal für die Betrachtung intramolekularer Effekte.<sup>[6]</sup> Weiterhin steht in kinetischen Studien an gasförmigen Substanzen neben einer Temperaturvariation auch die Verwendung des Drucks als variable Größe zur Verfügung.<sup>[6]</sup>

Narasimhan *et al.* untersuchten anhand einer kondensierten Probe des Kohlenwasserstoffs Propan chemische Verschiebungen, sowie Kopplungsdaten, welche sie mit theoretischen Modellen korrelierten.<sup>[7]</sup> Eine weitere Anwendung bezieht sich auf die Auswirkungen von Lösungsmittelleffekten auf die chemische Verschiebung anhand von gasförmigem Methan und Tetrafluormethan. Dazu wurden die Ergebnisse, die in verschiedenen Solventien erhalten wurden mit Experimenten aus der Gasphase verglichen.<sup>[8,9]</sup> Raynes, Buckingham und Bernstein stellten 1962 theoretische Betrachtungen zur Druckabhängigkeit der Position eines Signals im NMR-Spektrum



an.<sup>[10]</sup> Diese konnten sie durch Gasphasenexperimente an einer Reihe von Mischungen aus Methan, Ethan und Chlorwasserstoff mit guter Übereinstimmung bestätigen. Für diese Theorie wurden hinsichtlich einer Anwendung auf nichtpolare Moleküle durch Rummens und Bernstein Anpassungen vorgeschlagen.<sup>[11]</sup> Analoge Experimente fanden auch im Bereich der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie statt, wo im Vergleich eine größere Ausprägung beobachtet wurde.<sup>[12]</sup> In dieser Arbeit erfolgten Experimente an den gasförmigen Substanzen  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ , sowie  $\text{SF}_6$ . Untersuchungen von Mischungen dieser Substanzen ergaben zudem einen nichtlinearen Einfluss der Temperatur auf die chemische Verschiebung. Diese lässt sich theoretisch laut Mohanty und Bernstein durch eine Kombination aus der Londonschen Dispersionswechselwirkung mit einem zusätzlich eingeführten Abstoßungspotential beschreiben.<sup>[13]</sup> In weiteren Untersuchungen an den genannten Komponenten erfolgte die Bestimmung des Einflusses von Druck, Temperatur und Solventien auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$ . Die experimentell beobachteten Effekte der Einflussgrößen konnten dabei mit grundlegenden theoretischen Modellen wie der kinetischen Gastheorie korreliert werden.<sup>[14]</sup> Eine Übersicht dieser und weiterer Arbeiten im Bereich der Gasphasen-NMR-Spektroskopie wird durch die Review Artikel von Govil<sup>[15]</sup> und Jameson<sup>[16]</sup> aus den Jahren 1973 bzw. 1991 abgedeckt.

Ein weiterer Bereich der Anwendung der NMR-Spektroskopie in der Gasanalytik stellen die Bemühungen einer Kopplung mit chromatographischen Methoden dar. Dies erfolgte im Auftrag großer petrochemischer Unternehmen zunächst durch Auffangen am Säulenausgang zur anschließenden Bestimmung im kondensierten Zustand. Hier kam die NMR-Spektroskopie häufig in Kombination mit anderen Methoden wie der IR-Spektroskopie oder massenspektrometrischen Verfahren zum Einsatz.<sup>[17–20]</sup> Die erste direkte Verbindung zur Gaschromatographie wurde 1972 durch Tsuda *et al.* vorgestellt, wobei das Eluat mit gasförmigem Tetrachlorkohlenstoff vermischt und gemeinsam kondensiert wurde.<sup>[21]</sup> Dies ermöglichte erstmals eine NMR-spektroskopische Bestimmung unmittelbar nach der Elution.

Alle zuvor genannten Kopplungen basierten auf der vorherigen Kondensation. Eine Kombination unter Erhalt der Gasphase wurde 1981 im Rahmen einer Reihe von Veröffentlichungen durch Buddrus und Herzog diskutiert.<sup>[22]</sup> Sie erläuterten die notwendigen Randbedingungen für die Untersuchung von gasförmigen Proben im Durchfluss nach der Elution von einer Gaschromatographiesäule. Dabei diente ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor als Orientierung für den Beginn und das Ende einer Fraktion. Zur Vermeidung von Kondensation innerhalb des Aufbaus musste ein hoher Aufwand zur lückenlosen Temperierung aller Bauteile betrieben werden. Zunächst war so die Untersuchung von Komponenten bis zu einem Siedepunkt von  $50\text{ }^\circ\text{C}$  möglich, welches durch die Entwicklung eines temperierbaren Interfaces auf  $200\text{ }^\circ\text{C}$  erweitert werden konnte.<sup>[23]</sup>

Die Arbeiten von Buddrus und Herzog wurden vom Arbeitskreis Albert an der Universität Tübingen aufgegriffen und mit modernem Equipment fortgesetzt. In der 2001 von Fischer



vorgelegten Dissertation wurden an einem 400-MHz-NMR-Spektrometer und einem Durchflussprobenkopf für überkritische Fluide erfolgreich Protonenspektren in der Gasphase erhalten.<sup>[24]</sup> Neben einem externen Deuterium-Lock wurde über ein Injektionsventil Tetramethylsilan (TMS) als Referenzstandard für die chemische Verschiebung in den Gasstrom zugegeben. Fischer kommt zu dem Entschluss, dass mit den modernen Entwicklungen in der Gaschromatographie, sowie der NMR-Spektroskopie eine Weiterentwicklung der von Buddrus und Herzog begonnenen Arbeiten zur GC-NMR Kopplung in Erwägung gezogen werden sollte. Für Anwendungen im Bereich der Naturstoffanalytik wurde ein optimierter GC-NMR-Aufbau mit einem Mikroprobenkopf entwickelt, der Untersuchungen bereits ab einer Probenmenge von 15–50 µmol erlaubt.<sup>[25–27]</sup>

Unter den technischen Anwendungen in der NMR-Spektroskopie ist die Untersuchung der Gasphase extrem selten vertreten. Hier findet sich eine einzelne Anwendung der Fa. Process NMR Associates, bei der ein Online-NMR-Analysator für die Berechnung von Brennwert und spezifischem Gewicht innerhalb eines Brenngasstromes eingesetzt wird.<sup>[28]</sup> Dieses System wurde nach Angaben der Autoren 1995 in der Texaco-Raffinerie in Los Angeles, USA parallel zu einem Prozessgaschromatograph installiert. Es existieren jedoch keine belastbaren Quellen über die Dauer des Betriebs und den aktuellen Status dieses Projekts.

#### 4.1.2 Anwendungen der NMR-Spektroskopie unter hohem Druck

Für die Anwendung der NMR-Spektroskopie an Proben unter hohem Druck existieren zwei grundlegend verschiedene Konzepte: Spezielle Druckbehälter mit integrierten Sendee- und Empfangsspulen, sowie Messzellen für den Einsatz in Standard-Probenköpfen. Erstere sind häufig aus nichtmagnetischen Legierungen gefertigt (z.B. Berylliumkupfer) und ermöglichen sehr hohe Druckwerte bis zu mehreren 1000 MPa. Hier besteht die Schwierigkeit der Abdichtung von erforderlichen elektrischen Leitungsdurchführungen, sowie die Problematik von Wechselwirkungen des elektromagnetischen Felds mit der metallischen Hülle. Dies entfällt bei der Verwendung von Messzellen, die in standardisierte oder leicht modifizierte NMR-Probenköpfe eingesetzt werden können. Moderne Hochleistungskeramiken ermöglichen Druckbeständigkeiten bis zu 300 MPa, ohne dass eine Veränderung an der Hardware des NMR-Systems erforderlich wird. In der Literatur sind für beide Ansätze eine Reihe von Anwendungen bekannt, wovon eine Auswahl im Folgenden kurz zusammengefasst ist.

Bereits im Jahr 1954 veröffentlichten Benedek und Purcell Ergebnisse ihrer Arbeiten zur Relaxationszeitbestimmung von Flüssigkeiten in Abhängigkeit ihrer Viskosität.<sup>[29]</sup> Sie nutzten das von Hahn entdeckte Spin-Echo-Verfahren<sup>[30]</sup> und waren damit zusätzlich in der Lage Selbstdiffusionskoeffizienten in ihren flüssigen Proben zu bestimmen. Im Gegensatz zu vergleichbaren





Arbeiten<sup>[31]</sup> erfolgte die Variation der Viskosität hier durch die Veränderung des Drucks und nicht über die Temperatur oder Stoffzusammensetzung. Die Untersuchungen an sechs unterschiedlichen Verbindungen wurden mit Hilfe eines nichtmagnetischen Druckbehälters aus Berylliumkupfer bei einem Druck bis zu 1013 MPa durchgeführt. Während die Anbindung der Druckquelle zu dieser Zeit meist über starre Rohrleitungssysteme erfolgte, brachte die Entwicklung geeigneter Edstahlleitungen mit geringem Außendurchmesser eine wesentliche Erhöhung der Flexibilität mit sich.<sup>[32]</sup> Dies ist speziell für präzise ausgerichtete Aufbauten, wie im Fall von optischen Fenstern oder der NMR-Spektroskopie vorteilhaft. Paul, Benedek und Warschauer veröffentlichten im Jahre 1959 ein Review, in dem unterschiedliche Konstruktionen nichtmagnetischer Druckbehälter für den Einsatz in der NMR-Spektroskopie gezeigt sind.<sup>[33]</sup> Neben den bereits verwendeten Berylliumkupfer-Legierungen werden hier zusätzlich Untersuchungen mit Edstahl des Typs 316 vorgestellt, welcher sich ebenfalls als geeignetes Material herausstellt. Die Druckabhängigkeit der  $T_1$ -Relaxationszeit, sowie die Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten wurde auch in den folgenden Jahren weiter verfolgt. In diesen Untersuchungen wurden leichtflüchtige Verbindungen wie Tetramethylsilan<sup>[34]</sup> und bei Raumtemperatur gasförmige Substanzen wie *neo*-Pentan<sup>[34]</sup> und Ethan<sup>[35]</sup> in flüssiger Phase betrachtet. Hier kommen erstmals neben metallischen Werkstoffen auch die fluorierten Kunststoffe PTFE<sup>[36]</sup> und Kel-F<sup>[34]</sup> in Konstruktionen zum Einsatz.

Neben den genannten Relaxationszeitbestimmungen erfolgte 1970 durch Jameson *et al.* die Betrachtung der Dichteabhängigkeit der chemischen Verschiebung anhand von Xe-haltigen Gasmischungen.<sup>[37]</sup> Dies wurde mit Hilfe versiegelter Messzellen aus Glas realisiert, in denen  $^{129}\text{Xe}$ -NMR Messungen bis zu einem Gasdruck von 20 MPa durchgeführt werden konnten. Erste hochauflösende FT-NMR Messungen unter hohem Druck wurden von Wilbur und Jonas 1971 beschrieben.<sup>[38]</sup> Sie betrachteten die Druckabhängigkeit der chemischen Verschiebung anhand von Benzotrifluoriden im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei einem Druck von bis zu 250 MPa. Weiterhin wurden  $T_1$ -Relaxationszeiten an Deuteriumkernen des Toluens-d8 auf den Temperaturstufen 25 °C, sowie 100 °C und einem Druck von bis zu 300 MPa bestimmt. Die erreichten Linienbreiten lagen abhängig von der Größe des verwendeten Probenkopfes bei 3–6 Hz. Eine umfangreiche Beschreibung der verwendeten Hardware und dem Aufbau der Messzellen findet sich in einem Review von Jonas aus dem Jahr 1972.<sup>[39]</sup>

Während für diese Konstruktionen aufgrund des Druckbehälters ein sog. Wide-bore-Magnet mit einer großen Öffnung erforderlich war, bieten Messzellen den Vorteil der Kompatibilität zu standardisierten hochauflösenden NMR-Spektrometern. Zunächst konnten hiermit maximale Berstdrücke von 50–80 MPa erreicht werden.<sup>[40]</sup> Im Jahr 1974 wurden von Yamada Messzellen aus Borosilikatglas beschrieben, die über flexible Glaskapillaren an eine Hochdruckleitung angebunden werden und in Berstversuchen eine Druckbeständigkeit von über 290 MPa zeigten.<sup>[41]</sup> Beide grundlegenden Ansätze wurden von Vanni, Earl und Merbach verglichen, in dem



einerseits ein rotierendes Kunststoffröhrchen aus dem Polyimidwerkstoff Vespel, andererseits ein statischer Aufbau mit einem Röhrchen innerhalb eines Druckbehälters aus Berylliumkupfer verwendet wurde.<sup>[42]</sup> Es zeigte sich, dass die rotierende Konstruktion einige mechanische Probleme an der Ventiltechnik aufwies und nur bis zu einem Druck von 100 MPa einsetzbar war. Der statische Aufbau hingegen konnte bis 300 MPa verwendet werden und erreichte darüber hinaus mit 0,6–2 Hz die geringeren Linienbreiten. Eine Anpassung auf die Abmessungen und Steckverbindungen eines Standard-Probenkopfes vereinfachten die Umrüstung eines Spektrometers für Hochdruckexperimente. Für Untersuchungen bei hohem Druck und gleichzeitig hoher Temperatur wurde 1978 durch DeFries und Jonas eine Konstruktion veröffentlicht, die Temperaturen bis zu 700 °C bei einem gleichzeitigen Druck von 200 MPa ermöglichte.<sup>[43]</sup> Woelk und Rathke verbesserten die erreichbaren Linienbreiten in metallischen Druckbehältern durch die Entwicklung des Toroid-Cavity-Detektors. Das  $B_1$ -Feld wirkt hier nahezu ausschließlich innerhalb des Volumens einer Torus-Spule, was eine Minimierung der Wechselwirkung mit der metallischen Hülle des Druckbehälters zur Folge hat.<sup>[44–47]</sup>

Einen weiteren Ansatz präsentiert Roe 1985, in dem er Saphir-Einkristalle als Werkstoff für Hochdruck-NMR-Röhrchen verwendet.<sup>[48]</sup> Die hohe Zugfestigkeit, bei gleichzeitiger chemischer Beständigkeit und geringer Ausdehnung bei Temperaturänderung im regulären Temperierbereich eines NMR-Spektrometers, machen es zu einem nahezu idealen Werkstoff. In Versuchen zeigte sich, dass eine Abdichtung zum nichtmagnetischen Ventil mittels Epoxidklebstoff über den Berstdruck des Saphir-Röhrchens von 100 MPa hinaus dicht hält. Die typischen Linienbreiten im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum bei einem Druck von 13,8 MPa (2000 psi) lagen bei 1 Hz. Diese Röhrchen ermöglichten den direkten Einsatz in NMR- und ESR-Spektrometern ohne Notwendigkeit einer Modifikation der Hardware. Horvath und Ponce schlugen 1991 ein verändertes Ventildesign vor, welches einfacher anzufertigen ist.<sup>[49]</sup> Einen guten Überblick über die unterschiedlichen Konstruktionen für die Hochdruck-NMR-Spektroskopie bietet der Reviewartikel von Horvath und Millar aus dem Jahr 1991.<sup>[50]</sup> Bai *et al.* zeigten 1996 einen verbesserten Aufbau der Saphirzelle und nutzten diese für Untersuchungen an überkritischem Kohlenstoffdioxid. Die erreichten Linienbreiten im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind hier mit 0,5 Hz angegeben.<sup>[51]</sup>

Als moderne Anwendungen im Bereich der Hochdruck-NMR-Spektroskopie sind vor allem Untersuchungen von teils unter Druck entfalteten Proteinen<sup>[52]</sup>, aber auch In-situ-Reaktionsverfolgungen in der Katalysatorforschung<sup>[53,54]</sup> zu nennen.



## 4.2 Entwicklung von Laborinfrastruktur und Konzepten

### 4.2.1 Versuchsaufbau für die Hochdruck-NMR Spektroskopie

Die Untersuchung von gasförmigen Proben unter erhöhtem Druck stellt besondere Anforderungen an die verwendete Hardware. Für diesen Zweck wurde ein Hochdruck-Versuchsaufbau geplant und aufgebaut, der die Möglichkeit bietet Proben mit einem Druck von bis zu 100 MPa in das NMR-Spektrometer einzubringen und zu untersuchen.

Das Kernstück dieses Aufbaus bildet eine Messzelle aus Zirkonoxidkeramik, welche von der Firma Daedalus Innovations LLC aus den USA vertrieben wird. Diese lässt sich im Gegensatz zu vielen anderen Konstruktionen im Bereich Hochdruck-NMR-Spektroskopie in einen standardisierten 5-mm-NMR-Probenkopf einsetzen. Es sind keine Modifikationen an Spektrometer und Probenkopf erforderlich. Die Messzelle besteht aus dem eigentlichen Hochdruckröhrchen, sowie einem zweiteiligen Kopfteil aus Aluminium, welches die Abdichtung und Verbindung zur Druckquelle ermöglicht (Abb. 4.1).



Abbildung 4.1: Aufbau der Hochdruckzelle aus Zirkonoxidkeramik

Zur Steuerung des Probeneintrags wurde eine Ventilschaltung aus Hochdruck-Absperrventilen konzipiert. Diese ermöglicht neben dem Anschluss von Druckgasflaschen zum Ein- und Austrag gasförmiger Proben auch eine Evakuierung mittels eines Turbomolekular-Vakuumpumpstands. Weiterhin wurde ein Drucksensor mit einem Messbereich bis 100 MPa zur Kontrolle des momentanen Fülldrucks in das System integriert. Eine Übersicht über die eingesetzten Komponenten ist in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Es wurde auf das Klemmringsystem „Taper Seal“ der Fa. High-Pressure Equipment Company (HiP) zurückgegriffen, welches eine Druckbeständigkeit von etwa 103 MPa (15.000 psi)

Tabelle 4.1: verwendete Bauteile im Hochdruck-NMR Versuchsaufbau

Anzahl	Bauteil	Hersteller	Bezeichnung
3	Absperrventil	High-Pressure Equipment Company (HiP)	15-11AF2
2	T-Stück	High-Pressure Equipment Company (HiP)	15-23AF2
1	T-Stück	Nova Werke Deutschland	520.2153
1	Gewindeadapter	Nova Werke Deutschland / Anpassung	525.9061
1	Drucksensor	Burster Präzisionsmesstechnik	81530-1000

aufweist und die Montage gegenüber herkömmlichen Hochdruckverbindungen erheblich vereinfacht. Analog zu Klemmringverschraubungen im niedrigen Druckbereich lässt sich auch dieser Verbindungstyp nahezu beliebig oft öffnen und neu verbinden. Dafür wird der zweiteilige Klemmring bei der Erstmontage festgezogen und verbleibt auf der Rohrleitung. Es ist kein Spezialwerkzeug und keine aufwändige Vorbereitung der Rohrleitung erforderlich. Lediglich die Verwendung eines Gewindeschmiermittels bei der Erstmontage wird empfohlen. Dieses kann problemlos im Anschluss wieder entfernt werden.

Die Verrohrung des Aufbaus besteht aus 1/8"-Hochdruckleitungen aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 1,5 mm. Für die Einbindung des Drucksensors ist ein T-Stück, sowie ein vorgefertigter Blindadapter der Fa. Nova Werke eingesetzt. In den Blindadapter wurde in der BAM-eigenen Werkstatt ein  $M12 \times 1,75$  Innengewinde für die Verbindung mit dem Drucksensor gefertigt, sodass dieser an die standardisierte Klemmringverbindung des T-Stücks montiert werden konnte. Das Messprinzip basiert auf Dehnungsmessstreifen (DMS) und liefert über einen Messverstärker ein 0–10 V Einheitssignal. Dieses wird mittels einer Digitalanzeige in den tatsächlichen Druckwert umgeformt, bzw. kann auch über ein Messerfassungssystem direkt von einem Computer bzw. einer Steuerungseinheit verarbeitet werden.

Die Planung sah eine Adaptierung der Hochdruckverschraubung des Typs HF2 direkt am Kopfteil Messzelle vor, um auch innerhalb des Spektrometers den vereinfachten Verbindungstyp „Taper Seal“ einzusetzen. Dies wurde jedoch aufgrund der Tatsache, dass diese Verbindung über einen magnetischen hinteren Klemmring verfügt verworfen und ein entsprechender Hochdruck-Rohrnippel mit einseitig vorbereiteter HF2 Verbindung beschafft. Für die Verbindungsleitungen zwischen Ventilaufbau und Messzelle kamen zwei 90°-Winkelstücke des Typs 15-22AF2 der Fa. HiP zum Einsatz. Die Entnahme der Messzelle ist somit nach Trennen der Verbindung am ersten Winkelstück möglich, sodass der HF2-Verbindungstyp am Kopfteil der Messzelle nicht gelöst werden muss.

Um das Gesamtvolumen des Versuchsaufbaus gering zu halten wurde die Ventilschaltung an ein senkrechtes Aluminiumprofil in unmittelbarer Nähe des NMR-Spektrometers montiert (vgl. Abb. 4.2).

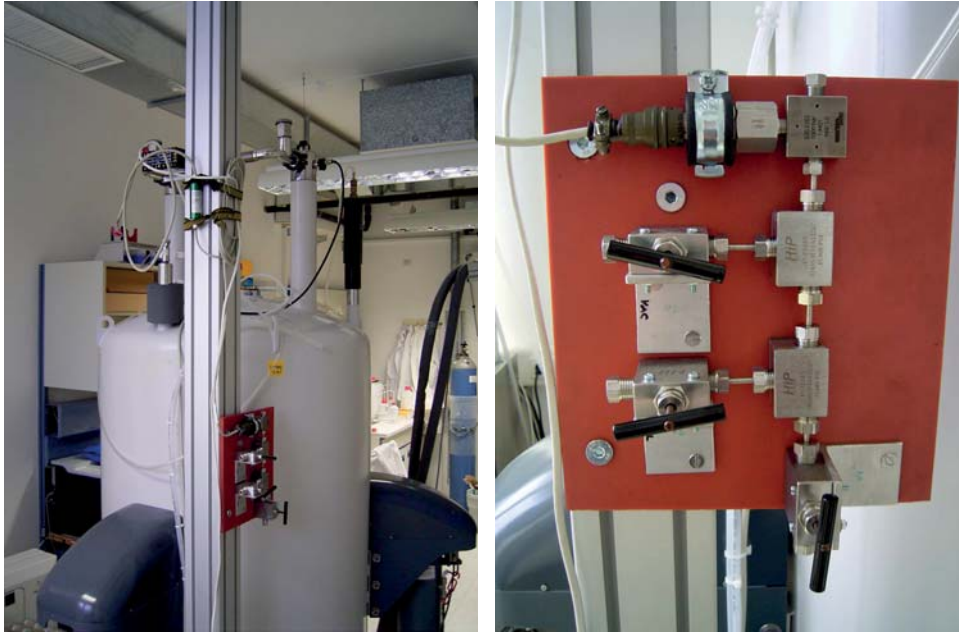


Abbildung 4.2: Hochdruck-Ventilschaltung am NMR-Spektrometer

Die gespeicherte Energie bei den geplanten Hochdruck-Experimenten in der Gasphase und die Entflammbarkeit der verwendeten Komponenten erfordert im Vorfeld einige Sicherheitsbetrachtungen. Dazu erfolgte zunächst eine Abschätzung des Gesamtvolumens des Aufbaus um die bei Betriebsdruck enthaltene Gasmenge zu bestimmen. Die Ergebnisse auf Basis von Leitungslängen und Innenvolumina der verwendeten Bauteile kann Tab. 4.2 entnommen werden.

Tabelle 4.2: Abschätzung des Gesamtvolumens des Hochdruck-NMR Versuchsaufbaus

Länge/Anzahl	Bauteil	Innenvolumen/mL
5 m	Anschlussleitung 1/16", 0,76 mm I.D.	1,013
0,174 m	Verbindungen 1/8", 1,52 mm I.D.	0,317
0,600 m	Anschlussleitung 1/8", 1,52 mm I.D.	1,094
0,900 m	Rohrnippel 1/8", 1,0 mm I.D.	0,707
1	T-Stück NovaSwiss	0,012
2	T-Stück HiP	0,030
2	Ventil HiP, geschlossen	0,040
1	Ventil HiP, geöffnet	0,020
2	Winkelstück 90°HiP	0,030
1	Messzelle Daedalus Innovations	0,640
-	<b>Gesamtvolumen</b>	<b>3,923</b>

Demnach enthält der Versuchsaufbau bei einem Maximaldruck von 20 MPa eine Gesamtmenge von ca. 785 mL. Da die Anschlussleitung während der Messung durch das Einlassventil abgetrennt wird, reduziert sich die Gasmenge die permanent mit dem System verbunden ist auf ca. 582 mL.



Es wurde eine Standardarbeitsanweisung mit Gefährdungsbeurteilung, sowie eine Betriebsanweisung zum Arbeiten mit dem experimentellen Aufbau erstellt. Die Druckbeaufschlagung erfolgt ausschließlich innerhalb des NMR-Spektrometers, sowie innerhalb einer dafür angefertigten Abschirmung aus Polycarbonat. Auf diesem Weg ist ein direkter Umgang mit der unter Druck stehenden Keramikzelle nicht notwendig und Splitter werden im Fall eines Materialversagens zurückgehalten. Weiterhin erfolgt der Betrieb ausschließlich unter Nutzung eines Stickstoffzeugers für die Luftversorgung des NMR-Spektrometers. So kann im Fall eines Gasaustritts keine explosionsgefährliche Atmosphäre innerhalb des Spektrometers entstehen. Der Stickstoffstrom führt austretende Gase aus dem Spektrometer und über die Lüftung des Laborraums nach außen.

Anschließend erfolgten erste Druck- und Dichtheitsprüfungen unter Verwendung einer Handspindelpumpe des Typs 50-6-15 der Fa. HiP, die bei einem Verdrängungsvolumen von 20 mL einen maximalen Arbeitsdruck von 100 MPa erlaubt. Aus Sicherheitsgründen wurden diese Testreihen mit Wasser als Druckmedium durchgeführt, um die freigesetzte Energie im Fall eines Materialversagens gering zu halten. Nach Abdichtung kleinerer Leckagen innerhalb der Ventilschaltung wurde der Aufbau zunächst bis zu einem Druck von 20 MPa erfolgreich geprüft. Der Anschluss der Druckgasbehälter wurde über eine 1/16"-Edelstahlleitung mit Swagelok-Klemmringverbindern vom Spektrometer weggeführt, um die zumeist aus Stahl gefertigten Druckgasflaschen nicht in die Nähe des starken Magnetfelds bringen zu müssen. Dies limitiert den Druckbereich zunächst auf den maximal zugelassenen Druck dieses Verbindungssystems von 20,7 MPa. Da der Fülldruck handelsüblicher Behälter 20 MPa nicht übersteigt und zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Kompressionsmöglichkeit besteht ist diese Begrenzung des Maximaldrucks zunächst unerheblich. Mit einem Austausch gegen geeignete Hochdruckverbindungen, wie z.B. Taper Seal, lässt sich der Versuchsaufbau über den komplette Druckbereich bis 100 MPa ohne Beschränkung verwenden.

#### 4.2.2 Gasphasen-Experimente am Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau

Zur Überprüfung der Funktionalität des beschriebenen Hochdruck-Versuchsaufbaus für Gasphasenexperimente standen Proben von Methan und Ethan in Kleingebinden (Messer Industriegase GmbH, Griesheim) zur Verfügung. Diese wurden mit einem Druck von 7,7 bzw. 4,1 MPa in den Aufbau gegeben und mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Weiterhin erfolgten  $^{13}\text{C}$ -NMR Untersuchungen anhand von gasförmigem Kohlenstoffdioxid (Reinheit 4.8, Linde AG, München), welches mit einem Druck von 6,4 MPa innerhalb des Aufbaus vorgelegt wurde.

Anschließend wurden stellvertretend für das Anwendungsfeld der Metrologie zwei Proben primärer Referenzgasgemische der BAM betrachtet. Diese Gemische mit der Bezeichnung





G412 und G430 enthalten 8 bzw. 11 Einzelkomponenten. Die genaue Zusammensetzung gemäß den Herstellungszertifikaten ist in Tab. 4.3 gegeben. Bei den zu den Stoffmengenanteilen angegebenen relativen Unsicherheiten  $u_{\text{rel}}$  handelt es sich jeweils um die mit dem Faktor  $k=2$  erweiterte Ergebnisunsicherheit.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung der primären Referenzgasgemische gem. Herstellungszertifikat

Komponente	$x(\text{G412})/\%$	$u_{\text{rel}}(\text{G412})/\%$	$x(\text{G430})/\%$	$u_{\text{rel}}(\text{G430})/\%$
Methan	96,255	0,008	88,898	0,011
Ethan	1,017	0,314	3,991	0,054
Propan	0,250	0,057	1,003	0,053
<i>n</i> -Butan	0,205	0,071	0,199	0,058
<i>iso</i> -Butan	0,202	0,071	0,201	0,058
<i>n</i> -Pentan	—	—	0,052	0,214
<i>iso</i> -Pentan	0,059	0,213	0,053	0,219
<i>neo</i> -Pentan	—	—	0,051	0,242
<i>n</i> -Hexan	—	—	0,051	0,256
Kohlenstoffdioxid	0,954	0,303	1,498	0,121
Stickstoff	1,045	0,303	4,003	0,121
Ethylen	0,014	k.A.	—	—

Ziel der Untersuchungen an primären Referenzgasgemischen ist der Nachweis der Zusammensetzung gemäß der Werte des Zertifikats zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Gasphasen-NMR-Spektroskopie für metrologische Bestimmungen. Zu diesem Zweck kommen sowohl  $^1\text{H}$ -, als auch Langzeit- $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente mit Messzeiten von teils mehreren Tagen zum Einsatz.

Für Experimente im höheren Druckbereich über 10 MPa wurde ein Gemisch aus den Kohlenwasserstoffen Propan (Reinheit 3.5) und Methan (Reinheit 5.5) verwendet. Dies wurde direkt innerhalb des Versuchsaufbaus gemischt, in dem das Hochdruck-NMR-Röhrchen zunächst mit Propan beaufschlagt und anschließend Methan übergeströmt wurde.

### 4.2.3 Konstruktion einer Verdrängerzelle für Gase und Fluide

Die Problematik eines fehlenden Elements zur Kompression gasförmiger Proben oberhalb des zugänglichen Fülldrucks handelsüblicher Gasflaschen führte zu der Idee eine Verdrängerzelle zu konstruieren. Bestehend aus einem Zylinder-Kolben-Aufbau kann diese neben der Kompression gasförmiger Proben zukünftig auch für die Untersuchung überkritischer Fluide verwendet werden. Dies stellt aufgrund der hohen Empfindlichkeit auf Temperaturänderungen im Bereich um den kritischen Punkt neben der hohen Druckfestigkeit auch Ansprüche an eine effiziente Temperierung. Der geplante Auslegungsrahmen der Messzelle beläuft sich auf einen Maximaldruck



von 60 MPa, bei einer maximalen Temperatur von 130 °C. Eine vergleichbare Konstruktion existierte bereits am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart, für die jedoch keine konkreten Baupläne mehr existieren.<sup>[55,56]</sup> Skizzen und Photographien aus dem damaligen Laborbetrieb dienten als Orientierung für die hier beschriebene Optimierung der Konstruktion.

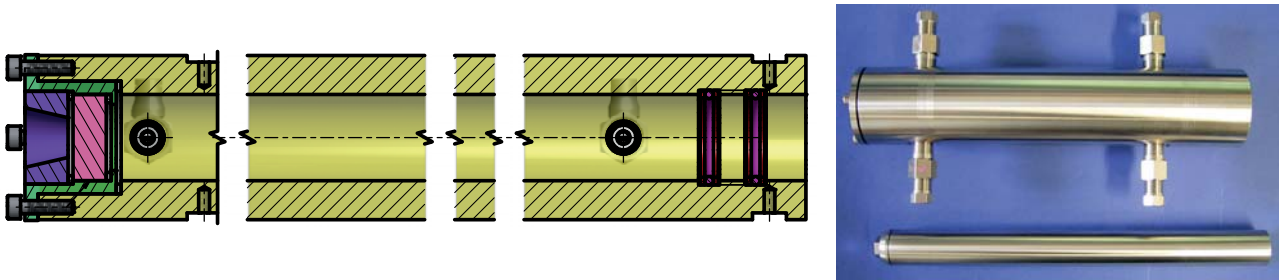


Abbildung 4.3: Konstruktionszeichnung des Zylinderbauteils (links) und Prototyp bestehend aus Zylinder und Kolben (rechts)

Nach einem ersten Entwurf erfolgte die Fertigung eines Prototyps bestehend aus einem Hohlzylinder aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 26 mm. Als Kolben dient ein einseitig verschlossenes nahtlos gezogenes Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 24 mm. Das resultierende Spiel von 2 mm bietet die Möglichkeit die Probe auch bei eingefahrenem Kolben in den Zylinder zurückzuführen. Zur Abdichtung kommt eine doppelte Kolbenstangendichtung zum Einsatz, die aus der Kombination eines Polyurethandichtrings mit PTFE-Führungsringen besteht. Die Anbindung an das Leitungssystem des Versuchsaufbaus erfolgt mittels vier 1/4"-NPT-Gewinde innerhalb des Zylindermantels. Dieser standardisierte Verbindungstyp bietet vielfältige Adaptierungsmöglichkeiten, um Bauteile wie Drucksensoren, Manometer, aber auch Sonden der optischen Spektroskopie in das System einzubringen. Für die Leitungsverbindungen wird mit Hilfe geeigneter Einschraubadapter der bereits im Labor verwendete Taper Seal Verbindungstyp der Fa. High-Pressure Equipment Company (HiP) eingesetzt. Um den Inhalt der Verdrängerzelle visuell überwachen zu können ist am vorderen Ende des Hohlzylinders ein Saphirfenster mit einer Stärke von 10 mm eingebaut.

Für die zunächst geplante Verwendung als Kompressionselement für gasförmige Substanzen ist die Temperierung weniger relevant. Aus diesem Grund wurde das geplante Konzept bislang nicht vollständig umgesetzt. Es sieht neben der bereits realisierten Innentemperierung des Kolbens auch einen flüssigkeitstemperierbaren Außenmantel um den Zylinder vor. Durch den Hohlraum im Innern des Kolbens und die Konstruktion der hinteren Kolbenaufnahme ist eine Flüssigkeitszirkulation innerhalb des Kolbens und somit die Temperierung der Kolbenmantelfläche möglich. Somit wird das über die hinteren Anschlüsse in die Zelle zurückströmende Fluid unmittelbar beim Einfließen temperiert. Ein übermäßiger Wärmeverlust an die Umgebung soll durch die Verwendung geeigneter Isolierungsmaterialien verhindert werden.



Die Bewegung des Kolbens ist durch ein Spindelhubgetriebe des Typs SJ50 der Fa. Servomech realisiert, welches mit Hilfe eines Asynchron-Drehstrommotors DRS90L4 der Fa. SEW Eurodrive angetrieben wird. Eine Drehzahlregelung wird über einen Frequenzumrichter des Typs MDX61B, ebenfalls SEW Eurodrive, erreicht. Das Untersetzungsverhältnis von 28:1 erlaubt eine lineare Kolbenbewegung von 0,25 mm pro Umdrehung der Antriebswelle bei einem Gesamthub von 200 mm. Mit dieser Kombination ist eine exakte Positionierung des Kolbens bis zu einer dynamischen Hubkraft von 35 kN möglich. Aus der Betrachtung der Querschnittsfläche des Kolbens, sowie des Maximaldrucks von 60 MPa ergibt sich eine notwendige Kraft von ca. 27 kN, sodass hier weitere 8 kN zur Kompensation von zusätzlichen Effekten wie beispielsweise Reibungskräften an der Dichtfläche des Kolbens zur Verfügung stehen.

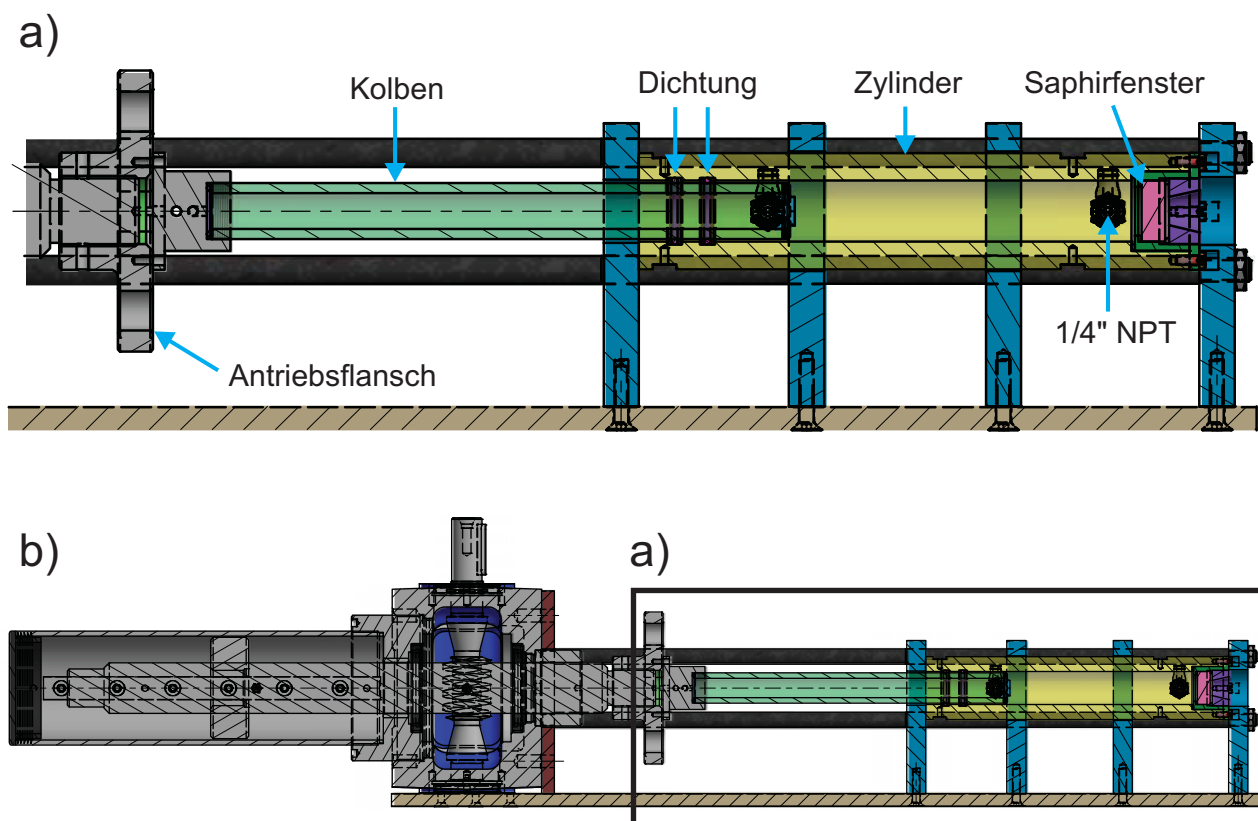


Abbildung 4.4: (a) vergrößerter Ausschnitt der Konstruktionszeichnung der Messzelle innerhalb der Rahmenkonstruktion. (b) Übersichtsansicht über den Gesamtaufbau inklusive Spindelhubgetriebe der Antriebseinheit.

Zur Erhöhung der Sicherheit wurde der gesamte Aufbau in ein Rahmengerüst integriert (vergl. Abb. 4.4). Dieses übernimmt neben einer Versteifung bzw. Stabilisierung der Messzelle auch die Funktion des notwendigen Widerlagers für die Antriebseinheit und ist direkt am Gehäuse des Spindelhubgetriebe befestigt. Die Flanschplatte des Spindeltriebs ist mittels zusätzlicher Bohrungen auf die Edelstahl-Verbindungsstäbe der Rahmenkonstruktion aufgeschoben und sorgt so gleichzeitig für eine exakte Führung der Linearbewegung.



Im Rahmen der Prüfung von Dichtigkeit und Druckbeständigkeit wurden zunächst statische Druckprüfungen unter Verwendung einer Handspindelpumpe mit dem Druckmedium Wasser durchgeführt. Der Maximaldruck von 60 MPa wurde zuverlässig erreicht und über einen Zeitraum von 14 Tagen ohne signifikante Verluste gehalten, sodass eine gute Dichtigkeit des Systems gegenüber Flüssigkeiten besteht. In einem weiteren Test wurde Helium bei einem Vordruck von 1,5 MPa vorgelegt und durch die Kolbenbewegung auf 7,5 MPa komprimiert. Über mehrere Tage wurde nur ein geringer Druckverlust von etwa 1 bar beobachtet. In Anbetracht der Diffusionseigenschaften von Helium wird auch für andere gasförmige Substanzen eine gute Dichtigkeit erwartet.

Die Volumenänderung bei Bewegung des Kolbens zwischen den Endpunkten der Linearbewegung wurde durch Befüllung mit Wasser und gravimetrischer Bestimmung der verdrängten Masse bestimmt. Aus sechs unabhängigen Bestimmungen wurde ein Verdrängungsvolumen von  $74,39 \pm 0,024$  mL erhalten. Eine Abschätzung des Gesamtvolumens des Zylinders bei vollständig ausgefahrenem Kolben auf Basis der Konstruktionspläne ergab einen Wert von 85,02 mL, sodass durch den Verfahrensweg des Kolbens das Volumen um 87,5% verringert wird. Somit lässt sich neben einer Kompression gasförmiger Substanzen auch die Dichte überkritischer Fluide über einen weiten Bereich variieren.

Weiterführende Tests und Experimente wurden an dieser Stelle nicht mehr durchgeführt. Eine Übersicht über geplante Weiterentwicklungen und mögliche Anwendungsgebiete dieser Konstruktion ist im Ausblick dieser Arbeit (Abschnitt 8.1) gegeben.

## 4.3 Ergebnisse der NMR-Spektroskopie in der Gasphase

### 4.3.1 Qualitative Untersuchungen gasförmiger Substanzen

Nach der Fertigstellung des in Abschnitt 4.2.1 erläuterten Hochdruck-Versuchsaufbaus wurden zunächst qualitative Experimente an gasförmigen Komponenten durchgeführt, um die Handhabung und Qualifizierung des Aufbaus für die beabsichtigten Untersuchungen zu überprüfen. Dazu wurden die im Labor verfügbaren Gase Methan, Ethan, sowie Kohlenstoffdioxid eingesetzt. Diese Auswahl ermöglichte Messungen auf unterschiedlichen Druckniveaus von 7,1 MPa ( $\text{CH}_4$ ), 6,4 MPa ( $\text{CO}_2$ ), sowie 4,1 MPa ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). In Abb. 4.5 sind beispielhaft die Protonenspektren des Methans und Ethans unter Akkumulation von 32 Scans im Vergleich dargestellt.

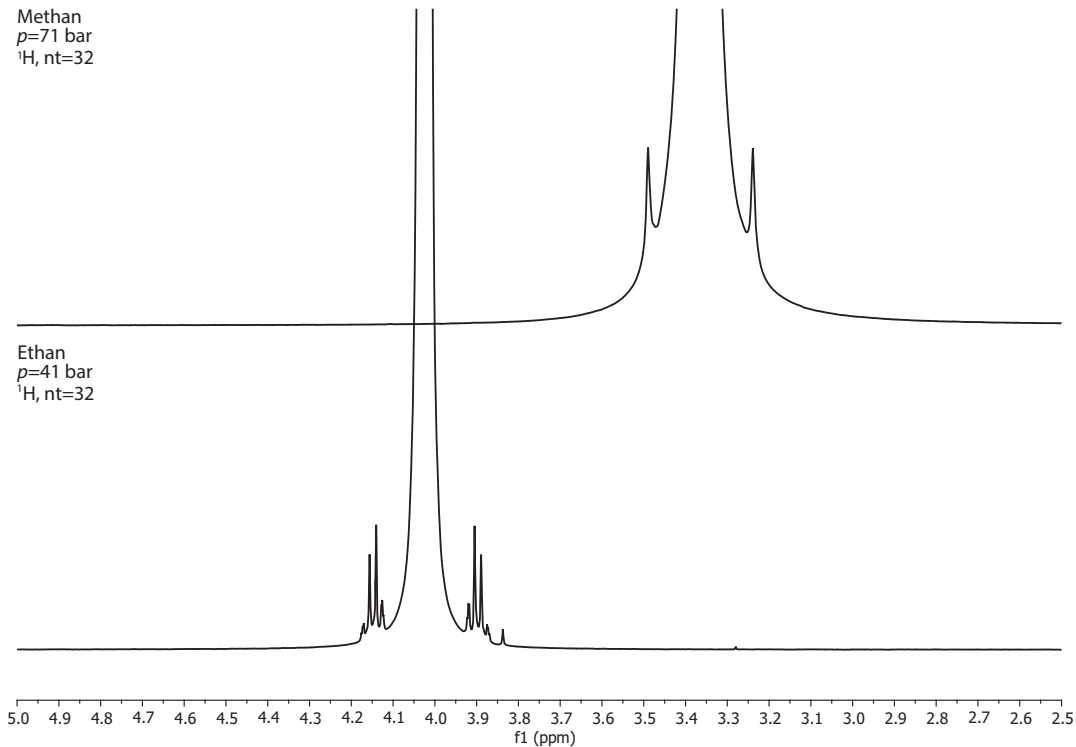


Abbildung 4.5: Vergleich der Protonenspektren der Komponenten Methan und Ethan am Hochdruckversuchsaufbau

Wie bereits in früheren Untersuchungen beobachtet werden konnte zeigen die Signale dieser Spektren eine hohe Linienbreite. Beide Spektren enthalten erwartungsgemäß je ein Singulett-Signal der jeweiligen Komponente, welches für Methan bei 3,36 ppm, sowie für Ethan bei 4,02 ppm beobachtet wird. Im Spektrum des Ethan sind zwei weitere Signale bei 3,84 und 3,28 ppm erkennbar. Letztgenanntes Signal deutet auf die Anwesenheit von Methan hin, welches durch eine unzureichende Entleerung des Systems in die Probe gelangt ist. Die Messungen wurden unmittelbar nacheinander durchgeführt, wobei der gesamte Aufbau zwischen den Proben evakuiert wurde. Es ist anzunehmen, dass die Evakuierung durch die verwendeten Anschlussleitungen geringer Innendurchmesser erschwert ist. Eine Spülung mit Inertgas, das sog. Stripping, ist hier im Gegensatz zu einem Design in Durchflussgeometrie nur eingeschränkt möglich.

In beiden Fällen zeigen sich symmetrisch zu den Hauptsignalen Satelliten, die von der Kopplung zu  $^{13}\text{C}$ -Kernen hervorgerufen werden. Gemäß der natürlichen Häufigkeit dieses Isotops von 1,1 % sind diese in einem Flächenverhältnis von 0,55 % zu erwarten. Im Spektrum des Ethan zeigt sich zusätzlich eine außergewöhnliche Aufspaltung im Bereich dieser Satellitensignale (Abb. 4.6).

Über das Protonenspektrum des Ethans und die beobachtete Aufspaltung konnte keine Literatur ausfindig gemacht werden. Lediglich ein Eintrag in einem Webblog des NMR Fachbereichs der Universität Ottawa findet sich eine theoretische Betrachtung dieser Beobachtungen.<sup>[57]</sup>

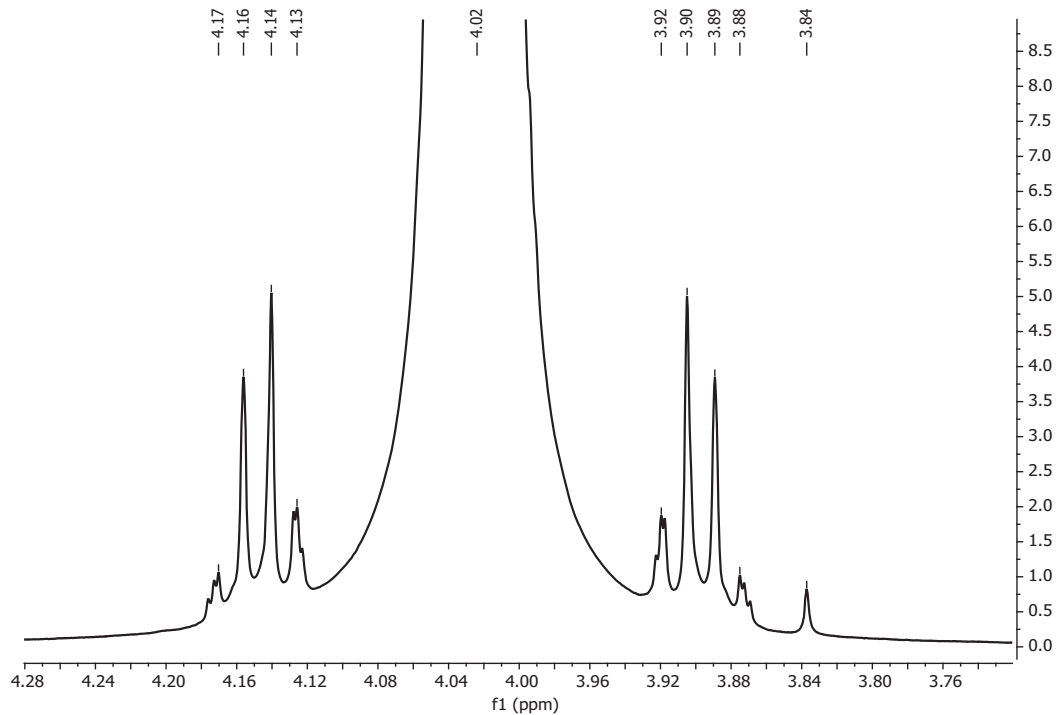


Abbildung 4.6: Detailansicht der beobachteten Aufspaltung in den  $^{13}\text{C}$ -Satellitensignale im Spektrum des Ethans.

Die Aufspaltung der Satellitensignale lässt sich demnach mit den natürlich auftretenden Isotopomeren des Ethanmoleküls erklären. Mit 98 % Wahrscheinlichkeit liegen ausschließlich  $^{12}\text{C}$ -Atomkerne vor. Da dieses Isotop keinen Kernspin besitzt zeigt es keine NMR-Aktivität und folglich auch keine Kopplung. In den restlichen 2 % Wahrscheinlichkeit liegt ein Kohlenstoffkern im Molekül als  $^{13}\text{C}$ -Isotop vor. Dies bewirkt eine Aufhebung der bisher gültigen Äquivalenz aller sechs Protonen der Methylgruppen. Die beobachtete Signalaufspaltung basiert dabei auf dem Einfluss der  $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ -Kopplung, die eine Dublett-Aufspaltung mit einer Kopplungskonstante von 127,4 Hz hervorruft. Die auftretende Quadruplett-Struktur ist auf die  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplung zurückzuführen und zeigt eine Kopplungskonstante von 7,9 Hz. Diese Werte liegen in einer Größenordnung mit der im genannten Webblog verwendeten Grundlage der Simulation. Die dort vorgeschlagene  $^2J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ -Kopplung mit  $-4,67\text{ Hz}$  kann hier aufgrund der Linienbreiten nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Der verbleibende Fall des Isotopomers mit zwei Kohlenstoff- $^{13}\text{C}$ -Isotopen ist derart unwahrscheinlich, dass er hier keinen Einfluss auf das Spektrum hat.

Auf diese Tests mit reinen Komponenten folgen erste Messungen anhand eines primären Referenzgasgemisches mit der Bezeichnung BAM-G412. Die Zusammensetzung dieses Gemisches ist in Tab. 4.3 gegeben. Der zur Verfügung gestellte Behälter wies einen Restdruck von 2,9 MPa auf. Am Gemisch wurden zur Beurteilung der Spektrenqualität zunächst qualitative  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgezeichnet. Durch vorherige Untersuchungen von Erdgas unter Zusatz des Referenzstandards Tetramethylsilan (TMS) konnte die chemische Verschiebung des Methansignals im Protonenspektrum auf einen Wert von 0,145 ppm referenziert werden.<sup>[1]</sup>

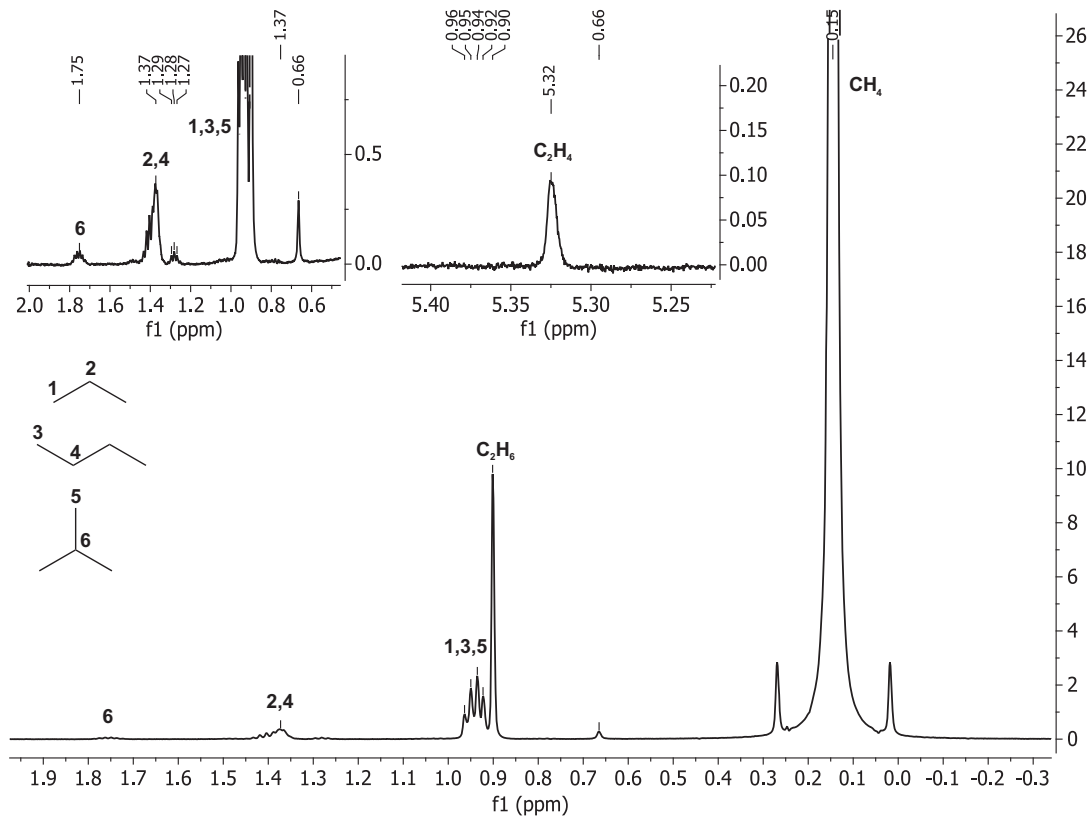


Abbildung 4.7: Protonenspektrum des primären Referenzgasgemisch BAM-G412,  $p=2,9$  MPa,  $nt=32$

Zur Verdeutlichung der Signale geringer Intensität sind in Abb. 4.7 zwei Expansionen der entsprechenden Bereiche dargestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgte auf Basis der bekannten Zusammensetzung und Spektren vorheriger Untersuchungen. Durch die Referenzierung der chemischen Verschiebung ist hier auch ein direkter Vergleich mit Referenzdaten aus Datenbanken und Simulationen möglich. So konnten die Singulett-Signale bei 0,15 und 0,90 ppm den Komponenten Methan und Ethan zugewiesen werden. Das Multiplett bei 0,92–0,96 ppm stellt eine Überlagerung der CH<sub>3</sub>-Signale der Komponenten Propan, *n*-Butan, sowie *iso*-Butan dar. Die zugehörigen Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Propan und *n*-Butan überlagern ebenfalls in Form eines Multipletts im Bereich von 1,37–1,42 ppm, während das CH-Signal des *iso*-Butans bei 1,72–1,78 ppm beobachtet wird. Das mit geringem Gehalt enthaltene *iso*-Pentan konnte nicht zuverlässig identifiziert werden. Es ist anzunehmen, dass das Multiplettsignal bei 1,27–1,30 ppm auf diese Komponente zurückzuführen ist. Neben diesen aus der Zusammensetzung erwarteten Signale sind noch zwei weitere Singulett-Signale bei 0,66 und 5,32 ppm erkennbar. Ersteres kann dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Wasser in Form von Restfeuchte innerhalb des Systems zurückgeführt werden. Das Signal bei 5,32 ppm konnte in Verbindung mit GC-MS Untersuchungen der olefinischen Komponente Ethylen zugeordnet werden. Diese ist kein originärer Bestandteil<sup>[58]</sup>, ist jedoch durch eine geringfügige Verunreinigung des Matrixgases Methan in dieses Gemisch gelangt. Durch die vier äquivalenten Protonen dieser Verbindung ist sie trotz des

geringen Stoffmengenanteils deutlich im Protonenspektrum erkennbar. Die weiterhin enthaltenen Komponenten Stickstoff und Kohlenstoffdioxid sind durch die Abwesenheit von Protonen durch diese Methode nicht zu erfassen.

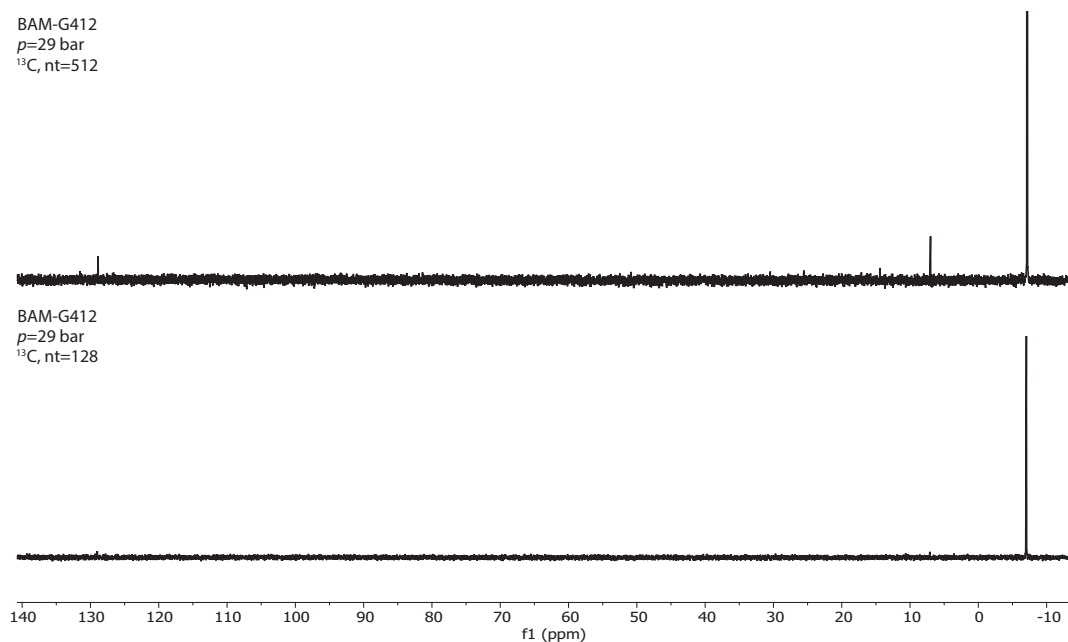


Abbildung 4.8: Vergleich von  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren mit nt=128 (unten) und nt=512 (oben) des primären Referenzgasgemisch BAM-G412

Die vollständigen Überlagerungen der Signale des Propan und *n*-Butan im Protonenspektrum verhindern die eindeutige Quantifizierung durch Methoden der numerischen Integration, wie auch mit der Bandenanpassung. Aus diesem Grund wurde wie in vorherigen Bestimmungen auf die Verwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen, welche eine größere spektrale Breite und Dispersion aufweist. Die verringerte Empfindlichkeit in Verbindung mit den bezogen zur Hauptkomponente Methan nur geringen Stoffmengenanteile der übrigen Komponenten zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auch nach Akkumulation von 128 Scans ausschließlich das Singulett des Methan bei  $-7,04$  ppm (Abb. 4.8 unten). Im Spektrum mit 512 Scans treten zwei weitere Singulett-Signale aus dem Rauschen hervor (Abb. 4.8 oben). Diese konnten den Komponenten Ethan bei  $7,00$  ppm, sowie Kohlenstoffdioxid bei  $128,90$  ppm zugeordnet werden.

#### 4.3.2 $^{13}\text{C}$ -NMR-Langzeitexperimente an primären Referenzgasgemischen

Die im letzten Abschnitt diskutierten Umstände konnten auch bereits in vorherigen Untersuchungen<sup>[1]</sup> erhalten werden und verdeutlichen die Notwendigkeit von Langzeitbestimmungen bei der Verwendung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in der Gasphase. Diese konnten mit bisherigen Aufbauten durch die mangelnde Gasdichtigkeit nicht durchgeführt werden. In Bezug auf die

Druckstabilität bietet der in Abschnitt 4.2.1 erläuterte Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau nun die Möglichkeit gasförmige Proben über einen nahezu unlimitierten Zeitraum zu untersuchen.

Langzeitmessungen werden in der NMR-Spektroskopie allgemein durch die Akkumulation einer hohen Anzahl an einzelnen Scans zu einem NMR-Spektrum erreicht. Vor Beginn eines Experiments wird diese Anzahl als Parameter festgelegt und nach Abschluss der Akquisition akkumuliert. Dieser Vorgang erfolgt dabei noch vor der Anwendung der Fouriertransformation innerhalb der Zeitdomäne der Daten. Hieraus ergibt sich eine hohe Abhängigkeit gegenüber Veränderungen des Spektrums über die Messzeit. Trotz der hohen Feldstabilität moderner NMR-Magneten können bei Messungen über lange Zeiträume Felldriffts auftreten, die bei der Anwendung dieser Spektrenakkumulation zu Problemen führen.

Für die Kompensation dieser Felldriffts wird im Regelfall eine Feld-Frequenz-Stabilisierung auf Basis eines Deuteriumsignals, der sog. Deuterium-Lock, angewendet. Diese Methode setzt voraus, dass in der betrachteten Probe Deuteriumkerne enthalten sind, wie es in der Laboranwendung in Form von deuterierten Lösungsmitteln oder anderen Zusätzen sichergestellt wird. Bei der Betrachtung unmodifizierter technischer Mischungen besteht diese Möglichkeit der Stabilisierung nicht, sodass die Messzeit durch die Feldstabilität des verwendeten Spektrometersystems eingeschränkt ist.

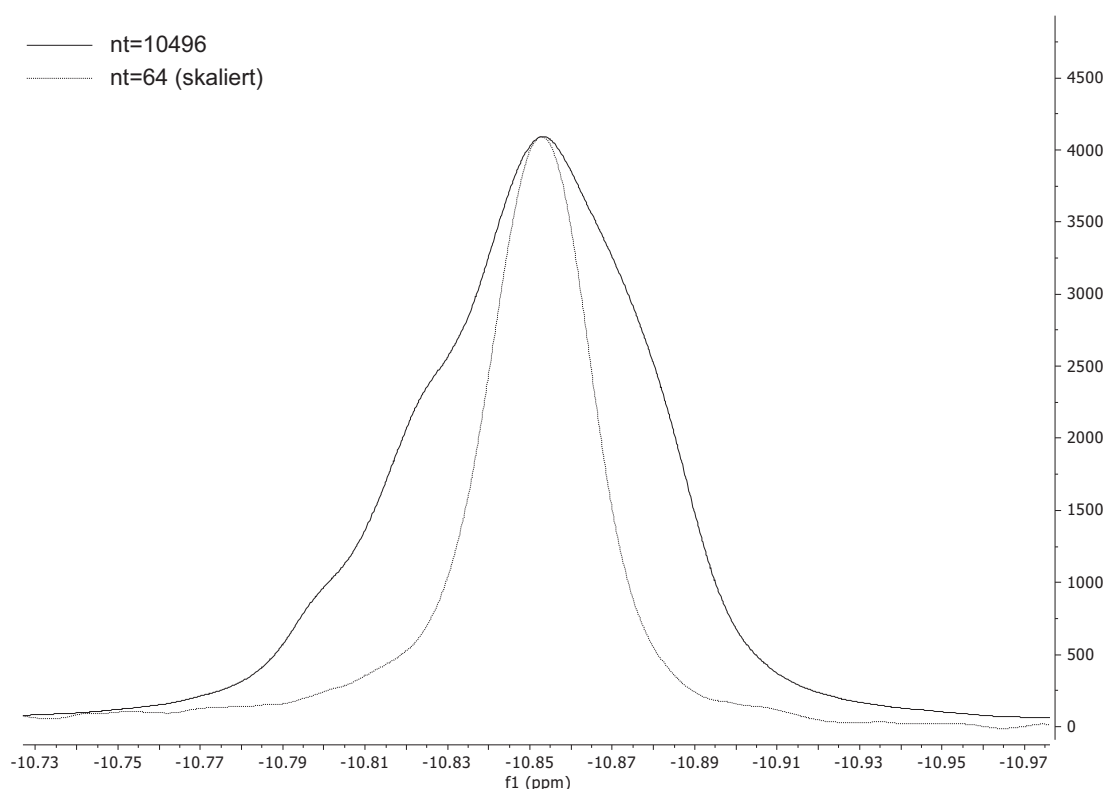


Abbildung 4.9: Vergleich der Signalform des Methansignals eines primären Referenzgasgemisches zwischen einer Langzeitmessung über 10489 Scans (Messzeit 180,4 h) und einem skalierten Spektrum über 64 Scans (Messzeit 1,1 h).

Die Auswirkungen dieses Einflusses werden beispielhaft in Abb. 4.9 anhand des Methansignals während einer Langzeitbestimmung an einem primären Referenzgasgemisch gezeigt.

Zusätzlich zu einer starken Verbreiterung des Signals kommt es im Vergleich mit dem gezeigten Spektrum über 64 Scans zu einer asymmetrischen Signalform in Folge des über den Felldrift akkumulierten Signals. Diese Asymmetrie ist insbesondere bei der Anwendung von Auswertemethoden auf Basis der Bandenanpassung mit Lorentz-Gauß-Funktionen problematisch. Die getrennte Betrachtung eng benachbarter Signale wird weiterhin durch die Signalverbreiterung erschwert. Unter der Maßgabe die unveränderte Probe zu untersuchen wurde die Möglichkeit der Zugabe kostenintensiver gasförmiger Deuteriumverbindungen verworfen. Um dennoch lange Messzeiten zu erreichen wurde stattdessen eine Methode entwickelt, die die Spektrenakkumulation in der Frequenzdomäne ermöglicht (vergl. Abschnitt 3.2.2). Dies bietet den Vorteil, dass die aufgezeichneten Spektren vor der Akkumulation vorbehandelt und somit auftretende Felldrifts über eine Anpassung der Signalverschiebung (sog. Alignment) kompensiert werden können.

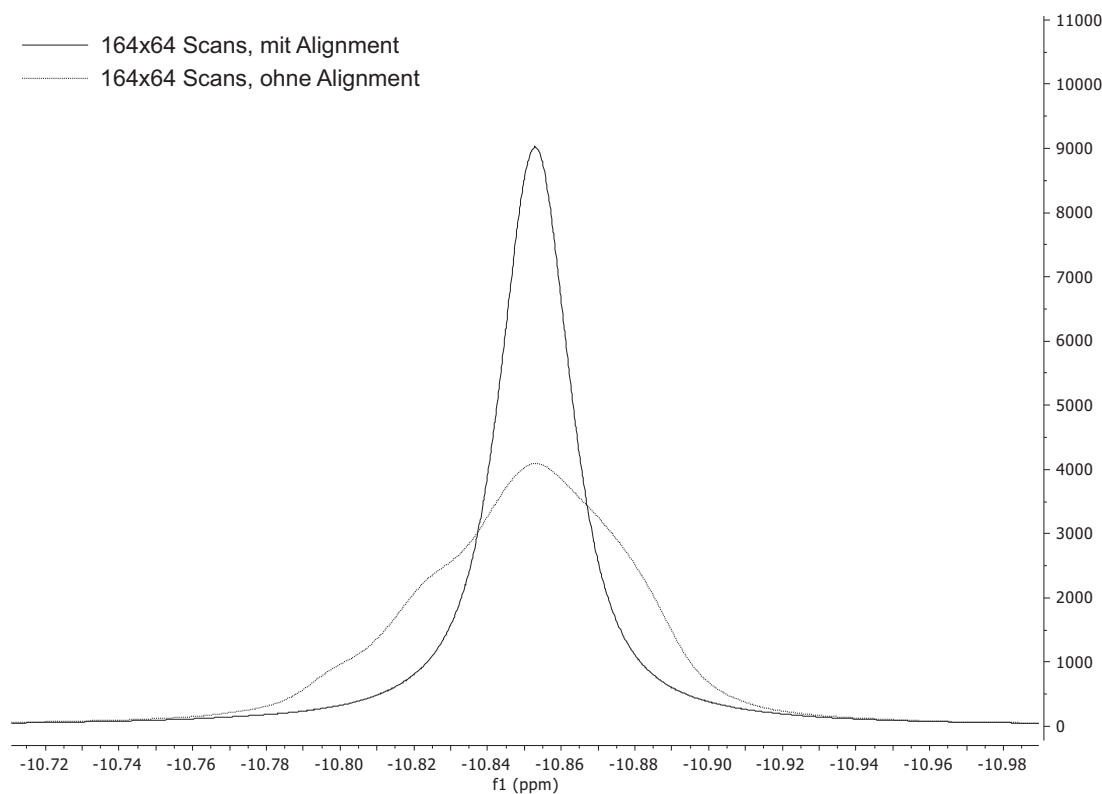


Abbildung 4.10: Einfluss der vorherigen Korrektur von Signaldrifts am Beispiel des Methansignals nach Akkumulation von insgesamt 164 Spektren mit je 64 Scans in der Frequenzdomäne.

Die Anwendbarkeit und Leistungsfähigkeit dieser Methode zeigt sich anhand des bereits in Abb. 4.9 verwendeten Beispiels. Während der Langzeitmessung wurden statt einem klassisch akkumulierten Spektrum mit 10489 Scans nun insgesamt 164 Spektren zu je 64 Scans aufgezeichnet. Alle Spektren wurden vor der Akkumulation manuell phasenkorrigiert und einer



polynombasierten automatischen Basislinienkorrektur unterzogen. Abb. 4.10 zeigt deutlich die Auswirkungen der Kompensation von Signaldrifts im Vorfeld der Spektrenakkumulation. Dafür wurde erneut das Methansignal betrachtet, welches über den Datensatz der 164 Spektren sowohl mit, als auch ohne vorherige Korrektur der Signalverschiebung akkumuliert wurde. Es zeigt sich, dass durch die Anpassung eine erheblich schmalere und gleichzeitig symmetrischere Linienform erhalten wird.

Im Anschluss an die Entwicklung wurde diese Akkumulationsmethode für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Langzeitexperimente an zwei unterschiedlichen primären Referenzgasgemischen verwendet. Diese Gasgemische wurden von der Arbeitsgruppe Gasanalytik des Fachbereichs 1.4 für die Experimente zur Verfügung gestellt. Untersucht wurden das bereits im Abschnitt 4.3.1 betrachtete 8-Komponenten-Gemisch BAM-G412, sowie ein weiteres Referenzgasgemisch bestehend aus 11 Komponenten mit der Bezeichnung BAM-G430. Die Zusammensetzung nach Herstellungszertifikat für beide Gemische ist in Tab. 4.3 gegeben.

Die Aufzeichnung einer großen Zahl NMR-Spektren erfolgt in der Akquisitionsoftware VnmrJ standardmäßig über das Prinzip der Stapelverarbeitung in der Form einer Warteschlange. Insbesondere bei einer sehr großen Anzahl von Spektren zeigten sich Probleme mit der Stabilität dieser Software. Aus diesem Grund wurde auf die Nutzung dieser Funktionalität verzichtet und alternativ ein Makro in der bereitgestellten Programmierumgebung MAGICAL II (MAGnetics Instrument Control and Analysis Language) geschrieben. Durch die Möglichkeit Makros direkt nach der Aufzeichnung eines neuen Spektrums auszuführen konnte so eine sehr simple kontinuierliche Spektrenaufzeichnung erreicht werden. Gleichzeitig erfolgt die Ablage der Spektren mit einem Zeitstempel, sodass jeder Datensatz zweifelsfrei identifiziert werden kann.

Während der Durchführung der ersten Langzeitexperimente anhand der genannten primären Referenzgasgemische wurde beobachtet, dass in unregelmäßigen Abständen ein Überlaufen des Analog-Digital-Konverters (ADC) auftritt. Dieser häufig auftretende Fehler während der Aufzeichnung von NMR-Spektren basiert auf der Überschreitung der maximalen Bandbreite des ADC und lässt sich durch eine Verringerung des Empfängerpegels (sog. Receiver gain) oder des Pulswinkels  $pw$  vermeiden. Zu diesem Zweck ist in der Akquisitionsoftware VnmrJ eine automatische Routine integriert, die nach dem Auftreten dieses Problems diese Werte automatisch anpasst und das Experiment erneut startet. Dieses Vorgehen ist bei Routineexperimenten unproblematisch, führt jedoch in diesem speziellen Fall dazu, dass alle Spektren nach dem Auftreten des Fehlers mit verringertem Empfängerpegel aufgezeichnet werden. Im Extremfall können auch mehrere automatische Anpassungen nacheinander auftreten, wie in Abb. 4.11 anhand des Datensatzes eines Langzeitexperiments an BAM-G412 deutlich wird. Eine nachfolgende Spektrenakkumulation nach der o.g. Methodik ist an diesen Spektren nicht ohne Weiteres anwendbar. Weiterhin kommt es durch den Neustart der Messung in Abhängigkeit des Zeit-



punkts des Auftretens zu einer nicht unerheblichen Verlängerung der notwendigen Messzeit des Experiments. Die einfachste Lösung einer grundsätzlichen Reduzierung des Empfängerpegels ist hier hinsichtlich des Verlusts an Empfindlichkeit und der Optimierung der notwendigen Messzeit am Instrument nicht zweckmäßig. Aus diesem Grund wurde zunächst ein weiteres Makro „fixgain“ erzeugt, das den Empfängerpegel vor jedem Experiment auf den ursprünglichen Wert zurücksetzt. So konnte zunächst verhindert werden, dass alle nachfolgenden Experimente mit verringertem Pegel aufgezeichnet werden. Eine Wiederholung von Experimenten aufgrund des automatischen Neustarts trat jedoch weiterhin unverändert auf.

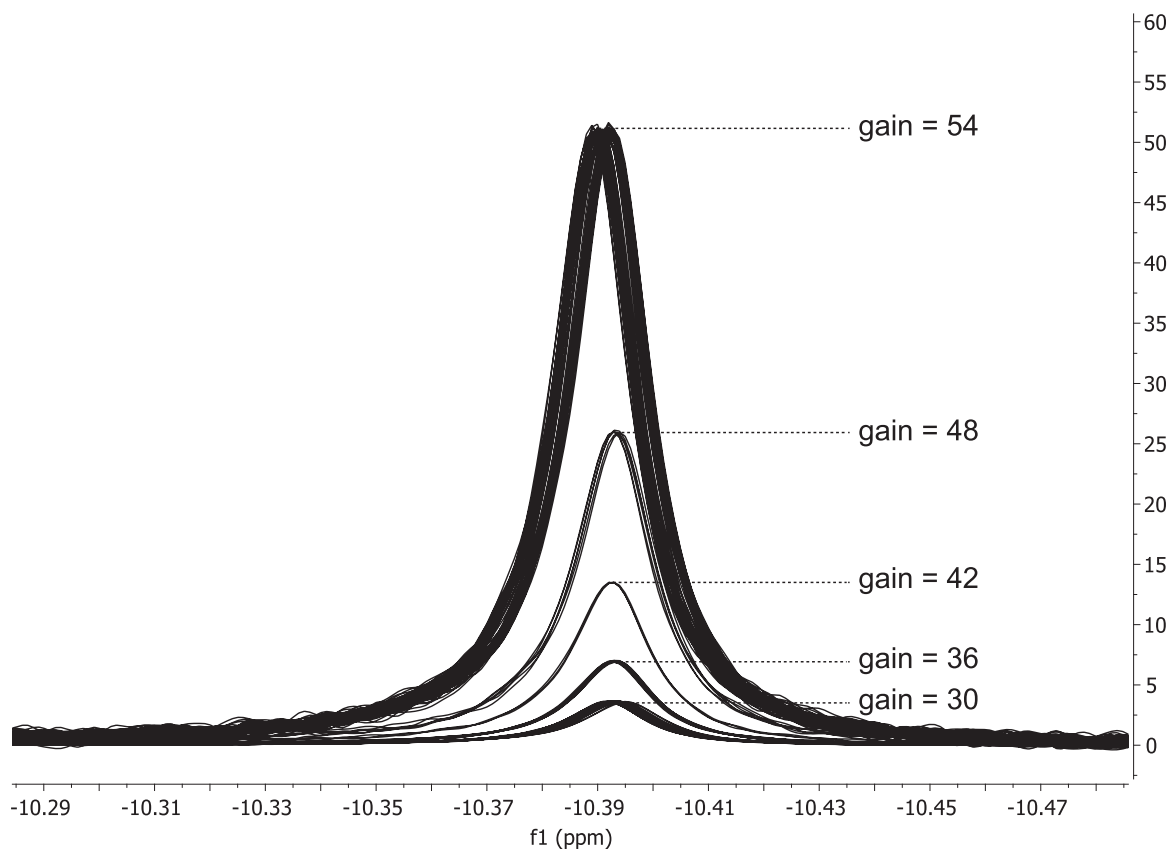


Abbildung 4.11: Problematik automatischer Anpassungsroutinen des Empfängerpegels anhand des Beispiels einer Langzeitmessung an BAM-G412 bestehend aus 152 Spektren mit je 64 Scans (keine Spektrenvorbehandlung).

Genauere Betrachtungen der Ursache ergaben, dass die Überschreitung eines Schwellenwerts bei einem einzelnen Scan bereits für die Auslösung dieser Problematik ausreichend ist. Je nach Ausmaß dieser Überschreitung ist der Effekt bezogen auf die Qualität des aus 64 Scans akkumulierten Spektrums sehr gering. Ein Vergleich zweier Spektren zur Verdeutlichung der Auswirkungen auf die Qualität ist in Abb. A.5 dargestellt. Aus diesem Grund wurde eine Möglichkeit gesucht, den Fehler zwar zu registrieren, jedoch die Ausführung automatischer Anpassungsroutinen zu unterbinden. Somit ergibt sich die Möglichkeit einer Einzelfallentscheidung ob das betroffene Spektrum in die Datenauswertung mit einbezogen oder aussortiert wird. Für die Fehlerbe-

handlung in VnmrJ ist das Makro „cpreact“ verantwortlich, welches automatisch im Fehlerfall ausgeführt wird. Dieses wurde dahingehend modifiziert, dass keine Änderung der Akquisitionsparameter mehr erfolgt, sondern eine Textdatei mit Informationen zu Zeitpunkt und Art eines aufgetretenen Fehlers erstellt wird. Durch eine Erweiterung des Makros „autosave\_continue“ wird das Vorhandensein dieser Textdatei geprüft und diese im positiven Fall in das Speicherverzeichnis kopiert. Weiterhin erfolgt eine Kennzeichnung mit dem Zusatz „\_ADC\_ovflw“ am Ende des Verzeichnisnamens, sodass die betroffenen Spektren im Speicherpfad unmittelbar erkennbar sind. Dies ermöglicht eine kritische Betrachtung der Daten, sodass tatsächlich fehlerhafte Spektren unkompliziert aus der weiteren Auswertung ausgeschlossen werden können.

Tabelle 4.4: Übersicht über die durchgeführten Langzeitexperimente anhand der Gasgemische BAM-G412 und BAM-G430

Gasgemisch	Exp.	Spektren	Messzeit/h	Bemerkungen
<b>BAM-G412</b>	1	30	7,5	VnmrJ Warteschlange, $d1=12$ s
	2	102	30,8	VnmrJ Warteschlange, $d1=15$ s
	3	225	68,0	$d1=15$ s
	4	164	49,6	Drift in Temperatur, $d1=15$ s
	5	381	159,2	Gain-Problematik, $d1=45$ s
	6	152	45,9	Gain-Problematik, $d1=15$ s
	7	402	228,7	Gain-Problematik, $d1=30$ s
<b>BAM-G430</b>	1	160	91,0	$d1=30$ s
	2	205	116,6	$d1=30$ s
	3	83	47,2	$d1=30$ s
	4	244	138,3	$d1=30$ s
	5	234	133,1	$d1=30$ s
	6	284	161,6	$d1=30$ s
	7	126	138,6	Shimprobleme, $d1=60$ s
	8	154	169,4	$d1=60$ s

Die zuvor diskutierten Effekte wurden im Rahmen der Durchführung einer Vielzahl von Langzeitbestimmungen an beiden zur Verfügung stehenden Gasgemische beobachtet. Somit kamen einige der vorgestellten Entwicklungen erst bei späteren Experimenten zum Einsatz, sodass in den Datensätzen früherer Messungen abweichende Spektren manuell aussortiert werden mussten, um eine zuverlässige Akkumulation und quantitative Auswertung zu erreichen. Eine Übersicht über die durchgeführten Bestimmungen unter Angabe der aufgezeichneten Spektren und der Gesamtmesszeiten ist in Tab. 4.4 gegeben.



Nach diesen rein qualitativen Betrachtungen der Ergebnisse der Langzeitexperimente erfolgt die quantitative Auswertung. Für die Bestimmung der Signalflächen wurde hier die Methode der Bandenanpassung eingesetzt, da sie im Vergleich mit der numerischen Integration auch bei geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnissen noch zuverlässige Ergebnisse liefert. Die Zuordnung der Signale zu den Komponenten des Gasgemisches erfolgte auf Basis von Simulationen und Datenbankeinträgen.<sup>[59]</sup> Dies wurde für das Gemisch BAM-G412 bereits im Abschnitt 4.3.1 erläutert. Im Fall des zweiten Referenzgasgemisches BAM-G430 ist die Zuordnung aufgrund der höheren Anzahl Komponenten komplexer. Insbesondere die Signale der Verbindungen *n*-Pentan, *iso*-Pentan und *n*-Hexan konnten aufgrund der sehr ähnlichen Anteile zunächst nicht zweifelsfrei zugewiesen werden. Aus diesem Grund wurden Aufstockungsexperimente unter Zugabe dieser drei Komponenten durchgeführt. Dazu wurden die Substanzen vor dem Einsetzen in das Hochdruck-NMR-Röhrchen gegeben und dieses im Anschluss mit dem Gasgemisch mit einem Druck von 4,4 MPa beaufschlagt.

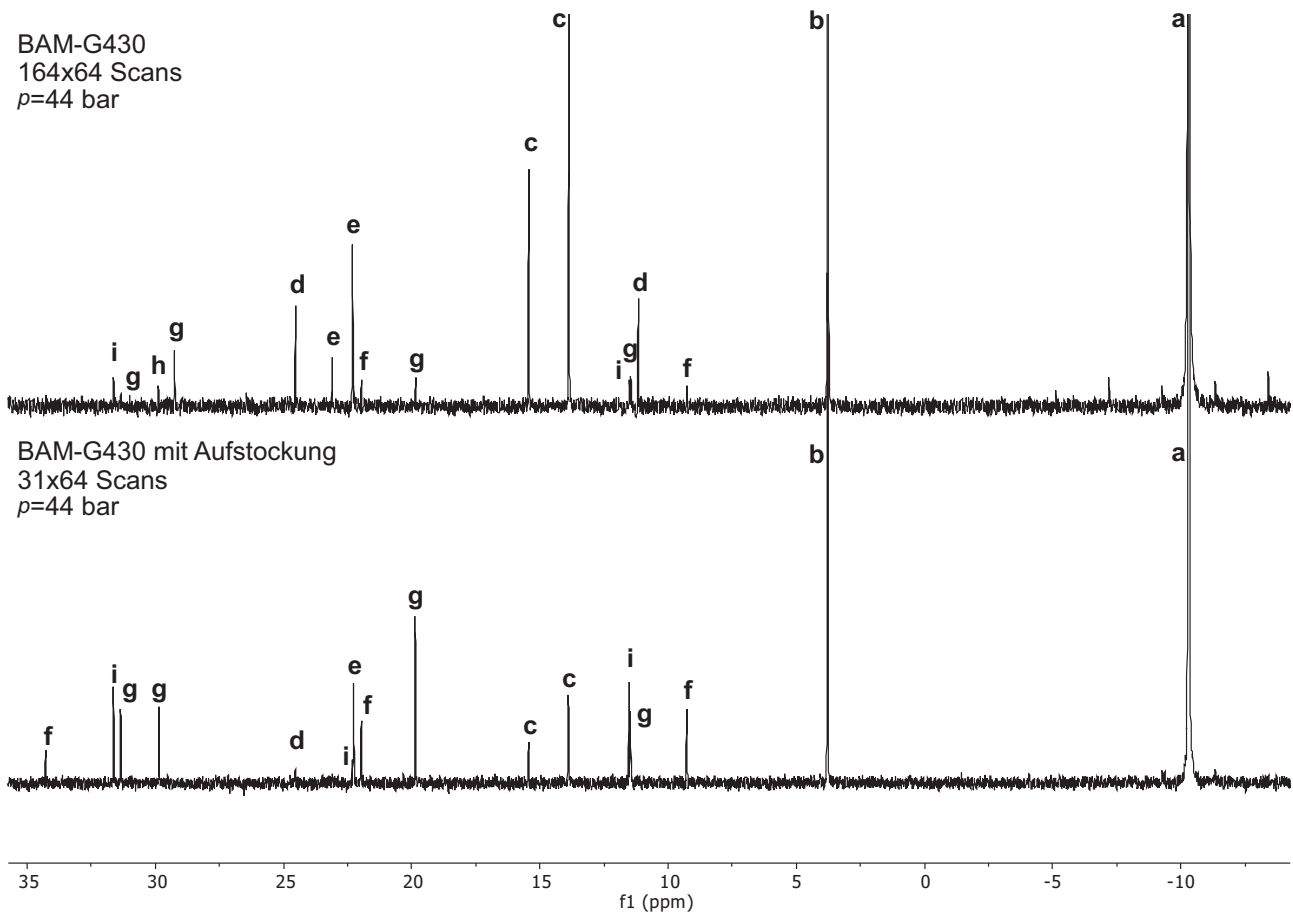


Abbildung 4.12:  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren des Gasgemisches BAM-G430 unverändert (oben), sowie nach Aufstockung mit den Komponenten *n*-Pentan, *iso*-Pentan und *n*-Hexan (oben). Signalzuordnung siehe Tab. 4.5

In den in Abb. 4.12 gezeigten Spektren wurde die chemische Verschiebung des Methansignals auf einen Wert von  $-10,3$  ppm referenziert um die Vergleichbarkeit der Signalpositionen zu



gewährleisten. Das Spektrum des Aufstockungsexperiments zeigt alle erwarteten Signale der enthaltenen Komponenten. Basierend auf diesen Informationen ist nun die Zuordnung auftretender Signale im Spektrum der unveränderten Probe möglich. Diese ist gemäß der in Abb. 4.12 enthaltenen Bezeichnungen in Tab. 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Zuordnung der Signale im Spektrum des Gasgemischs BAM-G430 in Bezug auf den Vergleich mit einem Aufstockungsexperiment (Abb. 4.12)

Abb. 4.12	Komponente	$\delta$ (Aufstockung)/ppm	$\delta$ (unverändert)/ppm
a	Methan	-10,31	-10,31
b	Ethan	3,77	3,76
c	Propan	13,89; 15,44	13,87; 15,44
d	<i>n</i> -Butan	24,54	11,17; 24,54
e	<i>iso</i> -Butan	22,32	22,31; 23,11
f	<i>n</i> -Pentan	9,28; 21,97; 34,28	9,26; 21,97
g	<i>iso</i> -Pentan	11,48; 19,86; 29,86; 31,35	11,46(?); 19,85; 29,88; 31,35
h	<i>neo</i> -Pentan	—	29,25
i	<i>n</i> -Hexan	11,52; 22,26; 31,63	11,50; 22,26; 31,63
k	Kohlenstoffdioxid	125,58	125,64

Es sind nicht alle erwarteten Signale in beiden Spektren enthalten. Für den Fall des Aufstockungsexperiments ist dies auf die stark verringerte Messzeit zurückzuführen. Im unveränderten Spektrum können insbesondere Signale von Komponenten mit geringer Konzentration im Rauschen untergehen. Weiterhin wurde für das Signal bei 11,46 ppm ein erheblicher über der Erwartung liegender Wert für die Signalfäche bestimmt, was hier auf eine Signalüberlagerung hindeutet. Aus diesem Grund ist die Zuordnung dieses Signals zur Komponente *iso*-Pentan in Tab. 4.5 mit einem „?“ gekennzeichnet.

Nach der vollständigen Zuordnung der Signale im Spektrum wurde für die Quantifizierung eine Bandenanpassung anhand der akkumulierten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren durchgeführt. Die Auswertung der Signalfächen nach der 100 %-Methode erlaubt eine standardfreie Relativquantifizierung der detektierbaren Bestandteile des Gemisches. Eine Unsicherheitsbetrachtung erfolgte auf Basis der Wiederholpräzision. Aufgrund des enthaltenen Stickstoffs als nicht-detektierbare Komponente wurden die Referenzwerte aus der Gravimetrie innerhalb der nachfolgenden Betrachtung angepasst, um die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus der NMR-Spektroskopie herzustellen. Dies gilt auch für den gering konzentrierten Bestandteil *iso*-Pentan, der nicht in allen Experimenten zuverlässig bestimmt werden konnte. Die angegebenen Unsicherheiten der zertifizierten Werts wurden aus dem Referenzmaterialkatalog der BAM<sup>[58]</sup> entnommen.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der quantitativen Auswertung von drei Langzeitexperimenten am Referenzgasgemisch BAM-G412

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b><i>n</i>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	<b><i>i</i>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
$x_{\text{Zertifikat}}/\%$	97,283	1,028	0,253	0,208	0,204	0,965
$u_x(k=2)/\%$	0,0482	0,0040	0,0020	0,0016	0,0016	0,0045
$x_{\text{Exp. 3}}/\%$	97,354	1,051	0,198	0,200	0,203	0,994
$x_{\text{Exp. 5}}/\%$	97,401	0,978	0,222	0,217	0,210	0,972
$x_{\text{Exp. 6}}/\%$	97,241	1,028	0,210	0,208	0,216	1,097
<b><math>x_{\text{NMR, Mittel}}/\%</math></b>	<b>97,332</b>	<b>1,019</b>	<b>0,210</b>	<b>0,208</b>	<b>0,210</b>	<b>1,021</b>
$u_{x_{\text{Wiederholung}}}/\%$	0,0475	0,0216	0,0070	0,0048	0,0035	0,0386
$u_{x_{\text{Auswertung}}}/\%$	0,0021	0,0004	0,0005	0,0007	0,0005	0,0014
<b><math>u_{x_{\text{kombiniert}}}(k=2)/\%</math></b>	<b>0,0951</b>	<b>0,0432</b>	<b>0,0141</b>	<b>0,0098</b>	<b>0,0071</b>	<b>0,0772</b>

Die kombinierte Unsicherheit der NMR-Bestimmung ergibt sich aus einem Anteil aus der Wiederholung der Messung, sowie der wiederholten manuellen Datenauswertung. Dazu wurde ein Spektrum stellvertretend für den Datensatz insgesamt fünf unabhängigen Auswertungsvorgängen unterzogen und eine Unsicherheitsbetrachtung für diesen Vorgang durchgeführt. Die resultierenden Unsicherheiten des zertifizierten Werts, sowie der NMR-Methode in Tab. 4.6 wurden mit dem Faktor  $k=2$  erweitert. Dies stellt in der Metrologie eine gängige Praxis dar und verfolgt das Ziel, die Wahrscheinlichkeit der Lage des „wahren Werts“ innerhalb des angegebenen Unsicherheitsbereiches zu maximieren.

Für die Vereinfachung eines visuellen Vergleichs der Ergebnisse aus der NMR-Spektroskopie mit dem zertifizierten Wert wurde die Kenngröße der „Degrees of Equivalence“ gewählt. Diese wird gemäß dem Term 4.1 definiert und kommt im metrologischen Bereich hauptsächlich im Rahmen der Visualisierung von Ergebnissen aus Ringversuchen zum Einsatz. Sie bietet eine schnelle und zuverlässige Darstellung der Übereinstimmung von Ergebnissen.

$$\text{Degrees of Equivalence} = \frac{x_{\text{NMR}}}{x_{\text{Zertifikat}}} - 1 \quad (4.1)$$

Bei der Anwendung auf die in Tab. 4.6 enthaltenen Ergebnisse ergibt sich somit die folgende graphische Darstellung der Degrees of Equivalence (Abb. 4.13).

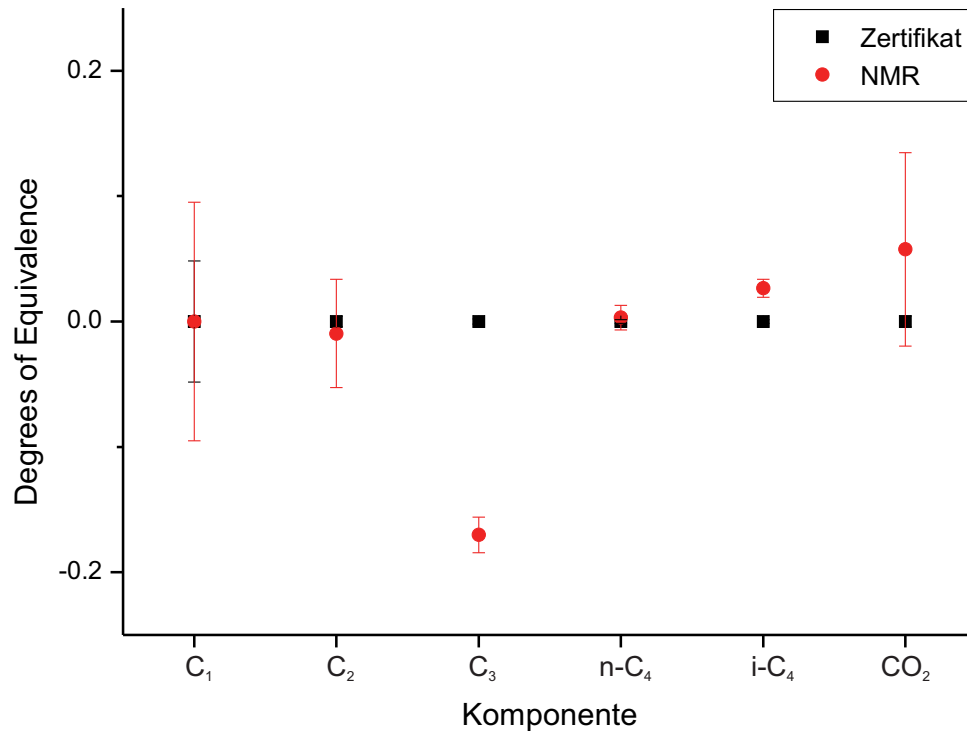


Abbildung 4.13: Graphische Darstellung der Degrees of Equivalence für die Bestandteile des Gasgemischs BAM-G412 unter Angabe der erhaltenen Unsicherheitsbereiche.

Hier ist eine gute Übereinstimmung in den Ergebnissen der Hauptkomponenten Methan und Ethan, sowie im Fall des *n*-Butans erkennbar. Die Bestandteile Propan und *iso*-Butan zeigen höhere Abweichungen vom erwarteten Wert. Insbesondere anhand des Propans wird ein deutlicher Unterschied beobachtet, der anhand des Spektrums und der Datenauswertung bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Die Ergebnisse für die Komponente Kohlenstoffdioxid zeigen ebenfalls eine größere Abweichung der Werte untereinander. Durch die größere Unsicherheit liegt der zertifizierte Wert hier noch innerhalb des Unsicherheitsbereiches der NMR-Bestimmung.

Im Vergleich zu Untersuchungen in der flüssigen Phase werden hier höhere Unsicherheiten erhalten, die je nach betrachtetem Signal nach Erweiterung zwischen 70 und 950 ppm betragen. Diese begründen sich vermutlich auf den notwendigen extremen Langzeitmessungen. Über den Messzeitraum teils mehrerer Tage auftretende Effekte an Probe und Spektrometersystem können zu einer höheren Streuung in den Bestimmungen und folglich zu einer Vergrößerung des Unsicherheitsbereiches führen. Zusätzlich kommt es durch die Verwendung der 100 %-Methode zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Unsicherheiten unterschiedlicher Komponenten.

Analog zum Referenzgasgemisch BAM-G412 wurden auch die quantitativen Ergebnisse am zweiten untersuchten Gemischs BAM-G430 betrachtet. Die Ergebnisse der Bandenanpassung anhand der akkumulierten Spektren aus drei Langzeitexperimenten wurden aus Gründen der Übersicht in den Tab. 4.7 und 4.8 zweigeteilt dargestellt.





Tabelle 4.7: Ergebnisse der quantitativen Auswertung von drei Langzeitexperimenten am Referenzgasgemisch BAM-G430, Teil 1

	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b><i>n</i>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	<b><i>i</i>-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>
$x_{\text{Zertifikat}}/\%$	92,604	4,157	1,045	0,208	0,210
$u_x(\text{GC}, k=2)/\%$	0,0098	0,0075	0,0008	0,0002	0,0002
$x_{\text{Exp. 3}}/\%$	92,705	4,281	1,084	0,179	0,249
$x_{\text{Exp. 2}}/\%$	92,396	4,361	1,038	0,208	0,277
$x_{\text{Exp. 8}}/\%$	92,522	4,329	1,030	0,177	0,203
<b><math>x_{\text{NMR, Mittel}}/\%</math></b>	<b>92,541</b>	<b>4,324</b>	<b>1,051</b>	<b>0,188</b>	<b>0,243</b>
<b><math>u_{x_{\text{NMR}}}(k=2)/\%</math></b>	<b>0,1794</b>	<b>0,0463</b>	<b>0,0336</b>	<b>0,0201</b>	<b>0,0433</b>

Tabelle 4.8: Ergebnisse der quantitativen Auswertung von drei Langzeitexperimenten am Referenzgasgemisch BAM-G430, Teil 2

	<b><i>n</i>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	<b><i>i</i>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	<b><i>neo</i>-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	<b><i>n</i>-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>
$x_{\text{Zertifikat}}/\%$	0,054	0,055	0,053	0,053	1,560
$u_x(\text{GC}, k=2)/\%$	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0063
$x_{\text{Exp. 3}}/\%$	0,073	0,047	0,065	0,068	1,248
$x_{\text{Exp. 2}}/\%$	0,085	0,051	0,043	0,063	1,477
$x_{\text{Exp. 8}}/\%$	0,043	0,057	0,035	0,034	1,569
<b><math>x_{\text{NMR, Mittel}}/\%</math></b>	<b>0,067</b>	<b>0,052</b>	<b>0,048</b>	<b>0,055</b>	<b>1,432</b>
<b><math>u_{x_{\text{NMR}}}(k=2)/\%</math></b>	<b>0,0252</b>	<b>0,0063</b>	<b>0,0182</b>	<b>0,0211</b>	<b>0,1908</b>

Die zum zertifizierten Wert zugehörigen Unsicherheitswerte wurden hier aus gaschromatographischen Bestimmungen im Rahmen des Zertifizierungsprozesses entnommen. Diese fallen deutlich geringer aus, als vergleichbare Angaben innerhalb des Referenzmaterialkatalogs, wie sie im Fall des Gemischs BAM-G412 verwendet wurden. Im Vergleich zeigt sich, dass die Bestimmung aus der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie erheblich höhere Unsicherheiten, speziell für die Komponenten Methan und Kohlenstoffdioxid aufweist. Dies wird auch bei der Betrachtung der Degrees of Equivalence in Abb. 4.14 deutlich. An diesem Beispiel zeigen sich die aktuellen Grenzbe-  
reiche der NMR-spektroskopischen Bestimmung hinsichtlich gering konzentrierter Bestandteile innerhalb eines Gasgemisches.

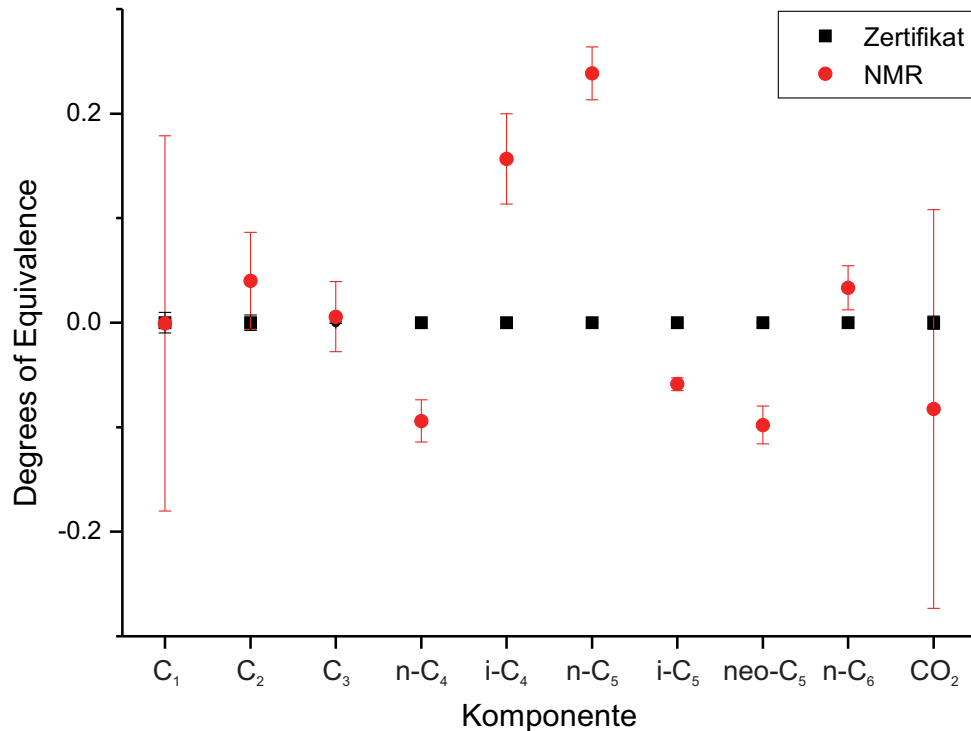


Abbildung 4.14: Graphische Darstellung der Degrees of Equivalence für die Bestandteile des Gasgemischs BAM-G430 unter Angabe der erhaltenen Unsicherheitsbereiche.

Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurde anhand des Experiments 7 am Gasgemisch BAM-G412 der Einfluss der verwendeten Methode zur Phasenkorrektur im Rahmen der Spektrenvorbehandlung betrachtet. Dazu erfolgt der Vergleich von unveränderten Daten, einer manuellen Korrektur, sowie der automatischen Phasenkorrekturroutine der NMR-Auswertesoftware MESTRENOVA (Tab. 4.9).

Tabelle 4.9: Vergleich unterschiedlicher Phasingmethoden am Beispiel des Langzeitexperiments 7 am Gasgemisch BAM-G412. Angegebene Stoffmengenanteile in %.

Methode	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>
unverändert	97,393	1,013	0,210	0,157	0,170	0,027	1,030
automatisch (MNOVA)	97,592	1,075	0,291	0,199	0,190	0,049	0,603
manuell (MNOVA)	97,239	1,060	0,278	0,194	0,181	0,041	1,008
<b>zertifizierter Wert</b>	<b>97,283</b>	<b>1,028</b>	<b>0,253</b>	<b>0,208</b>	<b>0,204</b>	<b>0,060</b>	<b>0,965</b>

Erwartungsgemäß liefert die manuelle Phasenkorrektur die beste Annäherung an die zertifizierten Werte. Die automatische Routine zeigt sogar einen negativen Einfluss im Vergleich auf die unveränderten Daten. In diesen wurden die Spektren ohne weitere Phasenkorrektur mit der importierten Phase in der Software MESTRENOVA ausgewertet. Automatische Methoden sind zumeist auf Routine-NMR-Experimente in verdünnter Lösung mit guten Shimergebnis-

sen optimiert, sodass sie bei Anwendungen in konzentrierten technischen Mischungen oftmals unzureichende Ergebnisse liefern. Dies wird in den in Abb. 4.15 dargestellten Spektren nach Anwendung der jeweiligen Methode deutlich.

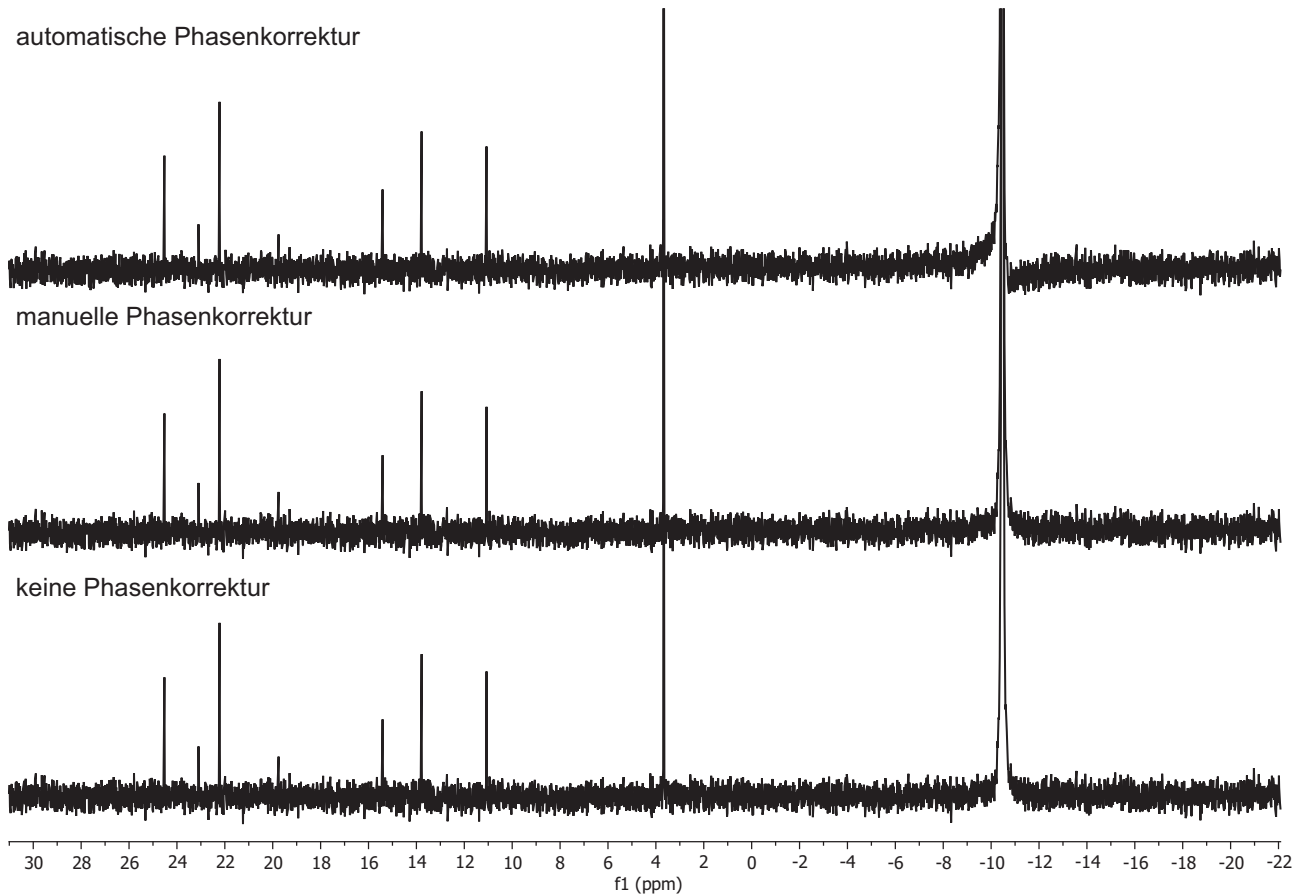


Abbildung 4.15: akkumulierte Spektren des Langzeitexperiments 7 am Gasmisch BAM-G412 in Abhängigkeit der angewandten Phasenkorrekturmethode.

### 4.3.3 Hochdruckexperimente $p \geq 10$ MPa

Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit eines Elements zur Kompression von Gasproben innerhalb des Aufbaus waren die vorangehend diskutierten Anwendungen an primären Referenzgasgemischen auf den Behälterinnendruck von maximal 4,4 MPa beschränkt. Höhere Behälterdrücke von bis zu 20 MPa standen für Messungen der Komponente Methan zur Verfügung, die jedoch aufgrund ihrer hohen Reinheit und der eingeschränkten Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie wenig aussagekräftig sind. Aus diesem Grund wurde für den Test eine improvisierte Gasmischung bestehend aus den Verbindungen Propen und Methan direkt innerhalb des Aufbaus hergestellt und bei einem Druck von 10,6 MPa untersucht. Unmittelbar nach dem Erreichen dieses Drucks traten Probleme mit dem Shim auf, die vermutlich auf die unzureichende Homogenität der Mischung zurückzuführen sind und sich nicht durch Anwendung der

Shimroutinen beseitigen ließen. Zur Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen, insbesondere durch Diffusion, wurde die Mischung über Nacht im System belassen. Am darauffolgenden Tag war die Anwendung der Shimroutinen erfolgreich und es konnten gut aufgelöste Protonen- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhalten werden (Abb. 4.16).

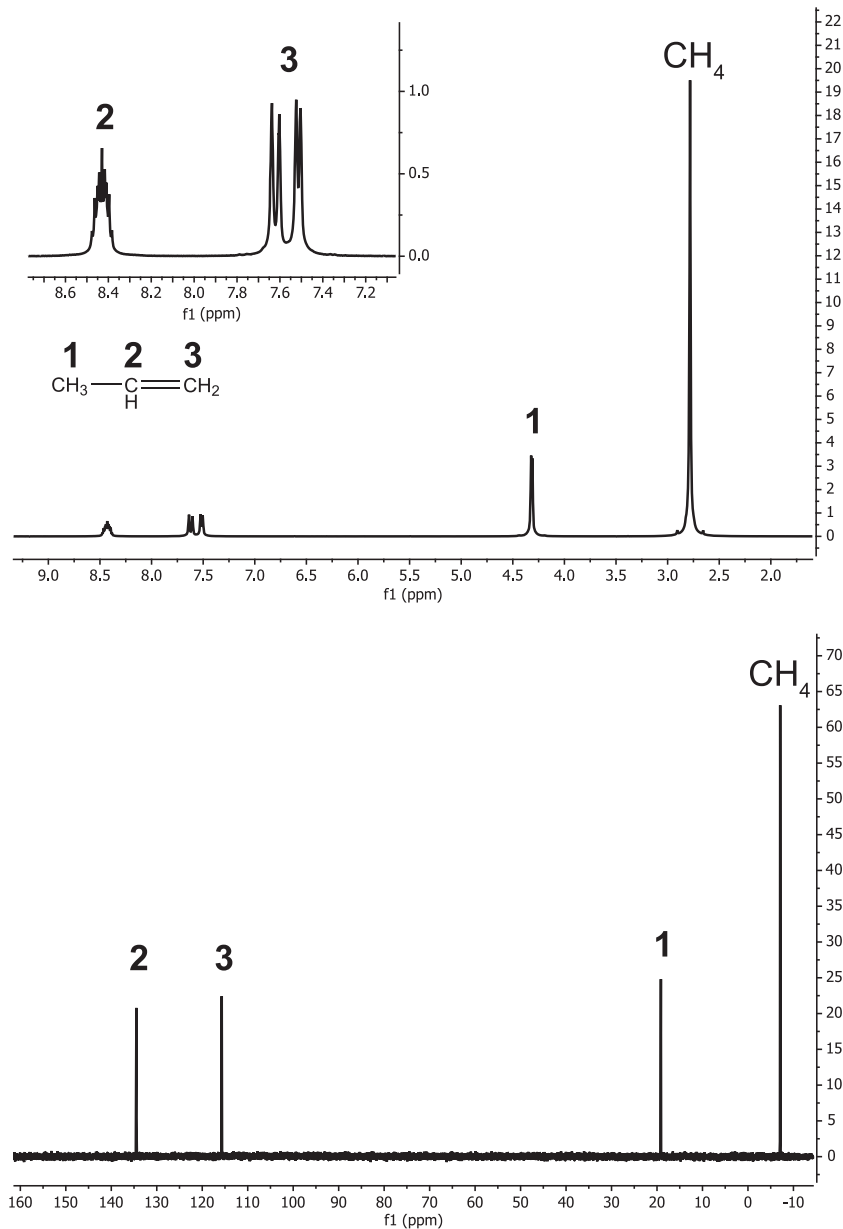


Abbildung 4.16: Protonen- (links, nt=1) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (rechts, nt=8) einer Mischung aus Propen und Methan bei einem Druck von 10,6 MPa mit Signalzuordnung.

Durch die Herstellungsmethode der direkten Vermischung innerhalb des Hochdruck-NMR-Röhrchens standen im Rahmen dieser Untersuchung keine Referenzwerte für die quantitative Zusammensetzung zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde von einer quantitative Auswertung dieser Spektren abgesehen.

## 5 Untersuchung von druckverflüssigten Gasgemischen

Dieses Kapitel behandelt die Anwendung der quantitativen NMR-Spektroskopie an druckverflüssigten Kohlenwasserstoffgemischen, wie sie im Bereich der Metrologie in speziellen Kolbenzylindern Verwendung finden. Zunächst erfolgt die Betrachtung der notwendigen Randbedingungen für die Probenahme aus diesen Behältern. In diesem Rahmen wurde der bestehende Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau angepasst und um eine konzentrisch geführte Rückklauffleitung erweitert. Die Möglichkeit der Zirkulation der Probe wurde mit unterschiedlichen Kohlenwasserstoffgemischen erprobt. Anschließend wurden quantitative Experimente zur Bestimmung der Zusammensetzung anhand eines kommerziell bezogenen Kalibriergemischs, sowie an zwei Rücklaufproben eines internationalen Ringversuchs unter Metrologieinstituten durchgeführt. Dieser lief unter der Bezeichnung „K119“ im Rahmen des „Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology“ (CCQM). Das CCQM hat als ein Komitee des „Bureau International des Poids et Mesures“ (BIPM) die Aufgabe der Entwicklung, Verbesserung und Dokumentation der Äquivalenz nationaler Standards in Form von Referenzmaterialien und -methoden auf internationaler Ebene. An diesen Proben wurde die Wiederholbarkeit, sowie die Reproduzierbarkeit der entwickelten Methode durch eine Reihe von unabhängigen Bestimmungen über die Größe der statistischen Unsicherheit betrachtet.

### 5.1 Problemstellung der Untersuchung verflüssigter Gasgemische

Für die Untersuchung von unter Druck verflüssigten Gasen unter metrologischen Gesichtspunkten ist eine homogene Probenzuführung von hoher Bedeutung. Durch die unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften der Komponenten kann es bei der Entnahme aus dem Probenbehälter zu einer Auftrennung bzw. Anreicherung kommen, welche das Messergebnis verfälschen würde. Aus diesem Grund werden derartigen Gemische häufig in sog. Kolbenzylindern bereitgestellt.

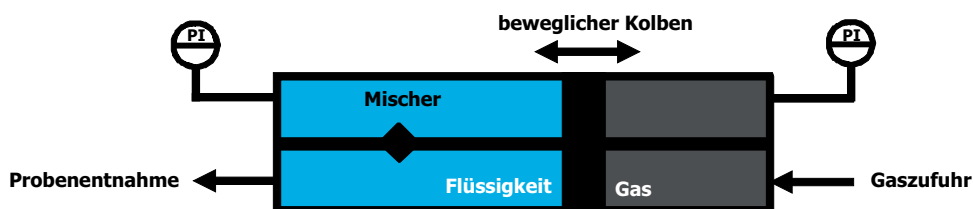


Abbildung 5.1: Prinzip eines Kolbenzylinders

Das in Abb. 5.1 dargestellte Grundprinzip beruht auf dem kontinuierlichen Druckausgleich während der Entnahme durch Einströmen eines Arbeitsgases, meist Stickstoff oder Helium. Realisiert wird dies in Edelstahlzylindern wie sie in Abb. 5.2 gezeigt sind. Durch die Kolben-

bewegung wird die Verdampfung des Gemisches verhindert und die Entnahme einer homogenen, repräsentativen Probe erreicht. Dies muss jedoch auch im zu befüllenden Aufbau für die Messung mit einer analytischen Methode weiterhin sichergestellt werden. Zur Vermeidung von Verunreinigungen werden Versuchsaufbauten vorab evakuiert, sodass eine Verdampfung durch den Druckgradienten innerhalb der Zuführungsleitungen wahrscheinlich ist.

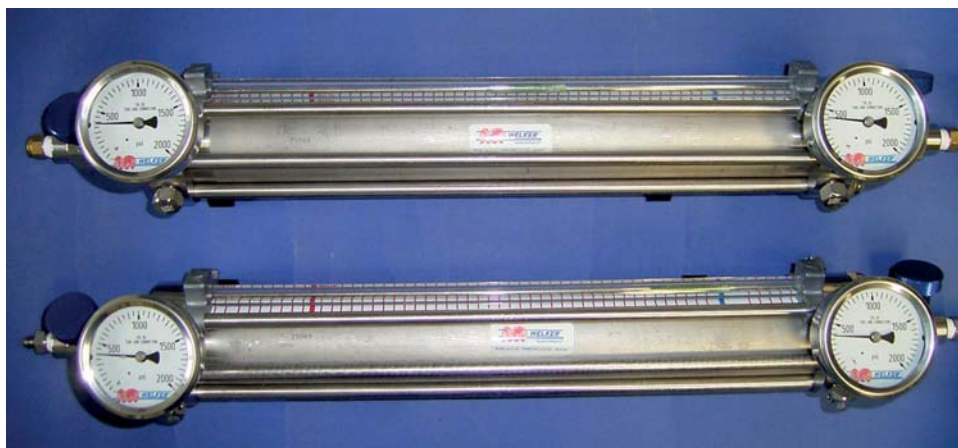


Abbildung 5.2: Zwei Kolbenzylinder der Fa. Welker mit einem Nennvolumen von 500 mL

## 5.2 Methodenentwicklung für die Untersuchung von Flüssiggasen

### 5.2.1 Versuchsaufbau

Zur genaueren Untersuchung wurde ein Versuchsaufbau für die NMR-Spektroskopie konzipiert und aufgebaut. Dieser basiert auf dem bereits in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Hochdruck-NMR-Röhrchen und bietet die Möglichkeit die flüssige Probe unter erhöhtem Druck in das NMR-Spektrometer einzubringen, sowie innerhalb eines Kreislaufs zu zirkulieren. Letzteres soll eventuell auftretende Inhomogenitäten vor der Durchführung der Messung kompensieren. Dazu wurde in die 1/8"-Anschlussleitung eine konzentrisch verlaufende 1/32"-Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm eingelötet.

Der in Abb. 5.3 dargestellte Aufbau ist zur Steuerung des Stoffstroms mit zwei Dreiweventilen V1 und V2 der Fa. Swagelok (Typ SS-41GXHLS1-SC11-049) ausgestattet. Zwei Vakuumsysteme dienen zur Evakuierung, wobei ein Membran-Pumpstand für das Grobvakuum und ein Turbomolekular-Pumpstand für das Hochvakuum eingesetzt wird. Dadurch wird ein Gaseintrag in das Hochvakuumsystem vermieden. Die entsprechende Auswahl erfolgt durch die Bedienung der Kugelventile V3 und V4. Für erste Testzwecke wurde in Ermangelung eines Kolbenzylinder eine Spritzenpumpe der Fa. Cetoni eingesetzt, die ein analoges Verhalten eines Kolbenzylinders nachbildet. Für die Befüllung der Pumpe wurde ein weiteres Kugelventil V5 integriert. Die Zirkulation erfolgt mit Hilfe einer HPLC-Dosierpumpe vom Typ 40P der Fa. Knauer, welche über

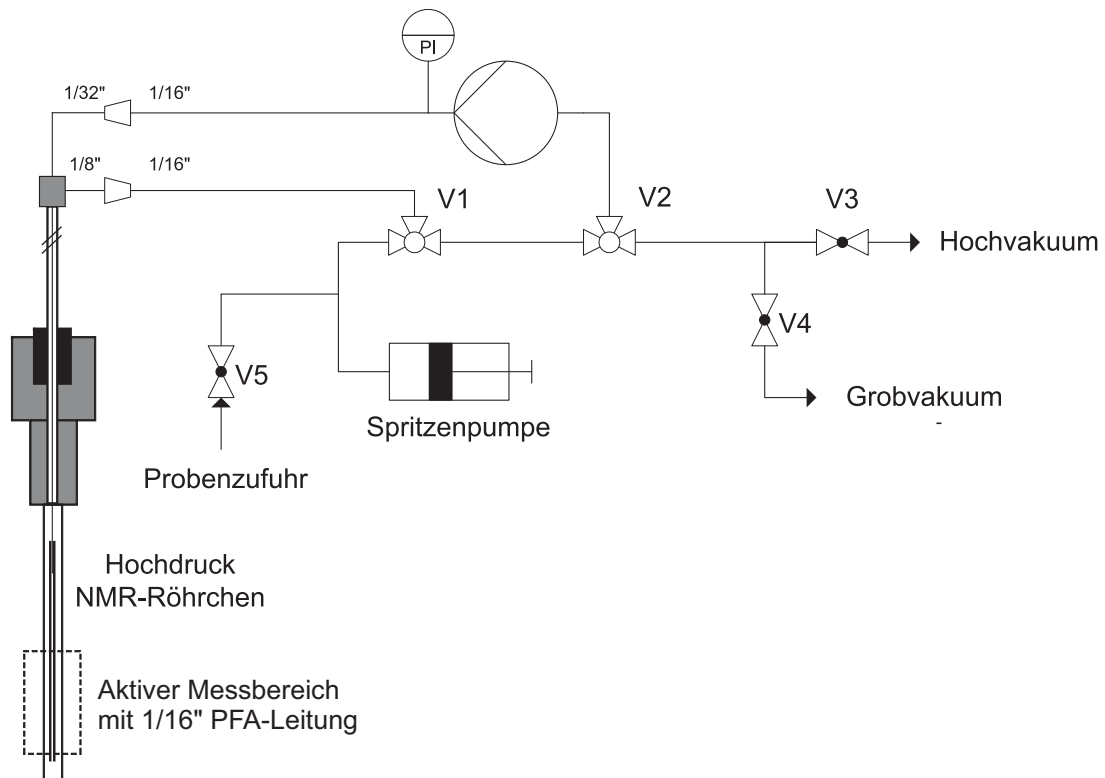


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Zirkulationsaufbaus am NMR-Spektrometer

druckfeste Ein- und Auslassverbindungen aus Edelstahl verfügt. Diese wird durch ein eigens entwickeltes LABVIEW-Programm gesteuert, welches auf dem NMR-Akquisitionsrechner ausgeführt wird. Neben der manuellen Fernsteuerung der Pumpe werden die abgerufenen Werte zu Systemdruck und aktueller Flussrate graphisch visualisiert und mit Zeitstempel in eine Textdatei archiviert. Weiterhin besteht die Möglichkeit automatisierte Zirkulationsabläufe in Form von vorab definierten Sequenzen durchzuführen. Die Einzelschritte dieser Sequenzen werden durch Angabe der Flussrate und des zugehörigen Zeitintervalls in einer Textdatei vorgegeben und beim Start des Programms geladen. Durch die Übergabe von Befehlen an das NMR-Spektrometer und die Definition entsprechender Wartezeiten ist so eine vollautomatisierte Durchführung der Messungen möglich. Die Speicherung der aufgezeichneten Spektren ist dabei, ähnlich der in dieser Arbeit durchgeführten Langzeitexperimente, mit einem Makro in der Akquisitionssoftware VnmrJ realisiert.

## 5.2.2 Ablauf der Experimente

Vor dem Beginn eines Experiments wird das Röhrchen in das NMR-Spektrometer eingebracht und die Anschlussleitungen mit dem Ventilaufbau verbunden. Der gesamte Aufbau wird durch Evakuierung mittels Turbomolekular-Vakuumpumpe für die Befüllung vorbereitet. Nach dem Erreichen eines stabilen Vakuums in der Größenordnung von  $10^{-5}$  mbar wird die Probe durch



langsames Öffnen des Behälterventils in das System eingebracht. Bei der Verwendung von Kolbenzylindern ist zeitgleich auf den Druckausgleich auf der gegenüberliegenden Seite des Kolbens zu achten. Zu diesem Zweck steht eine Druckgasflasche mit Helium als Arbeitsgas bereit. Über den eingesetzten Druckminderer ist ein maximaler Arbeitsdruck von 3 MPa für den Druckausgleich verfügbar. Durch das bereits in Abschnitt 5.2.1 erläuterte LABVIEW-Steuerungsprogramm der HPLC-Pumpe wird der Wert des Drucksensors überwacht und die Einstellung eines konstanten Gleichgewichtsdrucks abgewartet. Anschließend erfolgen die Messvorbereitungen des NMR-Spektrometers, bestehend aus der Anpassung des Schwingkreises (Tuning, Matching), sowie der Homogenisierung des Magnetfelds (Shimming). Das Experiment wird hinsichtlich der geplanten Akquisitionsparameter aufgesetzt und der Dateipfad im Makro für die automatische Datensicherung angepasst. Nach dem Start der Zirkulationssequenz auf der graphischen Benutzeroberfläche des LABVIEW-Programms erfordert der automatisierte Ablauf des Experiments keinen weiteren Eingriff des Benutzers.

Zusätzlich wurden nach erfolgter Zirkulation Wiederholungsmessungen in statischem Zustand durchgeführt. Diese Experimente wurden, analog zu den in dieser Arbeit diskutierten Langzeitexperimenten an Gasgemischen, mit Hilfe eines Makros in der Akquisitionsoftware VnmrJ durchgeführt. Dies ermöglicht eine kontinuierliche Spektrenaufzeichnung mit automatischer Speicherung der Daten unter Angabe eines Zeitstempels.

Nach dem Ende eines Experiments wird die Probe durch das Auslassventil am Drucksensor der HPLC-Pumpe abgelassen und über eine Verbindungsleitung ins Freie geführt. Im Anschluss wird das System mittels Grobvakuumpumpe evakuiert. Aufgrund der geringen Leitungsdurchmesser ist hier je nach Dampfdruck der Bestandteile eine direkte Verbindung zur Messzelle und der Zuführungsleitung vom Probenbehälter vorteilhaft. Nach erfolgreicher Evakuierung ist im Protonenspektrum kein spezifisches NMR-Signal mehr detektierbar. Die Messzelle wird kurzzeitig mit Helium gespült, um eventuelle Rückstände innerhalb der 1/32"-Kapillare zu entfernen und die Verbindungen zum Ventilaufbau wieder hergestellt. Nach Evakuierung mittels der Hochvakuumpumpe ist der Aufbau vorbereitet für den Eintrag der nächsten Probe.

### 5.2.3 Probenmaterial

Für Untersuchungen an einem tatsächlichen Kolbenzylinder wurde von der Fa. Scott (Scott Specialty Gases Netherlands B.V., Breda, Niederlande) ein Kohlenwasserstoffgemisch beschafft. Dieses wurde mit der Vorgabe die Komponenten Propan bis *n*-Heptan zu enthalten speziell hergestellt und in einem Kolbenzylinder des Typs CP2-GM der Fa. Welker bereitgestellt. Die genaue Zusammensetzung gem. dem Herstellungszertifikat kann Tab. 5.1 entnommen werden.

Tabelle 5.1: Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgemischs der Fa. Scott gem. Zertifikat

Komponente	Stoffmengenanteil/%
Propan	19,80 ± 0,40
<i>n</i> -Butan	19,85 ± 0,40
<i>n</i> -Pentan	20,21 ± 0,40
<i>n</i> -Hexan	20,09 ± 0,40
<i>n</i> -Heptan	20,05 ± 0,40

Da auf dem Zertifikat keine Unsicherheitswerte angegeben sind wurde hier auf die für die zugehörige Qualitätsstufe „Certified Master Class (CMC)“ angegebene Katalogunsicherheit von ±2 % relativ zurückgegriffen, was einer absoluten Unsicherheit von 0,4 % entspricht.

Weiterführende Untersuchungen konnten an zwei Zylindern aus dem vom National Physical Laboratory (NPL) organisierten Ringversuch CCQM-K119 durchgeführt werden. Bei den Zylindern mit den Seriennummern #38955 und #38956 handelt es sich um Rückläufer von den teilnehmenden Laboratorien, die durch das NPL erneut analysiert und anschließend an die BAM versendet wurden. Die verfügbare Füllmenge war unterschiedlich, sodass der Zylinder #38955 über etwa 50 % und der Zylinder #38956 über etwa 14 % des Nennvolumens von 500 mL verfügte. Die Proben bestehen aus insgesamt sieben Komponenten, die in der Größenordnung der im Proposal vorgeschlagenen Zusammensetzung in Tab. 5.2 folgen.

Tabelle 5.2: Vorschlag der Probenzusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische des Ringversuchs CCQM-K119 aus Proposal.

Komponente	Stoffmengenanteil/%
Ethan	2
Propan	71
Propen	9
<i>iso</i> -Butan	4
<i>n</i> -Butan	10
1-Buten	3
<i>iso</i> -Pentan	1

#### 5.2.4 Akquisitionsparameter und quantitative Spektrenauswertung

Im Rahmen der Zirkulations- und Wiederholungsbestimmungen am Gemisch der Fa. Scott Specialty Gases wurden eine Reihe von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimenten durchgeführt. Je nach Anwendung erfolgte dazu die Aufzeichnung von 4 bzw. 16 Scans bei einem  $90^\circ$ -Pulswinkel und einer Akquisitionszeit von 2 s. Der Spektralbereich wurde nach ersten Orientierungsmessungen auf den

relevanten Ausschnitt zwischen  $-20$  und  $60$  ppm eingeschränkt, worin alle auftretenden Signale enthalten sind. Gleichzeitig wird ein ausreichender Abstand zu beiden Seiten des Spektrums gewahrt, sodass Randeffekte auf Basis der Anregungsfunktion ausgeschlossen werden. Für die Protonenentkopplung erfolgte die Einstrahlung nur während der Akquisitionszeit, sodass hier die Ausbildung eines heteronuklearen Kern-Overhauser Effekts (NOE) vermieden wird. Auf Basis von vorherigen Bestimmungen der  $T_1$ -Relaxationszeiten wurde der Relaxationsintervall  $d1$  oberhalb des Mindestwerts des Fünffachen der längsten  $T_1$ -Zeit festgelegt, typischerweise auf  $110$  s. Bei der Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchsproben erfolgte nach der Befüllung die Zirkulation für einen Zeitraum von etwa einer Stunde bei einer eingestellten Flussrate von  $5$  mL/min. Darauf folgend wurden wiederholt  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren mit je  $64$  Scans und einer Akquisitionszeit von  $2$  s, sowie einem Relaxationsintervall von  $130$  s aufgezeichnet. Der betrachtete Spektralbereich wurde in diesem Fall auf den relevanten Teil zwischen  $-24$  und  $170$  ppm beschränkt. Alle Experimente wurden bei einer konstanten Temperatur der internen Temperatureinheit (VT-Luftstrom) des NMR-Spektrometers von  $29$ – $30$  °C durchgeführt.

Die quantitative Auswertung der aufgezeichneten Spektren erfolgte sowohl mittels numerischer Integration über ein festes Vielfaches der individuellen Linienbreite, als auch durch Bandenanpassung mit Lorentz-Gauß-Funktionen. Sofern nicht anderweitig gekennzeichnet wurden alle Spektrensätze einer manuellen Phasenkorrektur, sowie einer automatischen Basislinienkorrektur mit einem Polynomansatz dritten Grades unterzogen. Evtl. auftretende Drifts wurden vor der Bestimmung der Signalfläche durch eine geeignete Anpassung kompensiert. Durch die Linienbreiten und Signalabstände im Spektrum konnten die Integrationsbereiche auf das  $8$ - bis  $16$ -fache der Linienbreite ausgeweitet werden, welche deutlich unter der allgemeinen Empfehlung von  $64$ -facher Linienbreite in der qNMR-Spektroskopie liegen. Zur Vereinfachung der Auswertung der Datensätze wurde die Linienbreite des letzten Spektrums zur Festlegung der Integrationsbereiche verwendet. Dies erfolgt unter der Annahme, dass sich eine Verbreiterung der Signale auf Basis von evtl. auftretenden Veränderungen des Shims innerhalb dieses Spektrums maximal auswirken. Die Bestimmung der Stoffmengenanteile der Komponenten wurde auf Basis einer  $100\%$ -Methode unter Auswahl geeigneter möglichst freistehender Signale im Spektrum durchgeführt.

## 5.3 Ergebnisse an Proben von Flüssiggasgemischen

### 5.3.1 PureShift-Experimente

Im Rahmen der bereits diskutierten Gasphasenexperimente konnte im Protonenspektrum eine Überlappung strukturell ähnlicher Komponenten beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde hier auf die unempfindlichere  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen. Eine Möglichkeit der Verwendung von Protonenspektren würde einen erheblichen Empfindlichkeitsgewinn bedeuten,

der mit einer Reduzierung der erforderlichen Messzeit einhergeht. Diesbezüglich wurden Experimente mit der NMR-Pulsfolge „PureShift 1D“ (PS1D) getestet, die im Idealfall eine von der homonuklearen Kopplung getrennte Betrachtung der chemischen Verschiebung ermöglicht. Die erhaltenen Spektren enthalten, ähnlich die eines entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -Spektrums, ausschließlich Singulett-Signale ohne Feinaufspaltung.

Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf einer Kombination von Feldgradienten und selektiven  $180^\circ$ -Pulsen. Dadurch kommt es zu einer selektiven Anregung bestimmter Teilbereiche des aktiven Messvolumens im Spektrometer, was auch als „slice-selective decoupling“ bezeichnet wird. Ein nachfolgend eingesetzter nichtselektiver  $180^\circ$ -Puls hat auf das im jeweiligen Teilbereich in Resonanz befindliche Signal keinen Einfluss, während alle verbleibenden Signale invertiert werden. Bei korrekter Anwendung wird eine Refokussierung der  $J$ -Kopplung und somit eine Eliminierung der Multiplettaufspaltung erreicht.

Zur Begrenzung der Messzeit wurden diese Testexperimente anhand von flüssigen Proben durchgeführt, sodass hier zunächst beispielhaft eine Probe des *iso*-Pentans aus dem Bereich der Reinheitsuntersuchungen von Flüssigkomponenten zum Einsatz kam. Zum Vergleich wurden neben den PureShift 1D Experimenten auch reguläre Protonenspektren mit der gleichen Anzahl Scans aufgezeichnet. Die Anregung von Teilbereichen führt hier zu einer drastisch geringeren Empfindlichkeit des PS1D-Experiments. Der Intensitätsunterschied wurde aus Gründen der visuellen Vergleichbarkeit in Abb. 5.4 durch die Multiplikation des PS1D-Spektrums bereits mit einem Faktor 5 kompensiert.

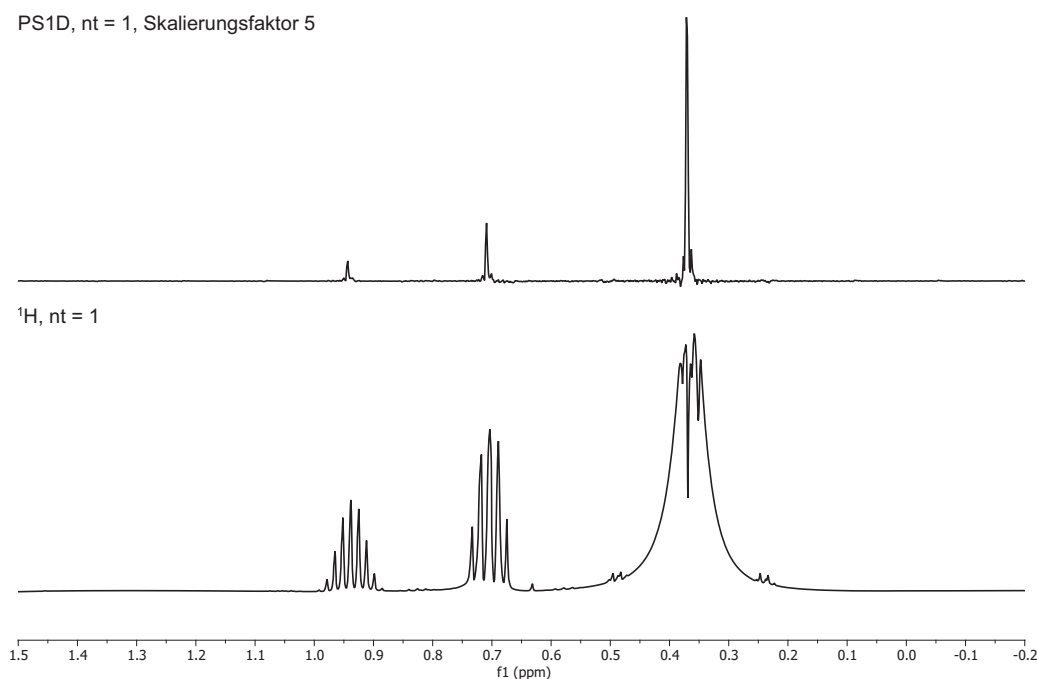


Abbildung 5.4: Vergleich zwischen einem regulären Protonenspektrum (unten) und einem PureShift 1D-Spektrum (oben) anhand der Verbindung *iso*-Pentan.

Es zeigt sich eine effektive Wirkung auf die im Protonenspektrum auftretende Feinauspaltung der Signale. Resultierend wird ein Spektrum erhalten, welches ausschließlich aus Singulett-Signalen besteht. Basierend auf der in der Varian-Akquisitionsoftware implementierten Pulsfolge konnten jedoch keine quantitativen Bedingungen sichergestellt werden, sodass die Signalflächenverhältnisse hier nicht nutzbar sind. In der Literatur wird von Pulsfolgen der PureShift-Methodik berichtet, die eine quantitative Auswertbarkeit ermöglichen.<sup>[60,61]</sup>

Nach diesen Testmessungen an einer flüssigen Komponente wurde die Anwendbarkeit auf ein druckverflüssigtes Brenngasgemisch auf Propan-Butan-Basis erprobt. Abb. 5.5 zeigt hier analog zur Betrachtung des *iso*-Pentans die Ergebnisse des PS1D-Experiments im Vergleich mit einem regulären Protonenspektrum. Zum Ausgleich des beobachteten Intensitätsunterschieds wurde das PureShift-Spektrum mit 4 Scans aufgezeichnet.

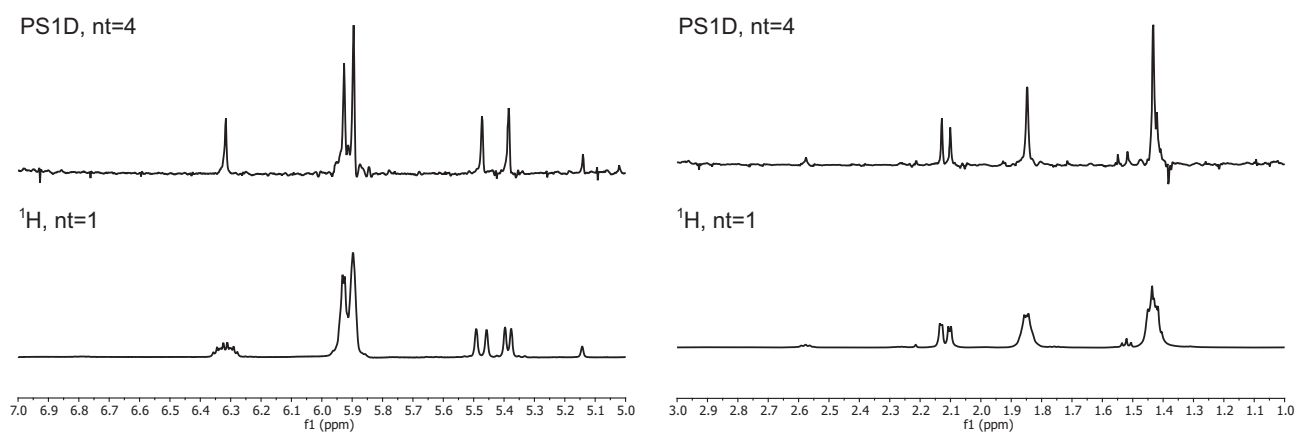


Abbildung 5.5: Vergleich zwischen einem Protonenspektrum (unten) und einem PureShift 1D-Spektrum (oben) anhand eines Flüssiggasgemisch auf Propan-Butan-Basis (Spektrum in zwei Bereiche geteilt).

Wie im Fall des *iso*-Pentans wird auch hier eine effektive Entkopplung der im Spektrum auftretenden Signale beobachtet. Am Signal bei 5,90 ppm zeigt sich jedoch auch, dass auch ein Wegfall des Einflusses der *J*-Kopplung nicht zwangsläufig zu einer vollständigen Trennung aller Signale führt. Benachbarte Signale mit geringen Unterschieden in der chemischen Verschiebung zeigen in Abhängigkeit der erreichbaren Auflösung eine teilweise Überlappung.

### 5.3.2 Überprüfung des Zirkulationsaufbaus

Der im Abschnitt 5.1 erläuterte Aufbau zur Zirkulation von druckverflüssigten Kohlenwasserstoffmischungen wurde zunächst unter Verwendung eines handelsüblichen Brenngasgemisches getestet, wie es in Campinggasbrennern verwendet wird. Dieses Gemisch aus Propan und Butan-Isomeren wurde innerhalb der Spritzenkolbenpumpe des Aufbaus mit *n*-Hexan vermischt. Durch die Einführung dieser vergleichsweise schwersiedenden Komponente sollte das

Verhalten während des Probenahmevorgangs in den evakuierten Zirkulationsaufbau untersucht werden, um eine Aussage zu eventuell auftretenden Entmischungseffekten zu erhalten. Dazu wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nach bestimmten Intervallen der Zirkulationszeit aufgezeichnet und miteinander verglichen (Abb. 5.6).

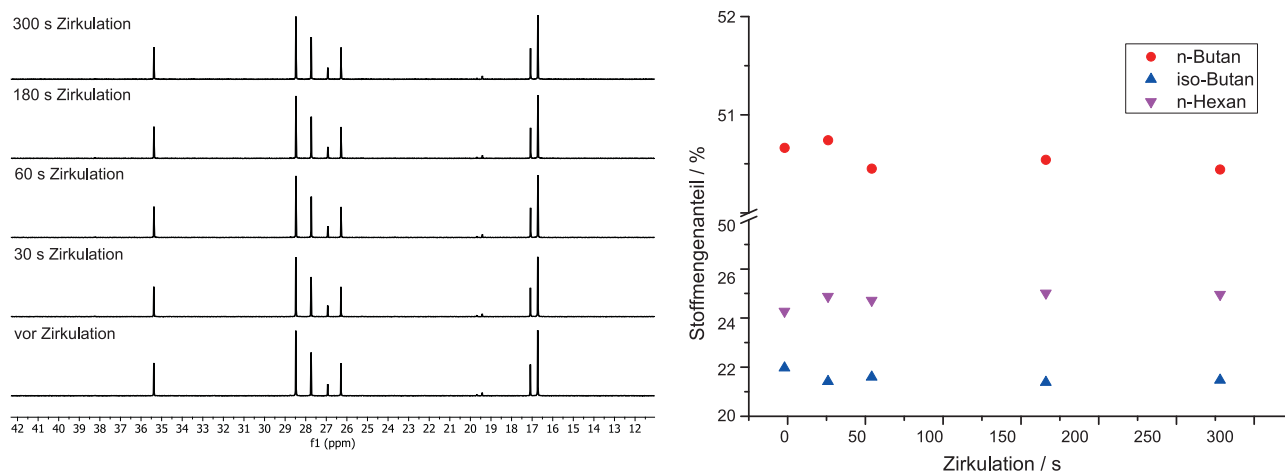


Abbildung 5.6:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $nt=4$ ) eines Gemischs aus LPG und *n*-Hexan (links), sowie zugehörige Stoffmengenanteile der Hauptkomponenten *n*-Butan, *iso*-Butan und *n*-Hexan (rechts) über den Verlauf der Zirkulationszeit.

In Abb. 5.6 links ist keine wesentliche Veränderung der Spektren in Abhängigkeit der Zirkulationszeit festzustellen. Die Betrachtung der aus den Spektren erhaltenen Stoffmengenanteilen in Abb. 5.6 rechts zeigt einen geringen Einfluss der ersten Zirkulationsstufe nach 30 s, der sich besonders anhand der Komponenten *iso*-Butan und *n*-Hexan äußert. Offensichtlich ist der vermutete Effekt einer Separation in Abhängigkeit der Siedepunkte hier zwar nachweisbar, jedoch nicht stark ausgeprägt. Dies wird auf eine unzureichende Homogenität der in der Spritzenpumpe hergestellten Mischung zurückgeführt und in späteren Versuchen unter Verwendung von echten Kolbenzylindern weiter untersucht.

Anhand eines weiteren Brenngasgemisches auf Basis von Propen und Butan-Isomeren, sog. MAPP-Gas, wurde das Verhalten der Signalfäche des Alkylsignals mit Änderungen der Flussrate während der Zirkulation betrachtet. Dazu erfolgte die Veränderung der Flussrate zwischen den Grenzwerten der HPLC-Dosierpumpe von 1 bis 10 mL/min, sowohl in ansteigender, als auch in abfallender Richtung. Für die Einstellung eines Gleichgewichtszustands wurde bei der ersten Bestimmung 2 min, in zwei folgenden Bestimmungen 5 min Wartezeit angesetzt (Abb. 5.7).

Der beobachtete Verlauf in Abb. 5.7 ist in allen Versuchen ähnlich, jedoch ist eine auffällige Abweichung zu höherer Signalfäche bei den Flussraten 7 und 8 mL/min erkennbar. Möglicherweise herrschen unter diesen Einstellungen besondere Fließbedingungen innerhalb der NMR-Messzelle, die eine Verlängerung der Verweilzeit im aktiven Volumens hervorrufen. Dies ist beispielsweise

bei der Ausbildung von Turbulenzen oder Wirbeln der Fall, wie sie in nicht-strömungsoptimierten Systemen wie dieser Messzelle leicht auftreten können. Weiterhin wird der Anfangswert der Bestimmung bei umgekehrter Variation nicht mehr erreicht. Hier ist möglicherweise eine hohe Trägheit durch den geringen Innendurchmesser der 1/32"-Leitung verantwortlich, sodass die Wartezeit vor der Messung von 5 min möglicherweise nicht ausreichend ist.

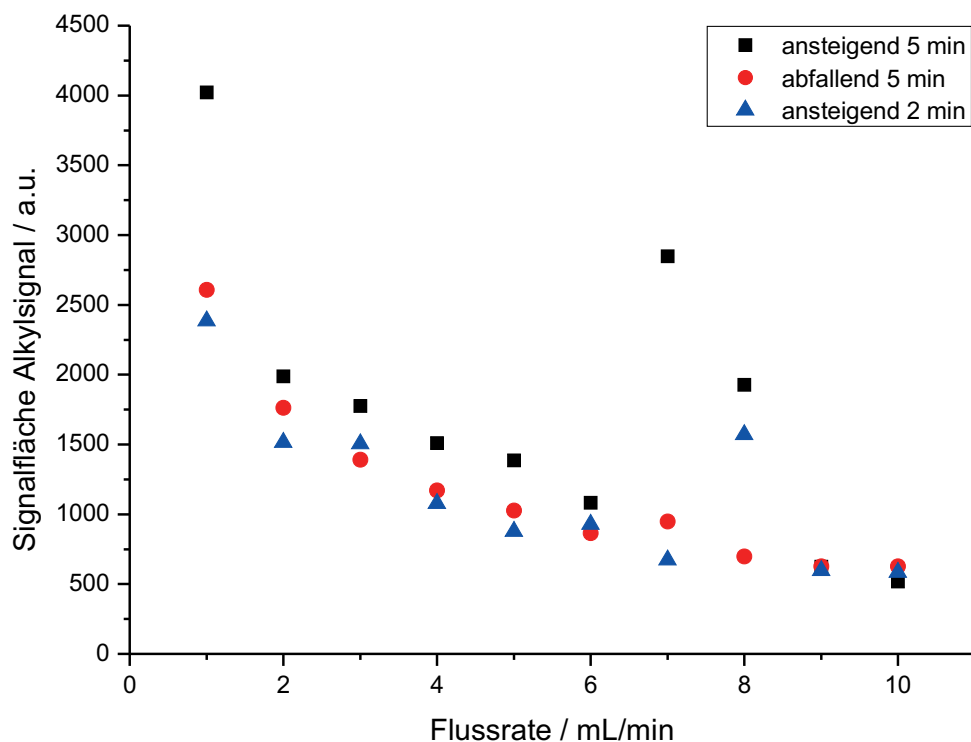


Abbildung 5.7: Signalfäche des Alkylsignals in Abhängigkeit der Flussrate während der Zirkulation.

### 5.3.3 Untersuchung eines Referenzgemisches im Kolbenzylinder

Nach den zuvor diskutierten Vorversuchen mit Brenngasgemischen wurden anhand des Kohlenwasserstoffgemisches der Fa. Scott Specialty Gases erstmalig Untersuchungen unter Verwendung einer Probe aus einem Kolbenzylinder durchgeführt. Aufgrund des hohen Fülldrucks des Zylinders von 4,4 MPa konnte zunächst kein Druckausgleich während der Entnahme durchgeführt werden, sodass die Kolbenbewegung durch das bestehende Druckpolster realisiert wird. Der damit einhergehende Druckabfall ist hier unproblematisch, da der erwartete Dampfdruck des Gemischs erheblich unterhalb des Fülldrucks liegt. Erst ab einem Druckniveau von 3 MPa ist der Druckausgleich durch das zur Verfügung stehende Helium als Arbeitsgas möglich.

Nach der ersten Befüllung und Stabilisierung des Drucks im System wurden zunächst orientierende  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgezeichnet und die darin auftretenden Signale den enthaltenen Komponenten der Mischung zugeordnet (Abb. 5.8).



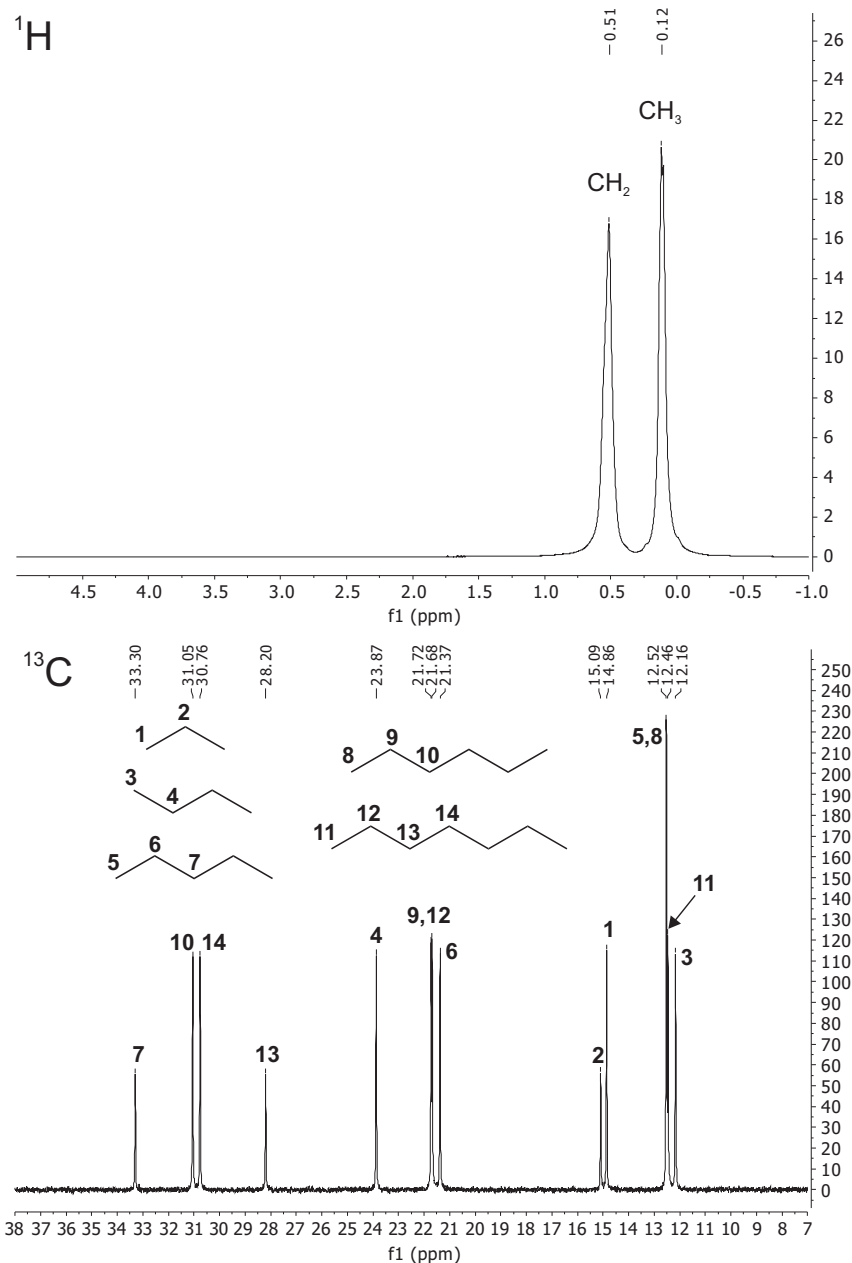


Abbildung 5.8:  $^1\text{H}$ -(oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) des Kohlenwasserstoffgemischs im Kolbenzylinder mit Zuordnung der Signale.

Aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit der linearen Alkane innerhalb der Mischung werden im Protonenspektrum lediglich zwei Signale beobachtet, die aus einer Überlappung der Signale der  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppen aller enthaltenen Komponenten bestehen. Diese zeigen gemäß der erwarteten Zusammensetzung ein Integralverhältnis von 1:1. Eine Unterscheidung ist anhand dieser Daten nicht möglich, sodass wie in vorherigen Applikationen auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zurückgegriffen wird. Hier werden getrennte Signale für die einzelnen Bestandteile der Mischung erhalten. Teilweise treten jedoch auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Überlappungen und eng benachbarte Signale auf, was für die homologe Reihe der  $n$ -Alkane naheliegend ist.

In Vorbereitung auf die quantitativen Experimente wurden die Spin-Gitter-Relaxationszeiten  $T_1$  der  $^{13}\text{C}$ -Kerne mittels eines Inversion-Recovery-Experiments bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.3 zusammengefasst. Der zur Sicherstellung quantitativer Akquisitionsbedingungen notwendige Relaxationsintervall  $d1$  wird auf Basis des Fünf- bis Siebenfachen der längsten bestimmten  $T_1$ -Relaxationszeit ermittelt. Entsprechend der Werte in Tab. 5.3 ergibt sich somit ein Mindestwert von etwa 95 s. Im Rahmen der Zirkulations- und Wiederholungsexperimente wurde ein Relaxationsintervall im Bereich zwischen 110 und 150 s festgelegt.

Tabelle 5.3: Ergebnisse der Bestimmung der  $T_1$ -Relaxationszeiten aus einem Inversion-Recovery-Experiment

$\delta/\text{ppm}$	Komponente	$T_1/\text{s}$
33,94	<i>n</i> -Pentan	17,14
31,69	<i>n</i> -Heptan	11,63
31,40	<i>n</i> -Hexan	13,67
28,84	<i>n</i> -Heptan	10,61
24,51	<i>n</i> -Butan	18,32
22,36	<i>n</i> -Hexan	12,71
22,32	<i>n</i> -Heptan	14,06
22,01	<i>n</i> -Pentan	16,70
15,72	Propan	18,97
15,49	Propan	17,32
13,15	<i>n</i> -Pentan+ <i>n</i> -Hexan	11,47
13,09	<i>n</i> -Heptan	14,08
12,79	<i>n</i> -Butan	16,07

Ähnlich wie in den Vorversuchen im vorherigen Abschnitt wurden auch hier Zirkulationsexperimente durchgeführt um Verdampfungseffekte bei der Probenentnahme in das evakuierte Leitungssystem zu untersuchen. Dies erfolgte mit Hilfe der in LABVIEW entwickelten Steuerungsumgebung der HPLC-Pumpe, die es ermöglicht automatisierte Zirkulationssequenzen mit einer zuvor festgelegten Anzahl an Schritten und Flussraten auszuführen. In Kombination mit der Übertragung von Steuerbefehlen an die Akquisitionsoftware des NMR-Spektrometers konnte so die Messzeit am Instrument ideal ausgenutzt werden und längere Messreihen über Nacht oder mehrere Tage durchgeführt werden. Abb. 5.9 zeigt die aus der 100%-Methode anhand ausgewählter Signale ermittelten Stoffmengenanteile der enthaltenen Komponenten nach Befüllung, sowie auf unterschiedlichen Zirkulationszeitstufen zwischen 600 und 5400 s. Die Umwälzung erfolgte dabei mit einer eingestellten Flussrate von 5 mL/min. Zwischen der Zirkulation und der Messung wurde zur Einstellung eines Gleichgewichtszustands eine Wartezeit von 15 min eingerichtet und auf jeder Zeitstufe je drei Wiederholungsmessungen durchgeführt.

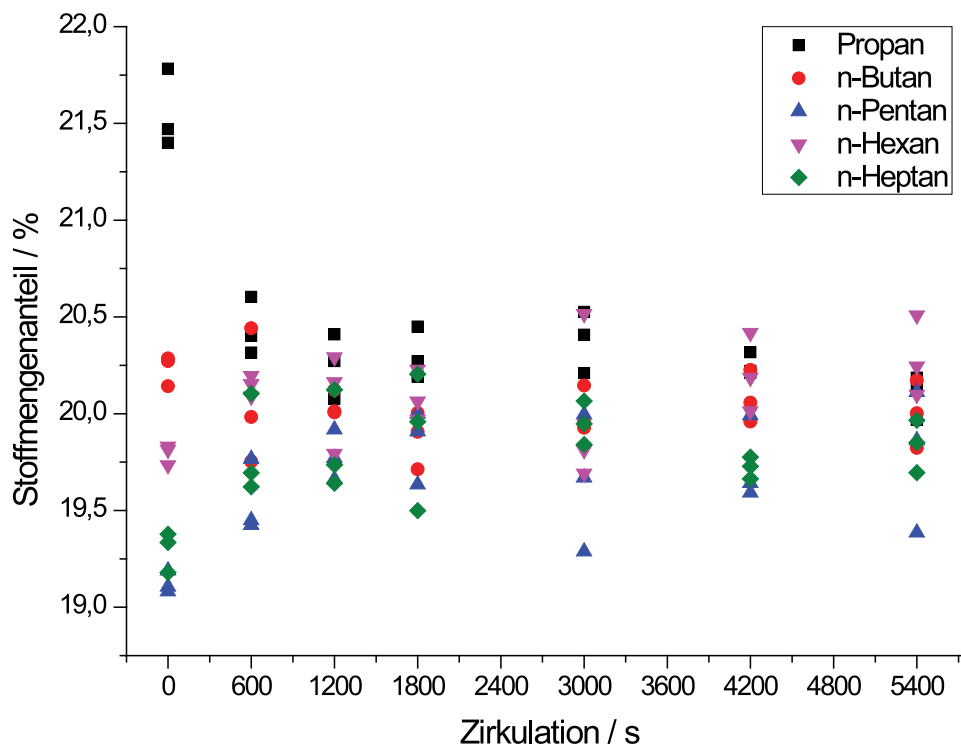


Abbildung 5.9: Stoffmengenanteile der Mischungskomponenten aus der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie über den Verlauf einer Zirkulationssequenz zwischen 0 und 5400 s Zirkulationszeit.

Es wird ein deutlicher Einfluss der Zirkulation auf die bestimmten Stoffmengenanteile der Komponenten beobachtet. Bereits nach 600 s Zirkulation ist eine ausreichende Homogenisierung der Probe im Messvolumen erreicht. Unmittelbar nach der Befüllung kann eine Überbestimmung der leichtsiedenden Komponente Propan beobachtet werden, während die schwerersiedenden Bestandteile *n*-Pentan, *n*-Hexan und *n*-Heptan entsprechend der 100 %-Methode unterbestimmt werden. Nach Anwendung der Zirkulation ist eine signifikante Angleichung erkennbar, die im weiteren Verlauf bezogen auf die beobachtete Streuung stabil ist. Dies konnte in mehreren Bestimmungen in unterschiedlicher Ausprägung reproduziert werden und bestätigt die Hypothese von Verdampfungseffekten bei der Befüllung des evakuierten Versuchsaufbaus, sowie die Möglichkeit der Kompensation durch Zirkulation der Mischung innerhalb des Systems.

Im Anschluss an die Zirkulation wurden eine Reihe von Spektren an der statischen Mischung aufgezeichnet. Diese dienen der Untersuchung der Wiederholbarkeit der NMR-Bestimmungen in Verbindung mit einer Unsicherheitsbetrachtung. Zusätzlich wurden anhand eines Datensatzes aus 98  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die beiden Auswertungsmethoden der numerischen Integration über der achtfachen Linienbreite, sowie der Bandenanpassung verglichen. Dies ist aus Gründen der Übersichtlichkeit exemplarisch anhand des Stoffmengenanteils der Komponente *n*-Butan in Abb. 5.10 dargestellt.

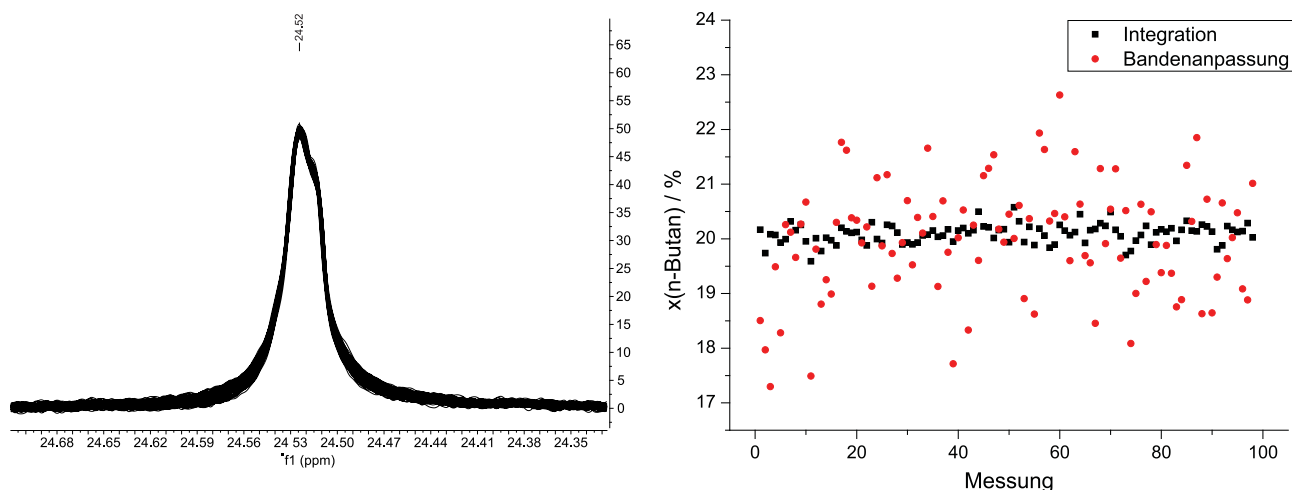


Abbildung 5.10: Signalform eines Signals des  $n$ -Butans (links), sowie Vergleich der quantitativen Auswertung durch numerische Integration über die achtfache Linienbreite und Bandenanpassung an einem aus 98  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestehenden Datensatz (rechts).

Hier zeigt sich in der Auswertung der Bandenanpassung eine erheblich größere Streuung der Ergebnisse verglichen zur numerischen Integration. Die Ursache liegt in Shimeinflüssen begründet, die teils asymmetrische Signalformen bewirken (vergl. Abb. 5.10 links) und somit zu Abweichungen im Rahmen der Anpassung mit Lorentz-Gauß-förmigen Funktionsprofilen führen. Eine Optimierung der Bandenanpassung kann durch eine individuell an die Signalform angepasste Anzahl an Fitfunktionen erreicht werden. Dieser manuelle Eingriff ist jedoch insbesondere bei großen Datensätzen extrem zeitintensiv und wird deshalb hier nicht weiterverfolgt.

Eine einfachere Möglichkeit die Ergebnisse zu optimieren stellt eine Erhöhung der exponentiellen Apodisierung dar. Durch die damit einhergehende Bandenverbreiterung können auftretende Asymmetrieeffekte zum Teil kompensiert werden. Dies wurde anhand des gleichen Datensatzes unter Variation der exponentiellen Apodisierung zwischen den Werten 0,5 Hz (Standard für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in der Software MESTRENOVA), 1,0 Hz und 1,5 Hz untersucht. Zusätzlich wurde ein im Fachbereich entwickeltes MATLAB-Skript am bereits verwendeten Datensatz aus 98 Wiederholungsmessungen angewendet. Die zeitaufwändige manuelle Phasenkorrektur ist hier durch einen automatischen Algorithmus auf Basis der Minimum-Entropy-Methode<sup>[62]</sup> ersetzt. In iterativer Kombination mit einer polynomischen Basislinienkorrektur dritten Grades und einer Möglichkeit der Apodisierung, sowie Kompensation von Signaldrifts erfolgt die komplette Spektrenvorbehandlung vollständig automatisiert.

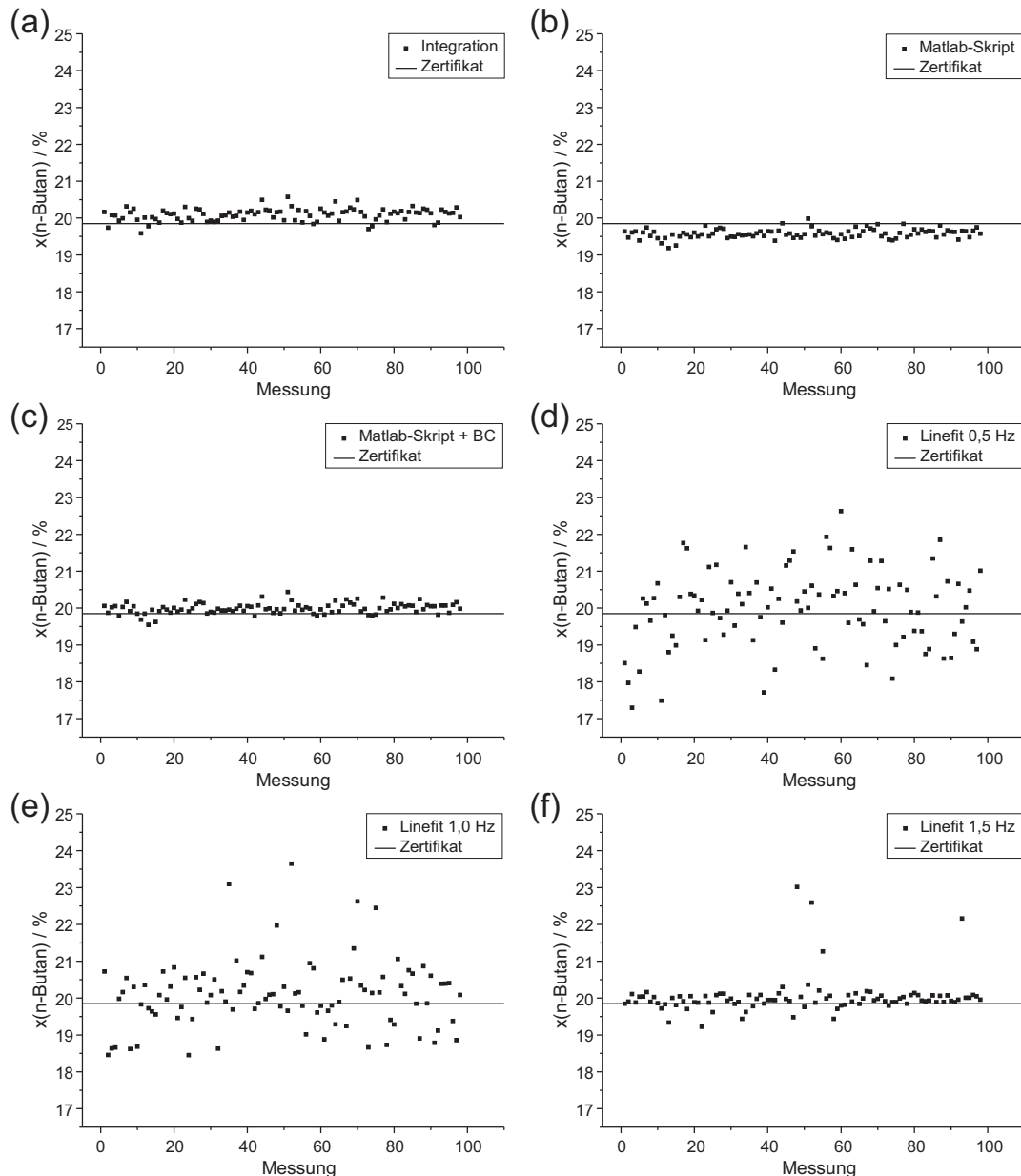


Abbildung 5.11: Betrachtung der Streuung unterschiedlicher Auswertungsmethoden im Vergleich mit zertifiziertem Wert. (a) manuelle numerische Integration (8x Linienbreite), (b) automatisiertes Matlab-Skript, (c) automatisiertes Matlab-Skript mit anschließender Basislinienkorrektur, (d) Bandenanpassung nach 0,5 Hz Apodisierung, (e) Bandenanpassung nach 1,0 Hz Apodisierung, (f) Bandenanpassung nach 1,5 Hz Apodisierung.

Abb. 5.11 zeigt die Ergebnisse der jeweiligen Bandenanpassung im direkten Vergleich zu den Werten aus der numerischen Integration über das Achtfache der Linienbreite und der automatisierten MATLAB-Auswertungsalgorithmen. Die erwartete Optimierung der Ergebnisse der Bandenanpassung in Folge der Linienverbreiterung ist deutlich zu erkennen. Dennoch zeigt sich selbst bei einer Apodisierung mit 1,5 Hz eine im Vergleich zur numerischen Integration höhere Streuung, sowie zusätzlich das Auftreten vereinzelter Ausreißer.

Im Vergleich zur manuellen Vorbehandlung und Auswertung mittels numerischer Integration, sowie Bandenanpassung (auch als Linefit bezeichnet, hier stellvertretend der Fall mit einer Apodisierung von 1,5 Hz) zeigt sich in den Ergebnissen der automatischen skriptbasierten Auswertung eine systematische Abweichung, die auch bereits in Abb. 5.11 deutlich erkennbar ist. Diese konnte auf einen Einfluss der Basislinie zurückgeführt werden.

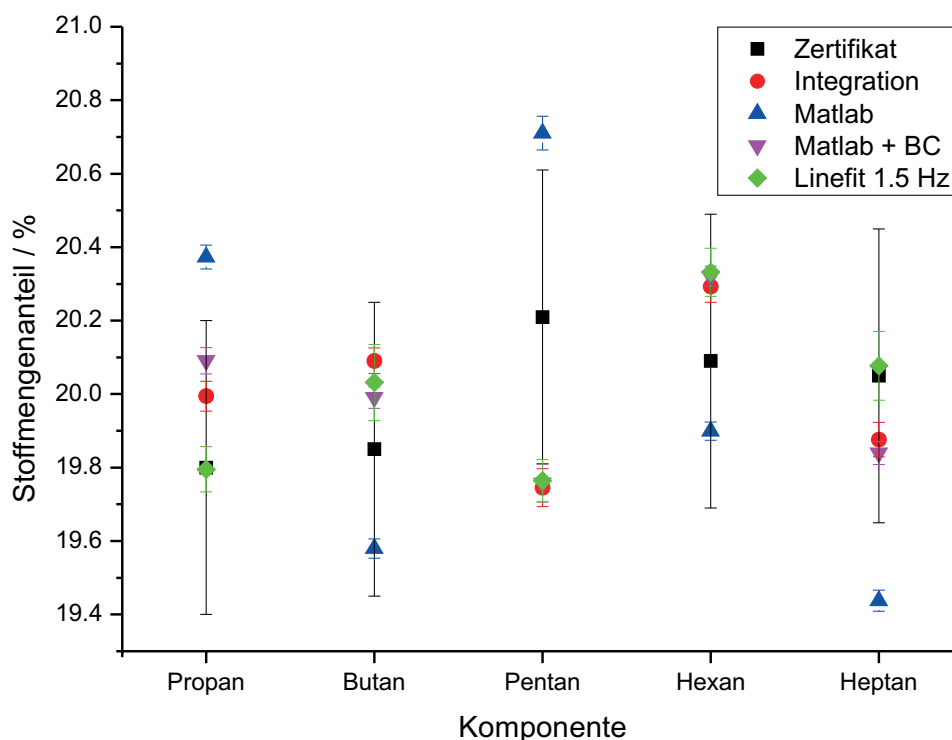


Abbildung 5.12: Vergleich zwischen Stoffmengenanteilen aus der NMR-spektroskopischen Bestimmung und Werten des Zertifikats der Fa. Scott.

In diesem Fall wurden zur direkten Vergleichbarkeit die Integrationsgrenzen aus der manuellen Auswertung unverändert übernommen. Zur graphischen Darstellung der Wiederholbarkeit der unterschiedlichen Auswertungsmethoden ist in Abb. 5.12 der Vergleich mit den zertifizierten Werten der Fa. Scott Specialty Gases dargestellt. Bei den Unsicherheitsangaben der Auswertungsmethoden handelt es sich um die mit dem Faktor  $k=2$  erweiterte Standardunsicherheit auf Basis der wiederholten Bestimmung.

Die mit „Matlab+BC“ gekennzeichneten Datenpunkte wurden im Anschluss an die Auswertung in MATLAB als Spektren exportiert und in MESTRENOVA einer erneuten Basislinienkorrektur, sowie der numerischen Integration unterzogen. Diese zeigen im Vergleich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den anderen Auswertungsmethoden, sowie mit den zertifizierten Werten. Die Ergebnisse der NMR-Bestimmung liegen mit Ausnahme der Komponente *n*-Pentan alle innerhalb des Unsicherheitsbereichs der zertifizierten Werte. Innerhalb der Spektren konnte jedoch für diese Unterbestimmung dieser einzelnen Komponente bezogen auf den zertifizierten Wert keine signifikante Ursache gefunden werden.

In diesen Betrachtungen zeigen sich deutlich höhere Standardabweichungen innerhalb des Datensatzes, als bei Messungen im Rahmen der in Abschnitt 3.3 diskutierten Reinheitsuntersuchungen an Flüssigkomponenten erhalten wurden. Zur weiteren Untersuchung dieser Beobachtung wurde der durch das LABVIEW-Programm aufgezeichnete Druckverlauf über den Zeitraum des Experiments betrachtet und beispielhaft mit dem ermittelten Stoffmengenanteil der Komponente Propan korreliert (Abb. 5.13).

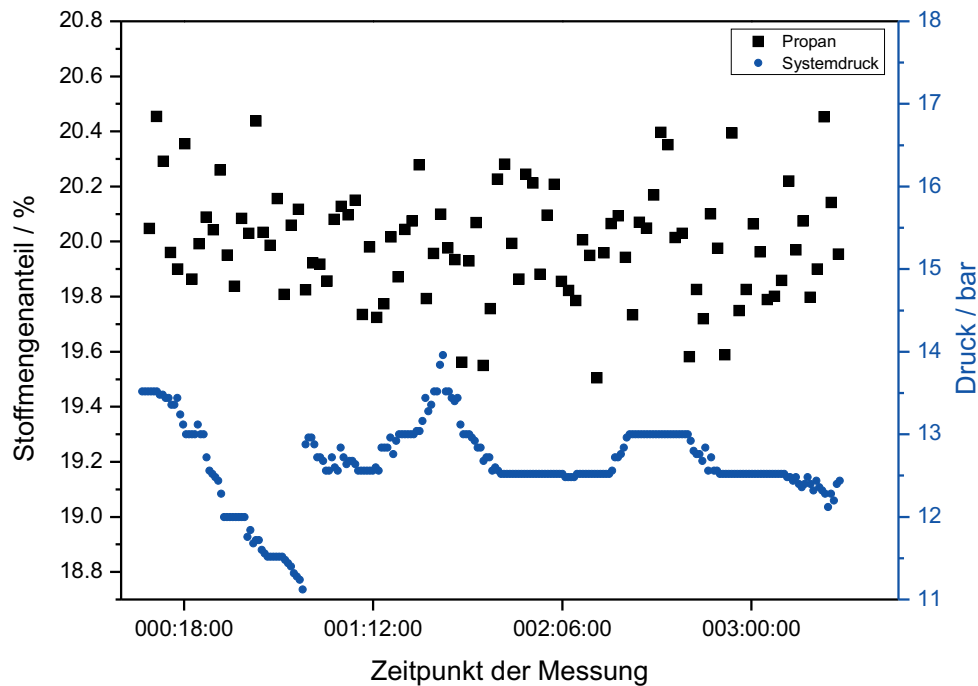


Abbildung 5.13: Einfluss von Druckänderungen über die Laufzeit des Experiments vom 10.06.2016 auf den erhaltenen Stoffmengenanteil der Komponente Propan.

Durch die vollständige Befüllung des Systems mit näherungsweise inkompressiblem Fluid oberhalb des Dampfdrucks des Gemisches ist der erwartete Einfluss des Drucks auf die Ergebnisse der Messung gering. In Übereinstimmung zeigt Abb. 5.13 keine signifikanten Effekte in Folge auftretender Druckveränderungen über die Laufzeit des Experiments. Vielmehr wird eine zufällige Streuung des Stoffmengenanteils um den Mittelwert beobachtet. Die auftretenden Druckänderungen über die Zeit konnten hingegen durch Vergleich mit Aufzeichnungen der Raumtemperatur aus Daten der raumluftechnischen Anlagen aufgeklärt werden (Abb. 5.14). Somit kann auch ein Einfluss der sich verändernden Raumtemperatur auf die NMR-spektroskopische Bestimmung der Stoffmengenanteile ausgeschlossen werden.



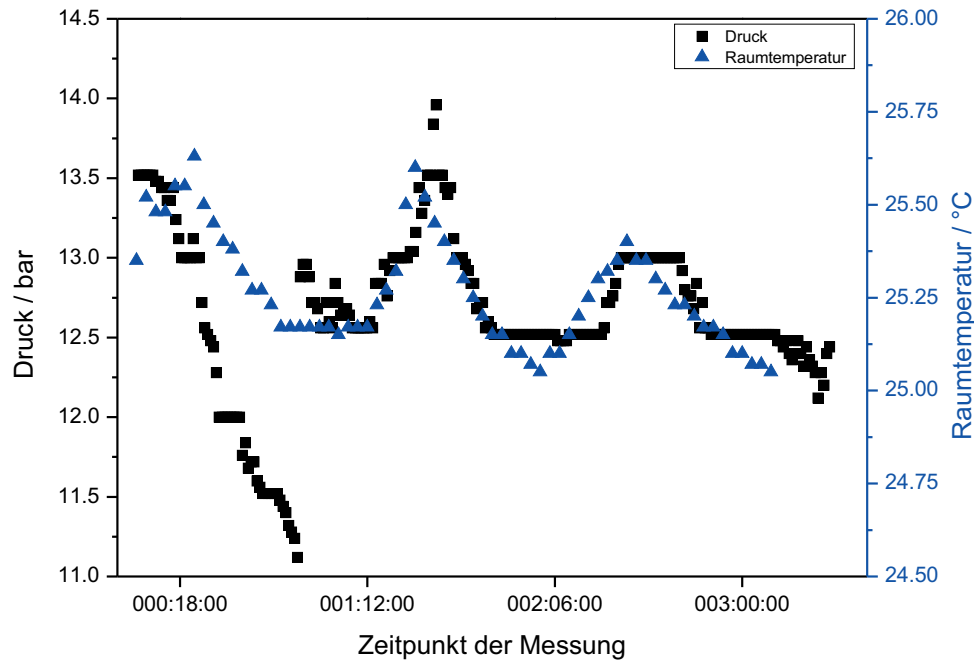


Abbildung 5.14: Einfluss der Raumtemperatur auf den Systemdruck über die Laufzeit des Experiments vom 10.06.2016.

Nach der Betrachtung der Wiederholbarkeit anhand eines exemplarischen Datensatzes von Wiederholungsmessungen erfolgt nun die Untersuchung der Reproduzierbarkeit zwischen unterschiedlichen Probenahmen aus dem Kolbenzylinder. Für diesen Vergleich wurden insgesamt sieben Experimente betrachtet, die in Tab. 5.4 dargestellt sind.

Tabelle 5.4: Reproduzierbarkeit der Stoffmengenanteile aus der quantitativen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie über unterschiedliche Probenahmen.

Datum	Stoffmengenanteil/%				
	Propan	<i>n</i> -Butan	<i>n</i> -Pentan	<i>n</i> -Hexan	<i>n</i> -Heptan
08.06.2016	20,126	20,080	19,511	20,255	20,028
09.06.2016	19,994	20,091	19,746	20,293	19,876
14.06.2016	20,264	19,970	19,812	20,038	19,916
15.06.2016	20,730	20,091	19,523	19,940	19,716
17.06.2016	21,263	20,027	19,406	19,906	19,398
22.06.2016	20,526	20,064	19,746	19,982	19,681
23.06.2016	21,269	20,169	19,340	19,763	19,458
<b>Mittelwert</b>	<b>20,328</b>	<b>20,059</b>	<b>19,668</b>	<b>20,102</b>	<b>19,844</b>
<b><math>u_x</math> (kombiniert, <math>k=2</math>)</b>	<b>0,3109</b>	<b>0,1768</b>	<b>0,2642</b>	<b>0,2210</b>	<b>0,1868</b>

Wie in der zuvor betrachteten Wiederholbarkeit an einzelnen Proben wird auch hier eine verhältnismäßig hohe Variation zwischen den Bestimmungen verzeichnet. Die Experimente vom

17. und 23.06.2016 zeigen im Vergleich deutlich erhöhte Werte für die Komponente Propan und wurden folglich als Ausreißer aus der Auswertung ausgeschlossen. Möglicherweise konnte in diesen Fällen keine effektive Homogenisierung durch Probleme während der Zirkulationsphase erreicht werden. Die aufgezeichneten Daten zu Druck und Einschaltdauer der Pumpe zeigen jedoch bei diesen Datensätzen keine Unregelmäßigkeiten die diese Theorie bestätigen würden.

Die kombinierte Unsicherheit ergibt sich aus den Standardunsicherheiten der Wiederholbarkeit der einzelnen Bestimmungen, sowie der Reproduzierbarkeit zwischen den Messungen. Der Wert für  $u_x$  in Tab. 5.4 ist mit dem Faktor  $k=2$  als erweiterte Unsicherheit angegeben.

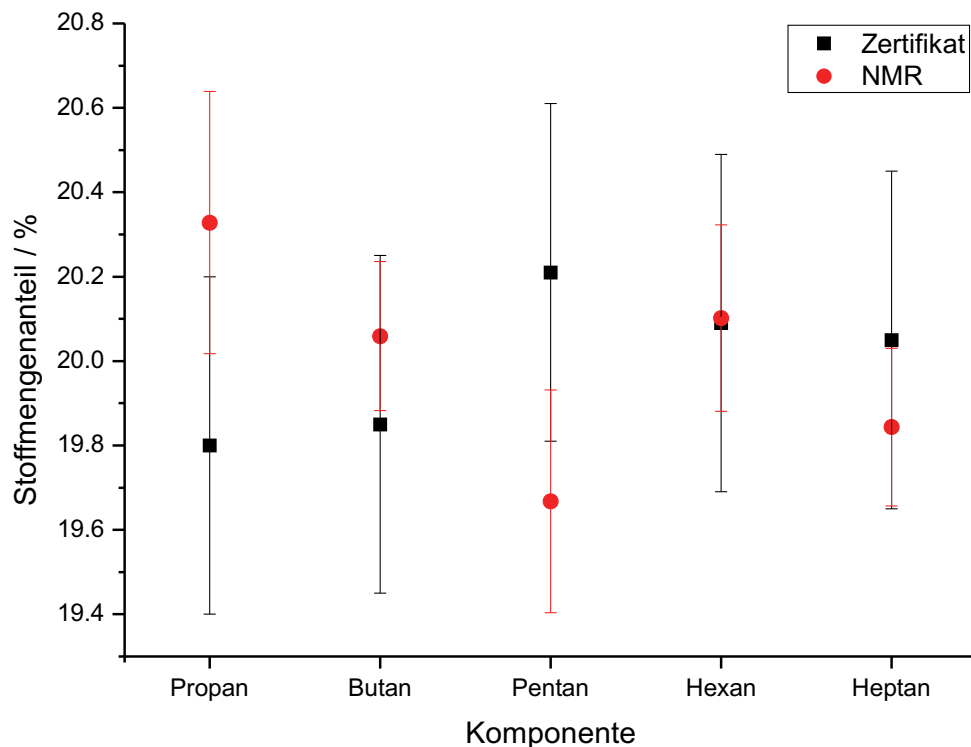


Abbildung 5.15: Vergleich des Ergebnisses der NMR-spektroskopischen Bestimmung aus fünf Wiederholungsexperimenten am Referenzgemisch der Fa. Scott Specialty Gases mit den Angaben des Zertifikats.

Dieses Gesamtergebnis der NMR-spektroskopischen Bestimmung ist in Abb. 5.15 graphisch im Vergleich zu den zertifizierten Werten dargestellt. Es zeigt ungewöhnlich hohe Unsicherheiten im Vergleich mit vorherigen Experimenten in flüssiger Phase (vergl. Abschnitt 3.3). Die Ursache lässt sich weder am Versuchsaufbau selbst, noch innerhalb der aufgezeichneten NMR-Spektren erkennen und ist somit zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht verstanden. Durch die in der Größenordnung ähnlichen Unsicherheiten der zertifizierten Werte wird dennoch für alle Komponenten eine Überlappung der Unsicherheitsbereiche erreicht.

### 5.3.4 Untersuchungen an Rückläuferzylindern des CCQM-Ringversuchs K119

Analog zu den Messungen am im vorherigen Abschnitt diskutierten Testgemisch wurden anhand der Probe des Ringversuchs CCQM-K119 aus Zylinder #38955 zunächst orientierende Messungen mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt.

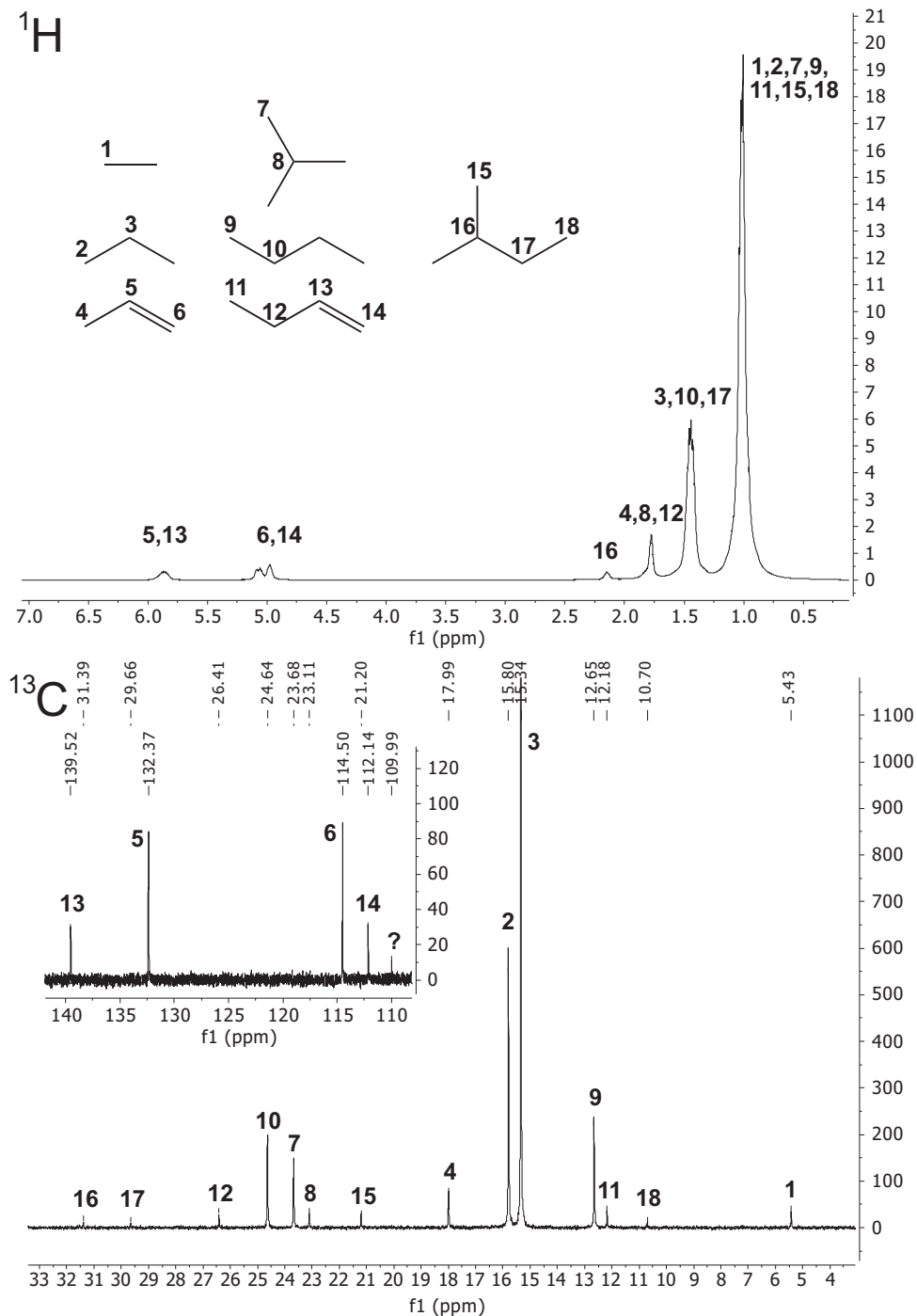


Abbildung 5.16:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) der CCQM-K119 Ringversuchsprobe (Zylinder #38955) mit Signalzuordnung zu den enthaltenen Komponenten.

Mit Hilfe von Referenzspektren der Einzelkomponenten, sowie der Spektrensimulation erfolgte die Zuordnung der auftretenden Signale zu den einzelnen Bestandteilen der Mischung. Da hier im Gegensatz zum vorher betrachteten Gemisch verzweigte Isomere und olefinische Komponenten enthalten sind zeigt das Protonenspektrum zusätzliche Signale (Abb. 5.16 links). Dennoch ist aufgrund der Überlagerung der Alkylgruppen auch hier eine getrennte Aufschlüsselung der einzelnen Komponenten zur Quantifizierung nicht möglich. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 5.16 rechts) werden alle 18 theoretisch erwarteten Signale beobachtet.

Zusätzlich zur Erwartung tritt hier ein weiteres Signal bei einer chemischen Verschiebung von 109,99 ppm auf. Dieses kann in den folgenden Untersuchungen nicht nachgewiesen werden und tritt auch bei Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch Akkumulation mehrerer Spektren mit je 64 Scans nicht in Erscheinung. Es wird daher angenommen, dass es sich in diesem Fall um ein Artefakt innerhalb dieses einzelnen qualitativen Experiments handelt, welches keine physikalische Ursache in Form einer Verunreinigung besitzt.

Wie am Testgemisch wurde auch hier mittels eines Inversion-Recovery-Experiments die Spingitter-Relaxationszeit  $T_1$  bestimmt um den Relaxationsintervall  $d1$  zur Sicherstellung quantitativer Bedingungen korrekt auszuwählen. Der höchste ermittelte Wert für  $T_1$  beträgt 22,5s, sodass hier ein Mindestwert des Relaxationsintervalls 112,5s beträgt. Für die Durchführung der quantitativen Experimente wurde ein Wert für  $d1$  von 130s ausgewählt.

Für die quantitativen Experimente wurde die Mischung in den Aufbau gegeben und für einen Zeitraum zwischen 30 und 60 min bei einer eingestellten Flussrate von 5 mL/min zirkuliert. Im Anschluss erfolgte die Aufzeichnung einer Reihe von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestehend aus je 64 Scans mit einer Messzeit von jeweils 2 Stunden und 20 Minuten. Nach Phasen- und Basislinienkorrektur wurden diese mittels numerischer Integration im Bereich des 14- bis 16-fachen der Linienbreite des letzten aufgezeichneten Spektrums ausgewertet. Dies vereinfacht die teilautomatisierte Auswertung gegenüber einer individuellen Betrachtung der Linienbreite in jedem einzelnen Spektrum erheblich. Eventuell durch Veränderungen des Shims auftretende Linienverbreiterungen äußern sich im zuletzt aufgezeichneten Spektrum maximal und werden somit berücksichtigt. Im Gegensatz zum im vorherigen Abschnitt diskutierten Auswertung konnten hier alle 18 Signale für die Quantifizierung verwendet werden. Die Ergebnisse eines Datensatzes aus 26  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Abb. 5.17 graphisch dargestellt. Eine Übersicht über die dieser Darstellung zu Grunde liegenden Werte ist in Tab. A.5 im Anhang gegeben.

Im Vergleich zu den Ergebnissen des Scott-Testgemischs zeigt sich hier überraschenderweise eine allgemein höhere Wiederholpräzision innerhalb des Experiments. Die erhaltenen Stoffmengenanteile liegen in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Größenordnung der Gemischzusammensetzung gemäß des Proposals (vergl. Tab. 5.2) und konnten über die gesamte Messreihe von 26 Spektren ohne signifikante Ausreißer bestimmt werden.

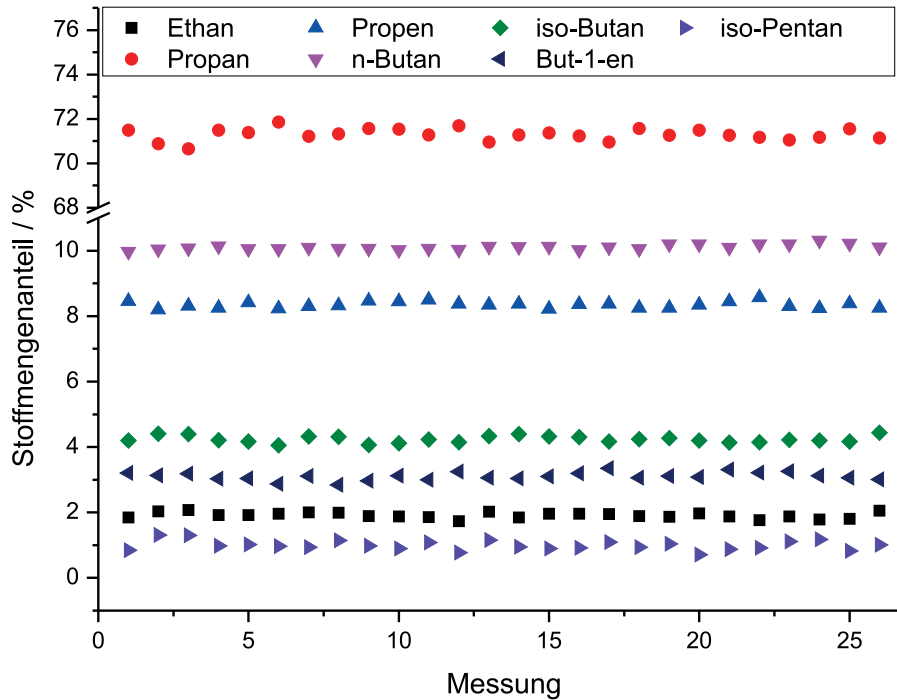


Abbildung 5.17: Visualisierung der bestimmten Stoffmengenanteile an der Probe des CCQM-K119 Ringversuchs (Zylinder #38955) mittels numerischer Integration (16xLinienbreite) über 26  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren.

Zusätzlich zu dieser Betrachtung der Wiederholbarkeit innerhalb eines einzelnen Experiments wurden insgesamt vier Probenahmen aus dem Zylinder #38955 durchgeführt, um so eine Abschätzung der Reproduzierbarkeit zu ermöglichen. Diese Experimente wurden unter Aufzeichnung von jeweils sieben bis zehn  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Reproduzierbarkeit der Stoffmengenanteile aus der quantitativen  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie über vier Probenahmen am Probenmaterial des Ringversuchs CCQM-K119 (Zylinder #38955).

Exp.	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,913	71,298	8,343	10,113	4,237	3,104	0,992
2	1,962	71,453	8,457	9,923	4,184	3,065	0,956
3	1,908	71,112	8,446	10,095	4,232	3,140	1,068
4	1,983	71,077	8,437	10,142	4,224	3,146	0,991
$\mathbf{x_{Mittel}}$	<b>1,941</b>	<b>71,235</b>	<b>8,421</b>	<b>10,068</b>	<b>4,219</b>	<b>3,114</b>	<b>1,002</b>
$\mathbf{u_{x_{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0935</b>	<b>0,2458</b>	<b>0,1344</b>	<b>0,1214</b>	<b>0,1010</b>	<b>0,1104</b>	<b>0,1079</b>

Hier angegebene Unsicherheitswerte entsprechen der kombinierten, mit Faktor  $k=2$  erweiterten Standardunsicherheit aus der Wiederholbarkeit innerhalb der Einzelerperimente, sowie der Reproduzierbarkeit aus der wiederholten Probenahme. Eine Aufstellung der Ergebnisse der Wiederholungsbestimmungen innerhalb der Experimente ist in den Tab. A.5–A.8 im Anhang gegeben.

Auch diese Werte zeigen im Vergleich zu den Untersuchungen am Testgemisch der Fa. Scott eine bessere Reproduzierbarkeit über die unterschiedlichen Probenahmen. Analog zu den Untersuchungen am Gemisch in Zylinder #38955 wurden auch am zweiten verfügbaren Zylinder mit der Nummer #38956 insgesamt vier Probenahmen mit jeweiligen Wiederholungsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen sind in den Tab. A.9–A.12 im Anhang gegeben. Das Gesamtergebnis der Untersuchung unter Angabe der kombinierten Standardunsicherheit ist in Tab. 5.6 dargestellt.

Tabelle 5.6: Reproduzierbarkeit der Stoffmengenanteile aus der quantitativen  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie über vier Probenahmen am Probenmaterial des Ringversuchs CCQM-K119 (Zylinder #38956).

Exp.	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,949	71,423	8,282	10,213	4,084	3,114	0,934
2	1,938	71,305	8,322	10,196	4,113	3,163	0,963
3	2,006	71,606	8,461	9,953	3,977	3,136	0,861
4	1,983	71,479	8,335	10,068	4,084	3,096	0,955
$x_{\text{Mittel}}$	<b>1,969</b>	<b>71,453</b>	<b>8,350</b>	<b>10,108</b>	<b>4,065</b>	<b>3,127</b>	<b>0,928</b>
$u_{x_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0897</b>	<b>0,2859</b>	<b>0,1541</b>	<b>0,1486</b>	<b>0,1161</b>	<b>0,1603</b>	<b>0,1188</b>

Abb. 5.18 zeigt den Vergleich der erhaltenen Ergebnisse beider Zylinder mit den im Proposal des Ringversuchs angegebenen Größenordnungen für die Zusammensetzung (5.2) unter Angabe der mit Faktor  $k=2$  erweiterten kombinierten Standardunsicherheiten.

Aufgrund der im Vergleich zum Messwert geringen Unsicherheitsbereiche erfolgt die Darstellung unter Verwendung der in Abschnitt 4.3.2 definierten Degrees of Equivalence (siehe Formel 4.1). Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine exakten Ergebnisse als Referenzwert vorliegen wurde als Bezugspunkt für diese Kenngröße die Angaben aus dem Proposal über die geplante Zusammensetzung verwendet. Aus diesem Grund besteht für diese Werte keine Möglichkeit der Angabe eines Unsicherheitsbereiches.

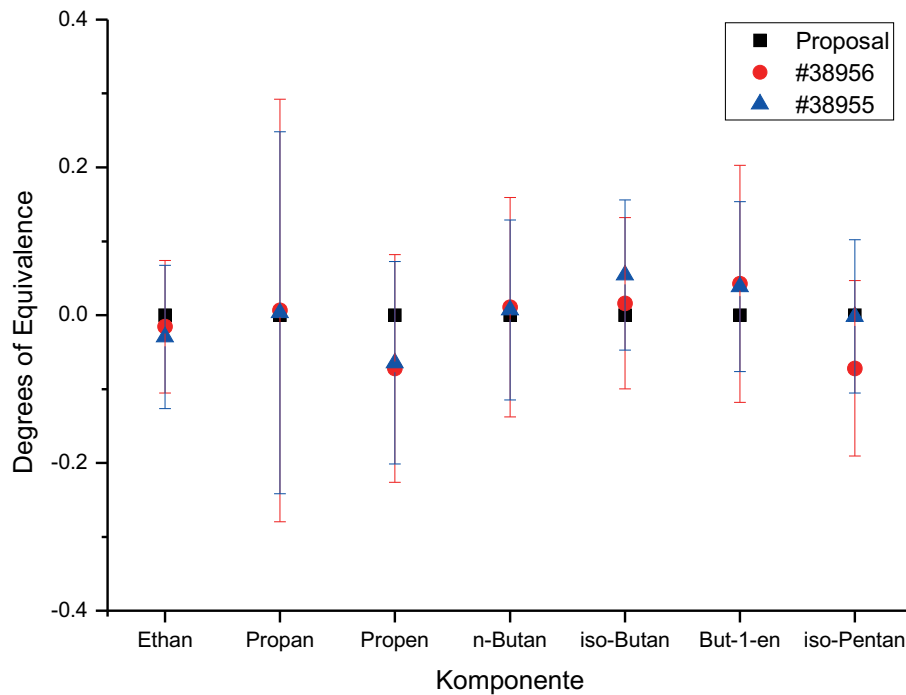


Abbildung 5.18: Vergleich zwischen den Ergebnissen der Wiederholungsbestimmungen an den Zylindern #38955 und #38956 zu der im Proposal angegebenen Zusammensetzung. Angabe der Werte in Form von Degrees of Equivalence gem. Formel 4.1.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Werte beider Zylinder in Form einer Überlappung der Unsicherheitsbereiche für alle betrachteten Komponenten. Weiterhin liegt der vorgeschlagene Wert des Proposals ebenfalls innerhalb der Unsicherheitsbereiche der Werte aus den NMR-spektroskopischen Bestimmungen. Eine Einschätzung der Genauigkeit der entwickelten Methode ist erst nach Erhalt der Referenzwerte zu den entsprechenden Proben aus den Bestimmungen des NPL möglich. Diese werden nach Abgabe der hier vorgestellten Ergebnisse erwartet. Zusätzlich bietet sich so die Möglichkeit des Vergleichs mit den Ergebnissen der teilnehmenden Laboratorien, die die gaschromatographische Bestimmung nach Kalibrierung verwendeten.





## 6 CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen

In diesem Kapitel wird die Entwicklung einer Online-Analytik für den großtechnischen Prozess der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen thematisiert. Dabei handelt es sich um eine Problemstellung die in der Gasaufbereitungseinheit einer Miniplant-Anlage der TU Berlin besteht. Zunächst wird eine Einführung in die Anwendung spektroskopischer Methoden in der Prozessanalytik gegeben, gefolgt von einem Literaturüberblick zur Reaktivabsorption von Kohlenstoffdioxid. Anschließend erfolgt die Beschreibung der Methodenentwicklung, welche die Nachbildung des Prozesses in einem Laborversuchsaufbau und Kopplung mit Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie einschließt. Die Beladung der Aminlösung mit CO<sub>2</sub> erfolgt schrittweise unter simultaner Betrachtung des Gleichgewichtszustandes zur Entwicklung multivariater Vorhersagemodelle für die Raman-Spektroskopie, wobei die Ergebnisse der quantitativen NMR-Spektroskopie als Referenz dienen. Durch die Implementierung der Online-Raman-Spektroskopie an unterschiedlichen Positionen innerhalb der Miniplant-Anlage konnten in einer mehrtägigen Anlagenbetriebsstudie Daten in der realen Prozessumgebung aufgezeichnet werden. Die im Labor entwickelten Modelle, welche sich in der Spektrenvorbehandlung unterscheiden, wurden anhand dieser Datensätze miteinander verglichen. Leider konnte durch Probleme in der Referenzanalytik im Rahmen dieser Arbeit keine umfassende Modellvalidierung erhalten werden. Eine anhand von Indizien getroffene Hypothese konnte jedoch durch Vergleich mit einer unabhängigen Auswertungsmethode der RWTH Aachen gestützt werden.

### 6.1 Grundlagen und Kenntnisstand der Literatur

#### 6.1.1 Spektroskopische Methoden in der Prozessanalytik

Die Überwachung und Steuerung von industriellen Produktionsprozessen erfolgt klassischerweise durch Ermittlung von Prozessparametern wie Druck, Temperatur und Durchflussraten. An unterschiedlichen Messstellen verteilt wird der Betriebszustand einer Anlage meist ausschließlich durch die Erfahrung des Personals oder anhand thermodynamischer Modelle und Simulationen ermittelt. In modernen produktionstechnischen Anlagen sind eine Vielzahl unterschiedlicher Sensoren verbaut. Diese basieren auf den unterschiedlichsten Messprinzipien (z.B. elektrochemisch, piezoelektronisch, optoelektronisch, etc.) und ermöglichen in Verbindung mit entsprechender Datenverarbeitung eine direkte und zuverlässige Erfassung vieler Zustandsgrößen eines Prozesses. Die so erhaltenen Daten bilden die Basis für schnelle Regelaufgaben und evtl. notwendige Steuereingriffe durch das Betriebspersonal. Die Montage von Sensoren erfolgt dafür oft direkt innerhalb von Rohrleitungen und Behältern, um einerseits schnelle repräsentative Informationen zu erhalten und andererseits den zusätzlichen Konstruktionsaufwand innerhalb der Anlagenplanung oder -nachrüstung gering zu halten.

Neben Sensoren, die Informationen über eine oder mehrere Messgrößen bereitstellen, kommen zunehmend auch komplexere Analyseverfahren aus dem klassischen Laborbereich zum Einsatz. Hierzu zählen neben der oft im At-line-Betrieb nach Probenahme eingesetzten Gas- und Flüssigkeitschromatographie auch eine Reihe spektroskopischer Verfahren. Insbesondere optische Methoden wie die Nahinfrarot-, sowie die Raman-Spektroskopie kommen aufgrund ihrer breiten Anwendungsbereiche häufig zum Einsatz. Diese arbeiten schnell, nichtinvasiv und die Anbindung durch Lichtwellenleiter ist auch in gefährdeten Bereichen ohne großen Aufwand zu realisieren. Dabei liegen die Investitionskosten für ein modernes Prozessspektrometer im Bereich einiger 100.000 Euro, welche sich je nach konkreter Anwendung rasch amortisieren können. Aufwändiger ist meist die Erstellung und Erhaltung anwendungsspezifischer Modelle zur Vorhersage der gewünschten Prozessgrößen. Speziell durch die Entwicklung sehr kostengünstiger miniaturisierter Spektrometer stellt somit die Modellentwicklung einen erheblichen Kostenfaktor dar. Eine mögliche Lösung dieses Problems wäre eine Bereitstellung von Modellen in überbetrieblichen Datenbanken und Clouddiensten. Durch die große Datenbasis besteht die Möglichkeit robuste universelle Modelle zu erhalten, die gemeinsam genutzt werden können, da sie unabhängig vom spezifischen Aufbau anwendbar sind. Aufgrund der konservativen Einstellung der Prozessindustrie ist dieses Konzept jedoch außerhalb von Forschungsprojekten bisher kaum denkbar.

Durch die von der Bundesrepublik Deutschland unterstützte Initiative „Industrie 4.0“ werden zukünftig weitere innovative Sensorkonzepte und Analysenmethoden Einzug in die Prozessindustrie finden. Diese beschränkt sich dabei nicht auf die vermehrte Erfassung von Daten innerhalb des Produktionsprozesses, sondern speziell auf die Implementierung von Analysetechnik in dezentralen, intelligenten Systemen. Diese sog. cyber-physischen Produktionssysteme (CPPS) zeichnen sich durch die Vernetzung aller beteiligten Sensoren, Aktoren und Datenverarbeitungssysteme über ein zentrales Netzwerk oder das „Internet der Dinge“ aus. Entscheidungsprozesse werden nicht mehr zentral durch ein übergeordnetes Prozessleitsystem getroffen, sondern mit dezentralen Regelkreisen autonom realisiert. Die Speicherung und Verarbeitung der gesammelten Daten kann durch leistungsfähige Serverfarmen und Clouddienste inner- oder außerhalb des Betriebsgeländes erfolgen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit weitere Daten über den Zustand eines Sensors oder Aktors zu erhalten, die beispielsweise in die Planung von Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten einfließen können. Die Interaktion mit dem Betriebspersonal erfolgt zunehmend über intuitive Mensch-Maschine-Interfaces, die vergleichbar mit Apps auf einem Smartphone oder Tablet-PC ohne aufwändige Schulung und Einweisung bedient werden können.

Für die zielgerichtete Entwicklung moderner Sensorsysteme für die Prozessindustrie wurden die Technologie-Roadmaps „Prozesssensoren 2005-2015“<sup>[63]</sup>, „Prozesssensoren 2015+“<sup>[64]</sup> und „Prozesssensoren 4.0“<sup>[65]</sup> herausgegeben. Diese Initiative der Gesellschaft für Mess- und Au-

tomatisierungstechnik des Vereins deutscher Ingenieure (VDI-GMA) und der NAMUR Interessengemeinschaft Automatisierungstechnik der Prozessindustrie findet eine große Akzeptanz sowohl im Bereich der Anwender, als auch der Hersteller von Sensortechnik. Es werden Perspektiven für zukünftige Forschungs- und Entwicklungsprojekte gegeben, aber auch Ansätze für die Normung initiiert. Die aktuellste Roadmap aus dem Jahr 2015 ist dabei nicht bloß im Titel an die Initiative „Industrie 4.0“ angelehnt, viel mehr beschreibt sie die Notwendigkeit des Einzugs moderner Sensorik und Datenverarbeitung in die Prozessindustrie um den Wettbewerbsvorteil der produzierenden Industriezweige in Deutschland zu erhalten. Dies reicht von schnellen, einheitlichen Übertragungsstandards wie OPC-UA (Open Platform Communications Unified Architecture) über redundante, plug&play-fähige Systeme zur automatischen Instandhaltungsplanung bis zu einer Datenverarbeitung in der Cloud.

### 6.1.2 Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> als großtechnischer Prozess

Die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid aus industriellen Gasströmen stellt einen wichtigen Prozessschritt hinsichtlich einer nachhaltigen und umweltschonenden Produktion dar. Insbesondere im Rahmen des großtechnischen Vorhabens „Carbon Capture and Storage“, kurz CCS, wurden eine Vielzahl unterschiedlicher Prozessvariationen für die effektive Abtrennung aus industriellen Großprozessen entwickelt.<sup>[66]</sup> Da diese sich in vielen Fällen auf Verbrennungsvorgänge beziehen erfolgt die Unterscheidung in folgende Verfahren:

1. Pre-combustion-Verfahren
2. Post-combustion-Verfahren
3. Mineralisierung

Die in dieser Arbeit thematisierte Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen ist dabei dem zweiten Unterpunkt zuzuordnen, den post-combustion Verfahren. Die Abtrennung erfolgt im Anschluss an die Verbrennung bzw. Entstehung des Kohlenstoffdioxids innerhalb eines Produkt- oder Abgasstroms der Produktionsanlage. In pre-combustion-Verfahren wird die Produktion von CO<sub>2</sub> durch eine geeignete Abtrennung bereits vor der Verbrennung umgesetzt, während die Mineralisierung die Abscheidung und Speicherung in Form von Salzen ermöglicht. Durch die Nutzung alternativer Energiequellen ist die Energieerzeugung heutzutage zunehmend emissionsärmer möglich. In anderen Industriezweigen, wie der Zement-, Aluminium- oder Stahlindustrie, ist jedoch auch langfristig mit hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen zu rechnen. Da die Entwicklung neuer, angepasster Prozesse eine lange Zeit in Anspruch nimmt ist die effiziente Abtrennung des CO<sub>2</sub> aus dem Abgasstrom eine umwelttechnisch sinnvolle Übergangslösung. Der Schwerpunkt liegt hier bei den post-combustion Verfahren, da diese neben einer Berücksichtigung bei der Neuerrichtung auch eine wirtschaftliche Nachrüstung bestehender Anlagen ermöglichen.

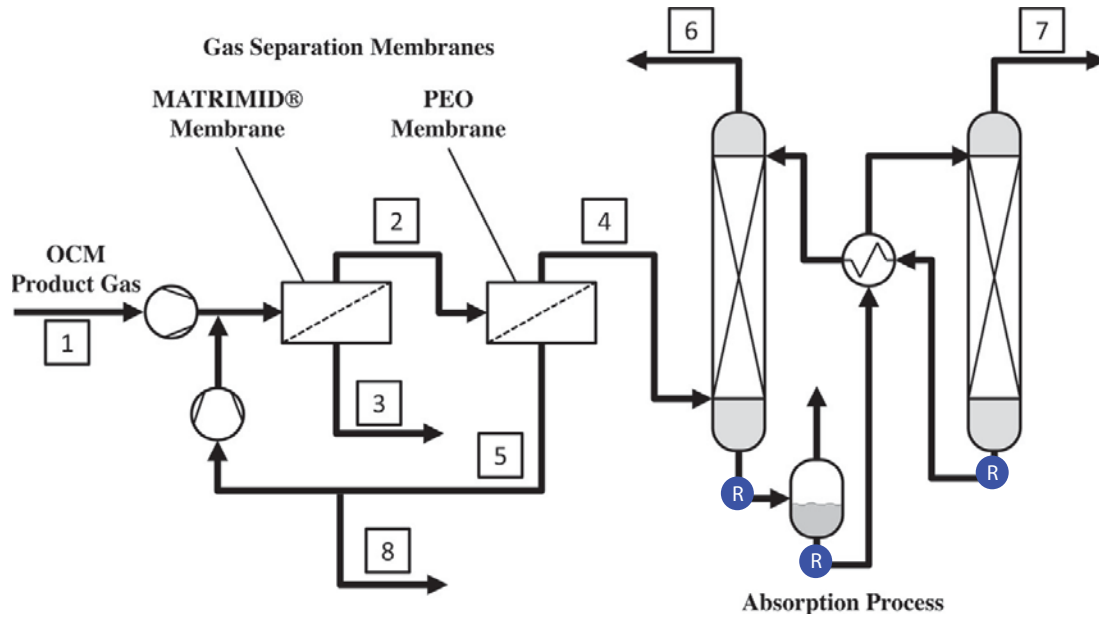


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Gasaufbereitungseinheit der OCM-Miniplant mit Angaben zu möglichen Einbaupositionen von Raman-Sonden (R), nach Esche *et al.*<sup>[67]</sup>.

Ursprünglich entwickelt für die Aufarbeitung von Erdgas und Synthesegas in der chemischen Industrie stellt die Reaktivabsorption in wässrigen Alkanolaminlösungen noch heute den State-of-the-art-Prozess dar.<sup>[68]</sup> Die Abtrennung des Kohlenstoffdioxids erfolgt durch eine Reihe reversibler Gleichgewichtsreaktionen mit dem Alkanolamin in Form einer Chemisorption. Für das einfachste und zugleich weitverbreitetste Absorptionsmittel Monoethanolamin (MEA) ist das Reaktionssystem in Abbildung 6.2 schematisch dargestellt.

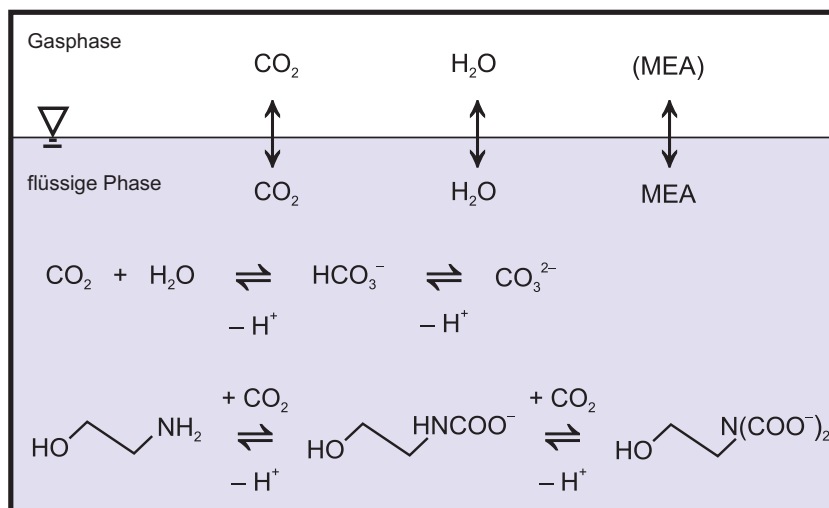


Abbildung 6.2: Reaktionen bei der Absorption von CO<sub>2</sub> in Monoethanolamin-Lösungen.

Die technische Umsetzung wird mittels eines Absorptions-/Desorptions-Kolonnensystems realisiert, welches in Abhängigkeit vom Betriebsdruck zusätzlich über einen Flash als Zwischenstufe

zur Teilregeneration verfügt. Abb. 6.1 zeigt den schematischen Aufbau des Gasaufbereitungsteils der an der Technischen Universität Berlin betriebenen Miniplant-Anlage. Hier ist neben der Absorptions-/Desorptionseinheit noch eine zusätzliche Membranseparation vorgeschaltet.<sup>[67]</sup>

Neben Monoethanolamin, welches meist in wässrigen Lösungen mit 20–30 Gewichtsprozent eingesetzt wird, sind eine Vielzahl weiterer Absorptionssysteme in der Literatur beschrieben. Einer der bekanntesten Prozesse ist das aMDEA-Verfahren der BASF, in welchem neben dem namensgebenden Methyldiethanolamin (MDEA) auch Piperazin als Aktivator zum Einsatz kommt.<sup>[69]</sup> Zusätzlich zur Entwicklung neuer Systeme von Absorbentien<sup>[70–72]</sup> finden sich in der Literatur auch Arbeiten zur Optimierung des Anlagendesigns<sup>[73–75]</sup>, sowie der Aufklärung von Neben- und Abbaureaktionen der Absorptionsmittel.<sup>[76–79]</sup> Einige Veröffentlichungen betrachten neben dem technischen Fortschritt auch ökonomische Gesichtspunkte der industriellen Nutzung dieser Separationsverfahren.<sup>[80,81]</sup>

In Verbindung mit diesen experimentellen Arbeiten wurden auch zahlreiche theoretische Modellierungen und Simulationen veröffentlicht. Die Daten aus experimentellen und theoretischen Arbeiten gehen dabei häufig in moderne Prozesssimulationssoftware wie Aspen<sup>TM</sup>, HYSYS und ProMAX<sup>TM</sup> ein, die für die Auslegung und Optimierung von neuen oder bestehenden Anlagendesigns Verwendung finden.<sup>[82–84]</sup>

Aktuell erfolgt die Überwachung des Absorptions-/Desorptionsprozesses meist ausschließlich auf Basis von thermodynamischen Prozessgrößen wie Druck, Temperatur und Durchflussraten. Vereinzelt wird der CO<sub>2</sub>-Partialdruck innerhalb des zu- und abführenden Gasstroms bestimmt, während die Untersuchungen der Vorgänge innerhalb der Flüssigphase nur sehr selten durchgeführt werden. Für die Bestimmung der Aminkonzentration, sowie der Beladung mit Kohlenstoffdioxid kommen meist At-line-Methoden wie Titration oder Gaschromatographie zum Einsatz. Zur Probenvorbereitung und Durchführung dieser Untersuchungen wird ein Betriebslabor mit entsprechend ausgebildeten Personal benötigt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Fehler im Rahmen der Probenahme aus der Anlage und bei der Probenvorbereitung für die jeweilige Analysenmethode auftreten. Eine vielversprechende Alternative bildet der Einsatz von online-analytischen Verfahren, hier vornehmlich spektroskopischer Methoden (vgl. Abschnitt 6.1.1).

Umfangreiche Untersuchungen unter Verwendung von quantitativer Online-NMR-Spektroskopie wurden von Böttinger *et al.* an unterschiedlichen Absorptionssystemen durchgeführt und mit Ergebnissen aus thermodynamischen Modellen verglichen.<sup>[85,86]</sup> Neben der Identifikation und Quantifizierung der entstehenden Aminspezies konnte so die Speziesverteilung in Abhängigkeit der Beladung mit CO<sub>2</sub> bestimmt werden. Der Betrieb eines supraleitenden NMR-Spektrometers

innerhalb einer industriellen Umgebung ist jedoch sowohl technisch als auch wirtschaftlich schwierig, sodass diese Methode als Referenz auf den Labor- bis Technikumsmaßstab begrenzt bleibt. Abhilfe schafft hier möglicherweise die in den letzten Jahren aufstrebende Niederfeld-NMR-Spektroskopie. Diese auf Permanentmagneten basierenden Spektrometer sind kompakt, mobil, benötigen keine kryogenen Gase und sind in der Anschaffung erheblich günstiger als ein modernes Hochfeld-NMR-Gerät. Der Großteil der am Markt erhältlichen Spektrometer ist jedoch bisher auf die Ausbildung im Labor, sowie einfache Qualitätskontrollen ausgerichtet und erfordern Modifizierungen für den Online-Einsatz im industriellen Umfeld. Hier ist ein steigendes Interesse im Bereich der chemischen Industrie erkennbar, sodass zukünftig entsprechende Entwicklungen seitens der Hersteller erwartet werden. Hierzu zählt neben dem Angebot entsprechender temperierbarer Durchflusszellen auch die Möglichkeit der Einbindung in moderne Automatisierungssysteme wie z.B. SPS-Steuerungen als dezentrale Komponenten mit Datenaustausch zum Prozessleitsystem.

Eine bereits im industriellen Umfeld etablierte Online-Methode ist die Raman-Spektroskopie. Diese wurde durch Vogt *et al.*<sup>[87]</sup>, sowie Souchon *et al.*<sup>[88]</sup> am Beispiel der CO<sub>2</sub>-Absorption in Aminlösungen beschrieben. Im Vergleich zur Infrarot-Spektroskopie ermöglicht die Raman-Spektroskopie Messungen in wässrigen Systemen, was sie für die Anwendung an diesem Prozess prädestiniert macht. Die Einbindung erfolgt über lichtwellenleitergestützte Tauchsonden, die in ihren Abmessungen in standardisierte Rohrverschraubungen direkt innerhalb von Reaktoren oder Rohrleitungen integriert werden können. Selbst in explosionsgefährdeten Bereichen ist eine Einbindung möglich. Mittels einer Multiplexer-Einheit ist auch die Messung an unterschiedlichen Messpositionen innerhalb der Anlage in schneller sequentieller Abfolge mit einem einzigen Spektrometer realisierbar.

## 6.2 Methodenentwicklung einer Online-Analytik im Labormaßstab

### 6.2.1 Laborversuchsaufbau für prozessnahe Experimente

Für die Prozessanwendung der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Aminlösungen wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der eine prozessnahe Kalibration mittels Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie ermöglicht. Dazu erfolgte die Integration eines an der Technischen Universität Berlin gefertigten Autoklavs mit einem Gesamtvolumen von 1,2L in das bestehende Online-NMR-System an der BAM (Abb. 6.3).

Die Gas- und Flüssigkeitszufuhr ist durch 6-mm-Edelstahlleitungen realisiert. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Evakuierung mittels eines Vakuumpumpstand P2 (PC 510NT, Vacuubrand



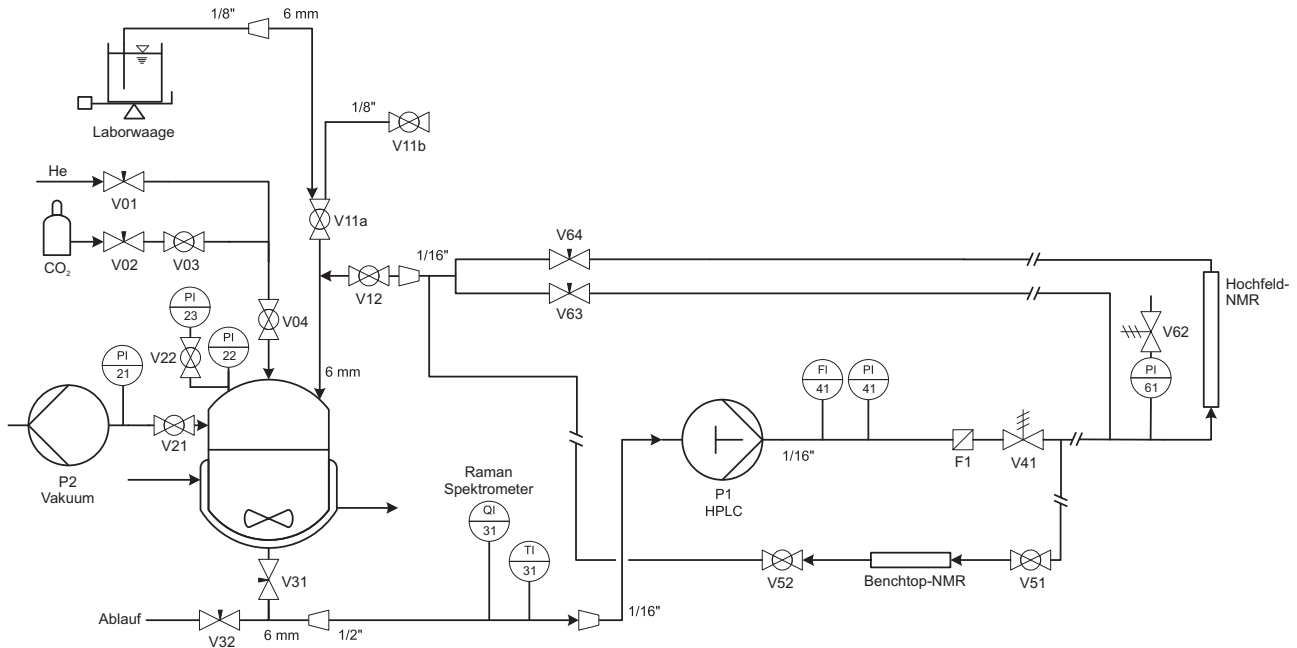


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des Laboraufbaus für die CO<sub>2</sub> in Aminlösungen.

GmbH & Co. KG), sowie die Inertisierung mit Helium der Reinheit 5.5 aus der zentralen Gasversorgung des Laborgebäudes.

Die Prozesssonde des Raman-Spektrometers QI31 wurde über eine Klemmringverschraubung in ein 1/2"-T-Stück in der Nähe des Reaktorauslasses integriert. Weiterhin befindet sich ein Pt100-Temperatursensor TI31 in der Leitung um eine exakte Temperaturregelung des Flüssigkeitsthermostaten (petite fleur, Peter Huber Kältemaschinenbau GmbH) an der Sondenposition zu realisieren. Die Anbindung an das Online-NMR-System, bestehend aus dem 500-MHz-Spektrometer und dem 43-MHz-Benchtop-NMR-Gerät erfolgte über 1/16"-Edelstahlkapillaren. Diese wurden analog der üblicherweise verwendeten Polymerleitungen aus Polyetheretherketon (PEEK) innerhalb eines Silikonschlauchs der Flüssigtemperierung geführt, um die Prozesstemperatur im gesamten Leitungssystem sicherzustellen.

### 6.2.2 Vorbereitung und Durchführung der Kalibrierversuche

Für die Flüssigkeitsbefüllung wird der Autoklav evakuiert und die Aminlösung durch Unterdruck eingesaugt. Das vorherige Befüllen der Anschlussleitung ermöglicht eine gravimetrische Kontrolle der Zugabe. Dies wird durch ein eigens angefertigtes konzentrisches Rohrstück möglich, in dem eine 1/8"-Edelstahlleitung in ein 6-mm-Rohr eingelötet ist. Am Ventil V11b wird mit einer Einwegspritze Unterdruck erzeugt, um die Anschlussleitung blasenfrei bis zum Ventil V11b zu befüllen. Um Abweichungen zu vermeiden ist das Leitungssystem zum Zeit-





punkt der Reaktorbefüllung vollständig entleert und inertisiert. Dieses wird im Anschluss mittels HPLC-Pumpe P1 (HPD Multitherm 200, Bischoff Analysetechnik und -geräte GmbH) befüllt bzw. eine Zirkulation der Lösung durch das Leitungssystem sichergestellt. Zur Inertisierung wird das System mehrfach mit Helium aufgepresst und entlastet. So wird sichergestellt, dass der Gasraum über der Lösung fast ausschließlich aus Helium besteht.

Die Zugabe des Kohlenstoffdioxids erfolgt in Teilschritten unter Verwendung von Probenahmezylindern aus Edelstahl (Swagelok), die ein Volumen von 47,5 mL aufweisen. Mittels der Ventile V02 und V03 an Zylinder und Versuchsaufbau ist so eine schrittweise Befüllung aus einer handelsüblichen Gasflasche möglich. Dieser Ablauf erlaubt es, die Menge an zugegebenem CO<sub>2</sub> durch Ein- und Auswaage des Zylinders gravimetrisch zu bestimmen. Nach jeder Zugabe wurde die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Für die Bestimmung der molaren Beladung an Kohlenstoffdioxid kommt Gleichung 6.1 zum Einsatz.

$$\tilde{m} = \frac{(\Delta m_{\text{Zylinder}} - m_{\text{CO}_2, \text{g}})/M_{\text{CO}_2}}{m_{\text{MEA}}/M_{\text{MEA}}} = \frac{(\Delta m_{\text{Zylinder}} - \omega_{\text{CO}_2, \text{g}} \cdot V_{\text{g}} \cdot \rho(T, p_{\text{GGW}}))/M_{\text{CO}_2}}{m_{\text{MEA}}/M_{\text{MEA}}} \quad (6.1)$$

Verbleibt nach Gleichgewichtseinstellung ein Überdruck  $p_{\text{GGW}}$  im System, so muss der über der Flüssigkeit befindliche Gasraum korrigiert werden. Das in Gleichung 6.1 enthaltene Gasvolumen  $V_{\text{g}}$  ergibt sich aus den Volumina von Zulauf- und Anschlussleitungen, sowie dem Gasraum im Reaktor in Abhängigkeit des Flüssigkeitsfüllstandes (vgl. Gleichung 6.2).

$$V_{\text{g}} = V_{\text{Reaktor, ges}} - V_{\text{Reaktor, Lsg}} + V_{\text{Zulauf}} + V_{\text{Leitungen}} \quad (6.2)$$

Die Dichte für die im System herrschenden Bedingungen wurde aus der Datenbank für Stoffeigenschaften des NIST entnommen.<sup>[89]</sup> Durch die Inertisierung mit Helium bei Atmosphärendruck lässt sich der Massenanteil an Kohlenstoffdioxid in der Gasphase als eine binäre Gas Mischung betrachten. Zur Vereinfachung wurde für den erwarteten Druckbereich ein ideales Gasverhalten angenommen. Dies führt zu folgendem Zusammenhang der Stoffmengen mit dem Druckanstieg im System:

$$\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{He}}} = \frac{\Delta p}{p_{\text{He}}} \quad (6.3)$$

Dieses Stoffmengenverhältnis kann nun für CO<sub>2</sub> aufgelöst werden. Der Massenanteil ergibt sich nach entsprechendem Einsetzen der molaren Massen wie folgt:



$$\omega_{\text{CO}_2, \text{g}} = \frac{1}{1 + M_{\text{He}}/M_{\text{CO}_2} \cdot 1/\Delta p} \quad (6.4)$$

Zur Modellentwicklung wurden insgesamt 31 Experimente an neun Versuchstagen durchgeführt, wobei an jedem Versuchstag zwischen zwei und sechs Beladungsschritte mit CO<sub>2</sub> erfolgten. Darin enthalten sind neben der Variation der Beladung mit Kohlenstoffdioxid an 30 Gew.-%-iger MEA-Lösung auch zwei Experimente unter vermindertem Massenanteil von 25 Gew.-%, sowie vier Experimente unter erhöhtem Gehalt von 35 Gew.-%. Eine Übersicht über alle durchgeführten Experimente ist in Tab. A.13 im Anhang gegeben.

Am Ende eines Versuchstages wurde die Lösung aus dem Autoklav abgelassen und das gesamte System gründlich zunächst mit Wasser und anschließend mit Aceton gespült. Letzteres konnte durch Verdrängen mit Inertgas und anschließender Evakuierung mittels Vakuumpumpstand aus dem System rückstandsfrei entfernt werden. Somit stand der Aufbau für einen weiteren Versuch zur Verfügung.

### 6.2.3 Online-Analytik am Versuchsaufbau

Die NMR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten sowohl während der Zirkulation der Aminlösung, als auch im Stopped-Flow-Modus. Für letztere Anwendung wurde die HPLC-Pumpe P1 für die Zeit der Messung gestoppt und somit die ruhende Lösung innerhalb der Durchflusszelle betrachtet. Für das Benchtop-NMR-Spektrometer bestand zusätzlich die Möglichkeit der Abtrennung vom System über Kugelventile V51 bzw. V52 (vgl. Abb. 6.3), sodass hier auch längere Experimente an der statischen Lösung durchgeführt werden können. In Vorversuchen wurde durch Inversion-Recovery-Experimente die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  bestimmt, um quantitative Bedingungen in der NMR-Spektroskopie sicherzustellen. Auf Basis dieser Daten wurden die Relaxationsintervalle auf 20 s für den <sup>1</sup>H-, sowie 100 s für den <sup>13</sup>C-Kern gewählt. Es wurden 8 Protonen bzw. 16 Kohlenstoff-13-Scans mit Akquisitionszeiten von 3 bzw. 1,5 s aufgezeichnet. Dies führt zu einer Gesamtmesszeit von etwa 3 min für ein Protonenspektrum, während in der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie 27 min benötigt werden. In der Raman-Spektroskopie wurden die Spektren mit 4 Akkumulationen mit einer Belichtungszeit von je 15 s aufgezeichnet. An jedem Messpunkt wurden insgesamt 4 Akquisitionen mit diesen Parametern bei einer eingestellten Laserleistung von 150 mW durchgeführt.

## 6.2.4 Datenauswertung der Online-NMR-Spektren

Die Datenauswertung der NMR-Spektren erfolgte auf Basis der Bandenanpassung in der Software MESTRENOVA. Alle Spektren wurden dafür zuvor einer manuellen Phasenkorrektur, sowie einer polynombasierten automatischen Phasenkorrektur unterzogen. Zusätzlich zu dieser manuellen Auswertung wurde ein MATLAB-Skript, bestehend aus unterschiedlichen am Fachbereich 1.4 vorhandenen oder entwickelten Funktionen anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren eingesetzt. Dieses beinhaltet eine Signalerkennung im Spektrum, gefolgt von der Bestimmung der Linienbreite in Vorbereitung der numerischen Integration. Die Spektren werden mit einer alternativen Phasenkorrekturmethode auf Basis der Entropieminimierung<sup>[62,90]</sup> vorbehandelt und die detektierten Signale in einem Bereich über das 16-fache der Linienbreite integriert. Nach Abschluss dieser Routine werden die quantitativen Ergebnisse aus der Integration in Form eines Excel-Tabellenblatts ausgegeben. Sofern keine unerwarteten Veränderungen der Spektren auftreten konnte so eine zuverlässige automatisierte Datenauswertung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erreicht werden.

## 6.3 Ergebnisse in Labor- und Prozessumgebung

Dieser Abschnitt beschreibt Ergebnisse von Versuchen im Rahmen der Entwicklung einer prozessanalytischen Methode für die Anwendung in einem industriellen Umfeld der CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Aminlösungen. Der Fokus liegt dabei auf den Ergebnissen die mittels Online-NMR-Spektroskopie an einem Laborversuchsaufbau erhalten wurden. Diese dienen hier als quantitative Referenz zur Entwicklung von statistischen Auswertemodellen für die Online-Raman-Spektroskopie, welche in eine realitätsnahen Prozessumgebung einer Miniplant-Anlage erprobt werden.

### 6.3.1 Qualitative Betrachtung und Signalzuordnung im NMR-Spektrum

In dieser Messreihe wurden sowohl Protonen-, als auch Kohlenstoff-13-NMR-Spektren verwendet. Vor der quantitativen Datenauswertung muss eine Signalzuordnung zu den auftretenden Spezies innerhalb des Reaktionssystems erfolgen. Bei dieser Anwendung gestaltete sich dieser Arbeitsschritt als sehr einfach, da hier auf bereits vorhandene Literaturwerte<sup>[85]</sup> zurückgegriffen werden konnte. Abb. 6.4 zeigt exemplarisch ein <sup>1</sup>H-, sowie ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum mittlerer Beladung mit einer Zuordnung der Signale zu den bei der Absorption auftretenden Spezies.

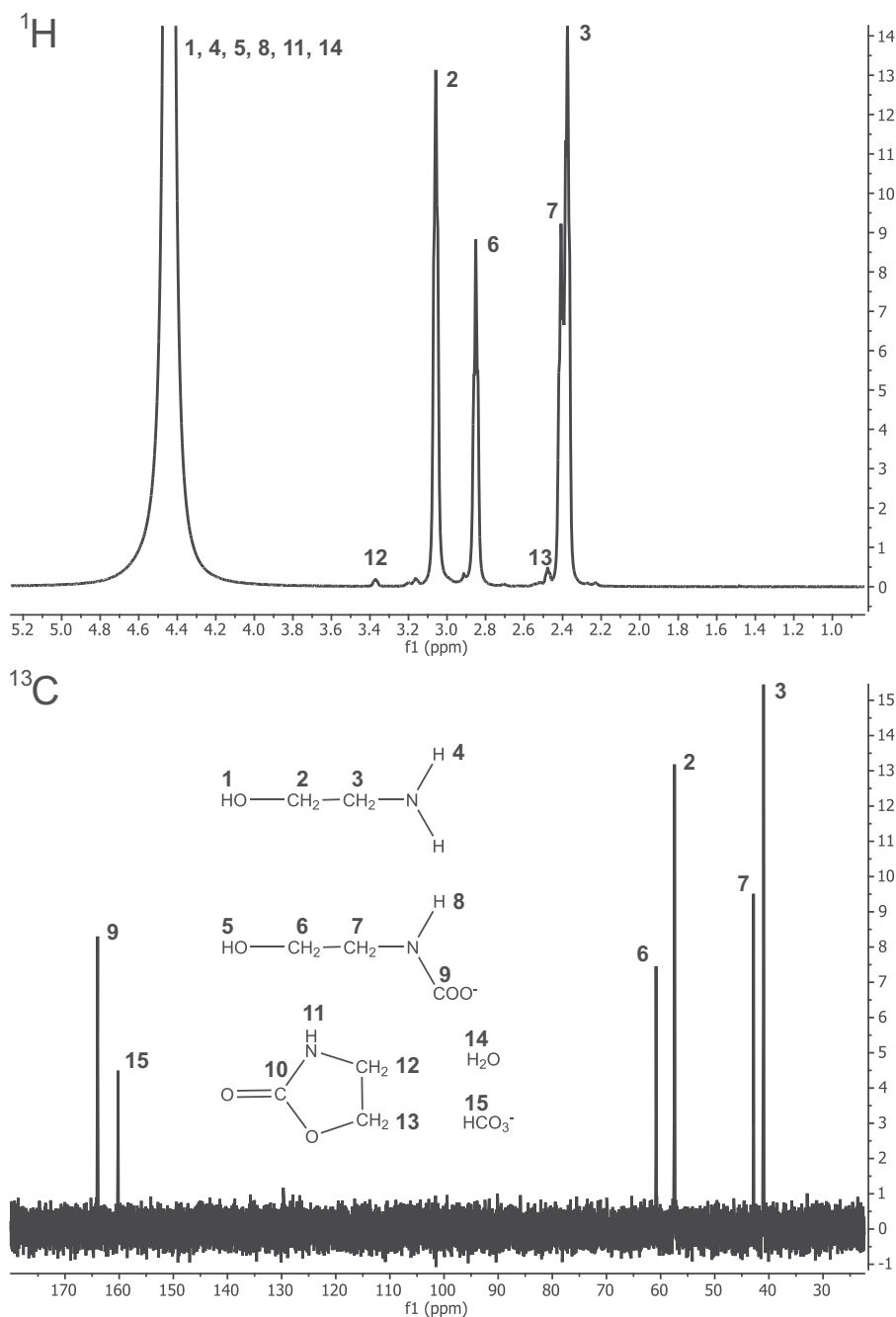


Abbildung 6.4: Signalzuordnung im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum einer mit CO<sub>2</sub> beladenen MEA-Lösung,  $\omega_{\text{MEA}}=0,3002$ ,  $\tilde{m}_{\text{CO}_2}=0,5386$  mol CO<sub>2</sub>/mol MEA.

Im Gegensatz zu den Literaturdaten von Böttinger *et al.*<sup>[85]</sup> ist das gering konzentrierte cyclische Nebenprodukt 2-Oxazolidon im Kohlenstoff-13-Spektrum nicht nachweisbar. Im Protonenspektrum sind zwei Signale dieser Verbindung mit geringer Intensität erkennbar. Dies liegt in der vergleichsweise geringen Messzeit begründet, da diese Studie nicht auf die Aufklärung gering konzentrierter Nebenprodukte abzielt. Weiterhin tritt diese Verbindung erst bei hohen Beladungen auf, die sich im Randbereich des hier betrachteten Arbeitsbereiches der zugrundeliegenden Miniplant-Applikation befinden.

Je nach Beladungszustand der MEA-Lösung verändert sich die Verteilung des Kohlenstoffdioxids auf die unterschiedlichen Spezies dieses Chemisorptionssystems. Dies ist beispielhaft am Spektrenverlauf über insgesamt fünf CO<sub>2</sub>-Additionsschritte gezeigt (Abb. 6.5). Die angegebenen Werte für den Beladungszustand wurden aus den gravimetrischen Daten errechnet.

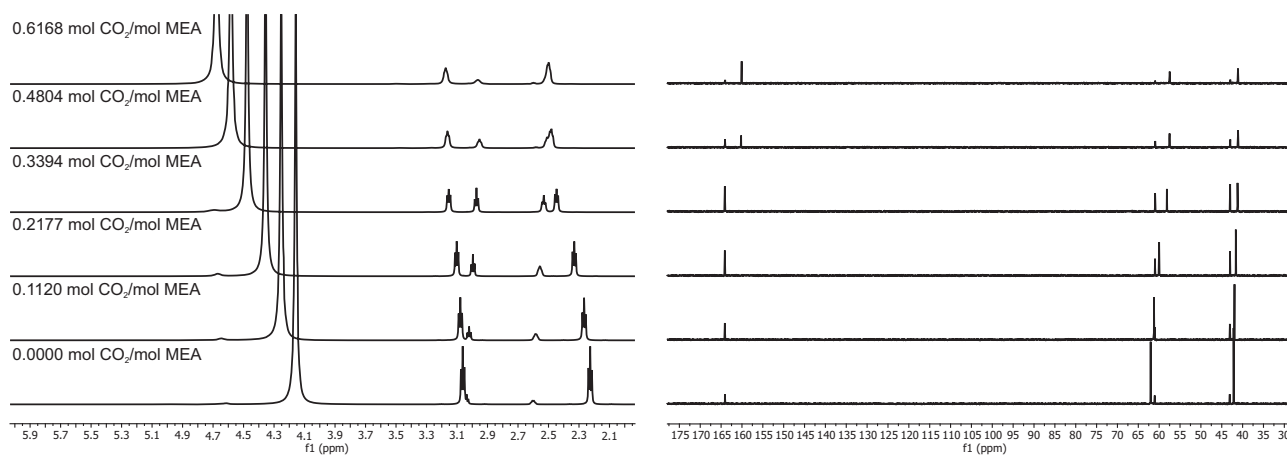


Abbildung 6.5: Verlauf der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit steigender Beladung am Beispiel von insgesamt fünf Additionen Kohlenstoffdioxid.

Zusätzlich zu den Veränderungen der Verteilung, welche mit einer Variation der Signalintensitäten einhergeht, tritt mit steigender Beladung mit CO<sub>2</sub> eine Tieffeldverschiebung des Wassersignals im Protonenspektrum auf. Dieser Effekt lässt sich auf das Absinken des pH-Werts mit steigender Aufnahme von Kohlenstoffdioxid zurückführen.

### 6.3.2 Bestimmung der MEA-Konzentration

Neben der CO<sub>2</sub>-Beladung kann aus dem NMR-Spektrum auch die Konzentration an Monoethanolamin bestimmt werden. Durch den direkten Vergleich der Resultate der NMR-Spektroskopie mit den gravimetrischen Daten ist so eine gute Überprüfung der Eignung dieser Methode für diese Anwendung möglich. Dazu wurden bevorzugt die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der unbeladenen Lösung verwendet und mittels Bandenanpassung ausgewertet. Prinzipiell besteht jedoch auch die Möglichkeit diese Bestimmung anhand von Spektren der beladenen Lösung vorzunehmen, wobei hier eng benachbarte Signale die Flächenbestimmung erschweren. Bei der Betrachtung aller neun Versuchstage zeigt sich eine maximale relative Abweichung zwischen diesen Daten von 3,23% (vergl. Tab. 6.1).

Tabelle 6.1: Vergleich der bestimmten MEA-Konzentration aus der NMR-Spektroskopie und der Gravimetrie

#	$\omega_{\text{MEA, grav.}}/\%$	$\omega_{\text{MEA, NMR}}/\%$	abs. Abweichung
1	30,04	30,27	0,23
2	30,10	30,45	0,35
3	30,02	30,44	0,42
4	30,01	29,22	-0,79
5	25,06	24,24	-0,82
6	35,04	34,94	-0,10
7	30,02	29,78	-0,24
8	30,06	30,01	-0,05
9	35,37	35,47	0,10

Es zeigen sich sowohl Abweichungen zu höheren, als auch niedrigeren MEA-Konzentrationen, sodass hier kein systematischer Trend vorliegt. Die höchsten Abweichungen an den Messtagen vier und fünf könnten zu einem Teil auf Verluste durch eine eventuell auftretende Verdampfung von Monoethanolamin während der Befüllung des Autoklavs hindeuten. Ein zuverlässiger Beweis für diese Hypothese kann jedoch allein auf Basis dieser Daten nicht erbracht werden.

### 6.3.3 Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung und Vergleich zur Gravimetrie

Analog zum Vergleich der MEA-Konzentration wurden auch die Ergebnisse der CO<sub>2</sub>-Beladung zwischen NMR-spektroskopischer und gravimetrischer Bestimmung verglichen. Dafür wurde in diesem Fall ein Paritätsplot auf Basis der Ergebnisse aus der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie erstellt und die zugehörigen Residuen betrachtet. Einige Experimente zeigen hohe relative Abweichungen von bis zu 12%, welche sich jedoch mit den Erfahrungen aus der Literatur<sup>[85]</sup> deckt. Der Residualplot zeigt, dass die beobachteten Abweichungen über den gesamten Bereich zufällig verteilt vorliegen und keinem systematischen Trend folgen (Abb. 6.6).

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bietet trotz der Nachteile einer geringeren Empfindlichkeit und damit korrelierten längeren Messzeiten einen größeren spektralen Bereich und eine höhere Dispersion. Da alle während der Chemisorption auftretenden Spezies mindestens ein Kohlenstoffatom beinhalten ist diese Methode prädestiniert für die quantitative Betrachtung der Speziesverteilung. Die gute Trennung der unterschiedlichen Signale vereinfacht die Auswertung zur Bestimmung der Flächenanteile im Spektrum. Durch die Ausrichtung dieser Studie auf die

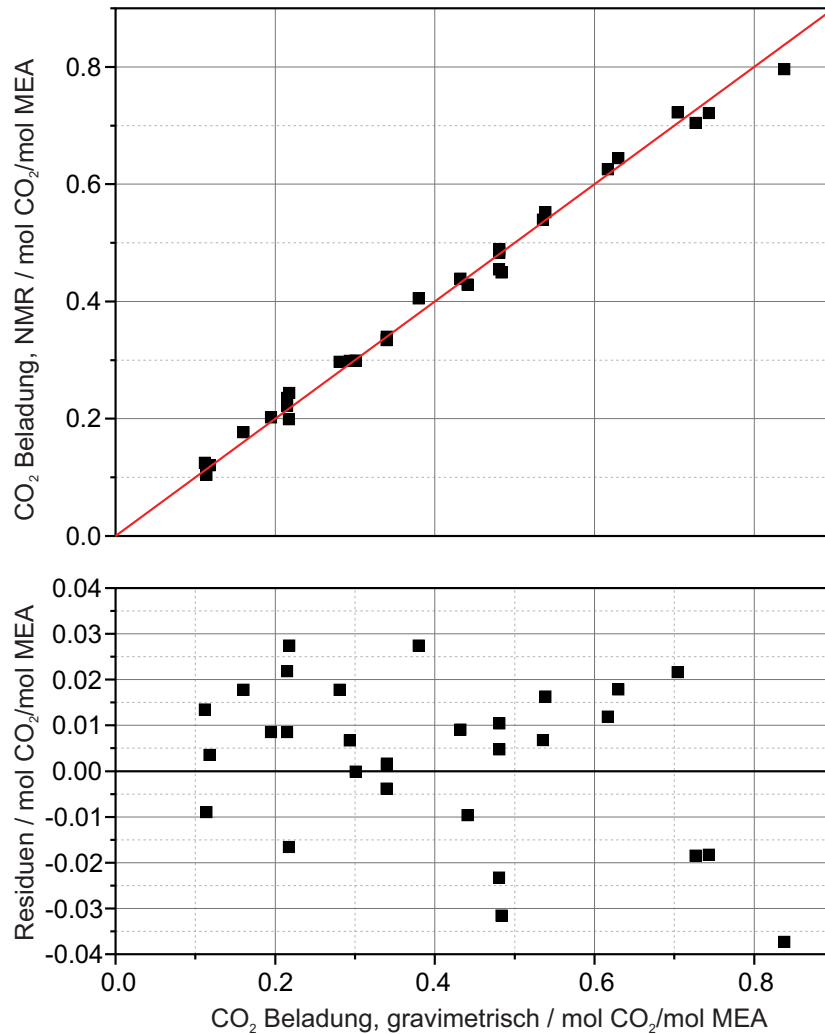


Abbildung 6.6: Paritätsplot zum Vergleich der Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Beladung aus der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie und der Gravimetrie.

Hauptkomponenten ohne den Anspruch der vollständigen Aufklärung gering konzentrierter Neben- und Zerfallsprodukte konnten die quantitativen <sup>13</sup>C-NMR-Experimente mit einem Zeitaufwand von 27 min pro Messpunkt durchgeführt werden.

### 6.3.4 Quantitative Bestimmung der Speziesverteilung während der Absorption

Mit den während der Laborversuchen aufgezeichneten Daten der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie wurde die quantitative Speziesverteilung unter den drei Hauptkomponenten MEA/MEA<sup>+</sup>, MEACOO<sup>-</sup>, sowie HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Beladung bestimmt. Die Online-NMR-Spektroskopie bietet dabei die einzigartige Möglichkeit der direkten Relativquantifizierung auf Basis des Vergleichs von Signalfächern im Spektrum. Dafür wurde hier die 100 %-Methode ein-



gesetzt, die auf der Annahme beruht, dass alle Komponenten im Spektrum detektiert werden. Dies erfordert keine Modifizierung des Prozesses durch Zugabe weiterer Substanzen und ist unter realistischen Prozessbedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur anwendbar. Die erhaltene Speziesverteilung im Vergleich zu Literaturwerten, wie sie von Böttinger *et al.*<sup>[85]</sup> bestimmt wurden, ist in Abb. 6.7 dargestellt. Für die bessere Vergleichbarkeit wurden die aus der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie erhaltenen Stoffmengenanteile auf die MEA-Konzentration normiert, um so die wahren Stoffmengenanteile in Bezug auf die Verdünnung im wässrigen System zu erhalten.

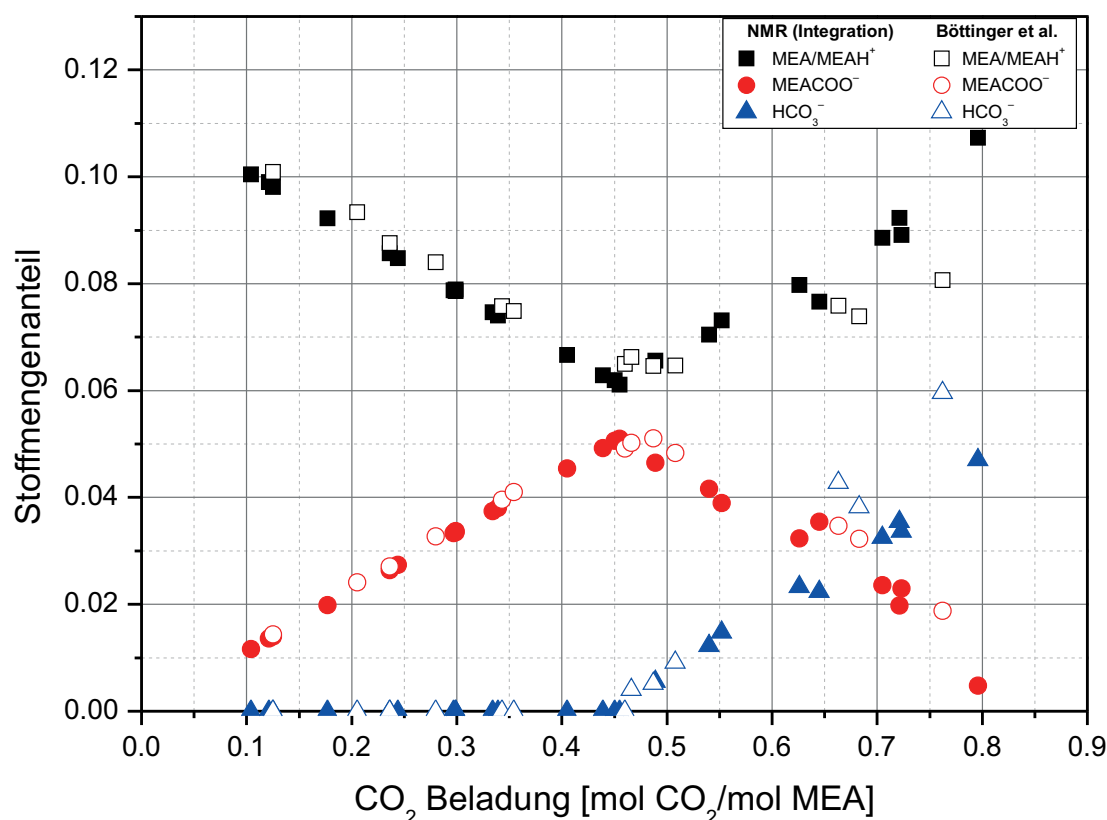


Abbildung 6.7: Speziesverteilung in Abhängigkeit der Beladung mit CO<sub>2</sub> auf Basis der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie im Vergleich mit Literaturwerten von Böttinger *et al.*<sup>[85]</sup>.

Es zeigt sich eine allgemein sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Bei hohen Beladungen treten größere Abweichungen auf, die auf technische Unterschiede in der Art des für die Bestimmung verwendeten Versuchsaufbaus zurückgeführt werden. Während Böttinger *et al.* eine Druckapparatur mit Verdrängerkolben zur vollständigen Eliminierung der Gasphase einsetzten, erfolgt die Bestimmung im hier vorgestellten Laborversuchsaufbau in einem Druckautoklav mit einem freien Gasraum oberhalb der Lösung. Die in Abschnitt 6.2 diskutierte Druckkorrektur der im Gasraum vorliegenden Menge CO<sub>2</sub> vermindert zwar den Einfluss dieses Umstands, kann hier aber scheinbar keine vollständige Kompensation erreichen.



In Bezug auf die Stöchiometrie der Reaktion sind Beladungen bis 0,5 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA unter Ausbildung der Carbamatspezies MEACOO<sup>-</sup> möglich. Dies wird durch die Beobachtungen in Abb. 6.7 bestätigt. Entsprechend ist eine Abnahme der kombinierten Spezies aus MEA und protoniertem MEA zu verzeichnen. Diese Komponenten lassen sich durch die strukturelle Ähnlichkeit und die Geschwindigkeit des Protonenaustausches in der NMR-Spektroskopie nicht getrennt bestimmen.

Die Bildung weiterer Spezies ermöglicht die Aufnahme von CO<sub>2</sub> überhalb dieses Beladungszustandes. Dies wird hauptsächlich in Form von Hydrogencarbonat im System beobachtet, während der im Carbamat gespeicherte CO<sub>2</sub>-Anteil abnimmt. Weitere Spezies, wie das Nebenprodukt 2-Oxazolidon, sowie physikalisch gelöstes CO<sub>2</sub>, wie sie von Böttinger *et al.*<sup>[85]</sup> beobachtet wurden konnten in diesen Experimenten nicht nachgewiesen werden. Dies ist hauptsächlich auf die erheblich geringeren Messzeiten in diesen Experimenten zurückzuführen, steht aber auch mit einem eingeschränkteren betrachteten Beladungsbereich in Zusammenhang.

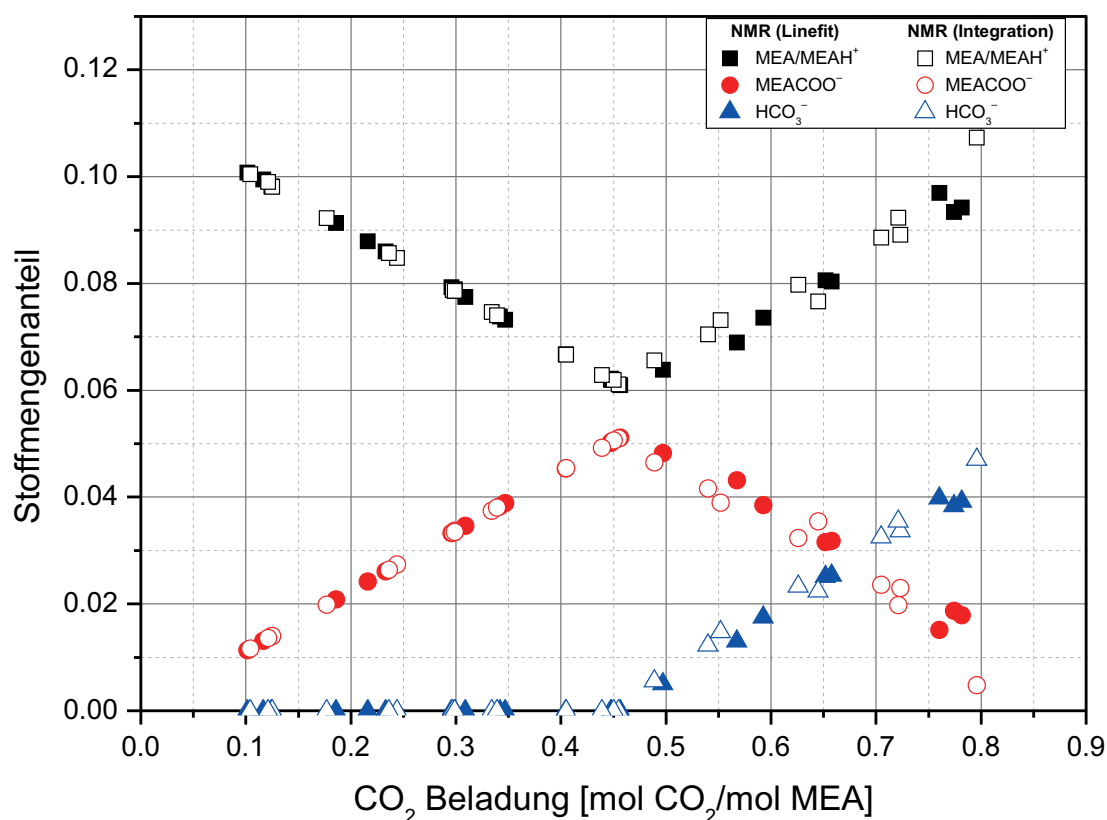


Abbildung 6.8: Vergleich der Auswertungsmethoden der numerischen Integration und Bandenanpassung am Beispiel der Speziesverteilung in Abhängigkeit der Beladung mit CO<sub>2</sub>.

Zusätzlich zu dem Vergleich mit den Daten aus der Literatur wurden zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Signalfächen im NMR-Spektrum anhand dieser Speziesvertei-

lung verglichen. Die Daten in Abb. 6.7 wurden über die Methode der numerischen Integration über einen Bereich des 16-fachen der Linienbreite bestimmt. In Fällen wo dies durch spektrale Überlappungen nicht möglich war, kam eine Reduktion auf das Achtfache der Linienbreite zur Anwendung. Zum Zweck der automatisierten Datenauswertung wurde hier ein MATLAB-Skript eingesetzt. Für die Überprüfung dieser Ergebnisse wurden die Spektren zusätzlich mit der Methode der Bandenanpassung bestimmt und die Werte anhand der bereits diskutierten Speziesverteilung miteinander verglichen (Abb. 6.8). Auch hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung beider Methoden. Leichte Verschiebungen der Datenpunkte basieren auf einer Veränderung der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung in Abhängigkeit der verwendeten Auswertungsmethode. Die den Abb. 6.7 und 6.8 zugrundeliegenden Daten sind in den Tab. A.14 und A.15 im Anhang dieser Arbeit enthalten.

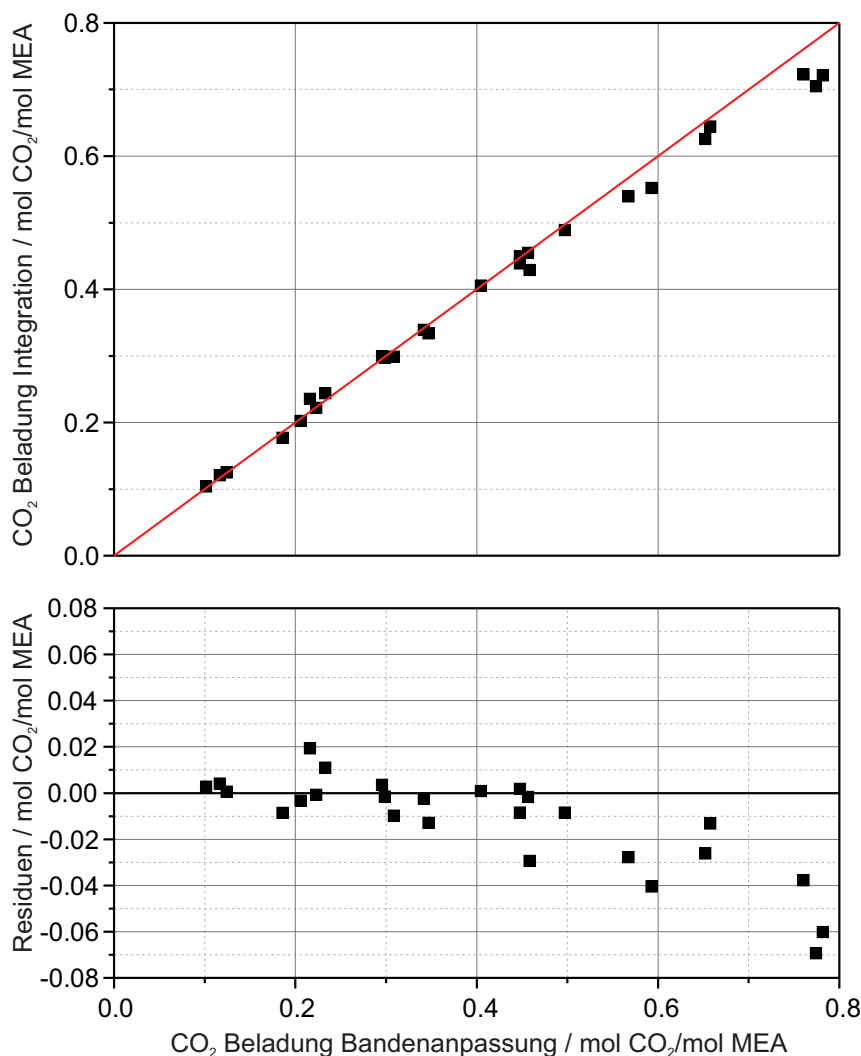


Abbildung 6.9: Paritätsplot zwischen den Ergebnissen der Auswertungsmethoden numerische Integration und Bandenanpassung zur Bestimmung der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung.



Aufgrund der zentralen Bedeutung der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung als Referenzwert für die Entwicklung der nachfolgend diskutierten Auswertungsmodelle für die Raman-Spektroskopie wurde zusätzlich ein Paritätsplot zwischen der numerischen Integration und der Bandenanpassung erstellt (Abb. 6.9). Dies bietet die Möglichkeit zu einer genaueren Betrachtung des Einflusses der Auswahl der NMR-Auswertungsmethode auf die Bestimmung des Beladungszustands der Aminlösung. In den Residuen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem erwarteten linearen Verlauf im Bereich bis zu einer CO<sub>2</sub>-Beladung von etwa 0,5 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA. Oberhalb dieses Werts ist ein nichtlineares Verhalten in Form eines Drifts der Residuen in den negativen Bereich erkennbar. Dies wird auch in der Lage der Punkte bezogen auf die lineare Funktion deutlich. Die Ursache wird hier in Veränderungen der Signalform vermutet, welche zu Abweichungen in der Methode der Bandenanpassung führt. Da im weiteren Verlauf die Ergebnisse der Methode der numerischen Integration als Referenzwerte Verwendung finden ist dieser beobachtete Einfluss in der folgenden Betrachtung der Modellentwicklung für die Raman-Spektroskopie nicht relevant.

### 6.3.5 Entwicklung von Auswertemodellen für die Raman-Spektroskopie

Der erste Schritt bei der Erstellung geeigneter Auswertemodelle für die Raman-Spektroskopie ist die Identifikation relevanter Spektralbereiche in denen eine signifikante Veränderung der Spektren bei Variation der CO<sub>2</sub>-Beladung auftritt. Bei Betrachtung des gesamten Raman-Spektrums sind alle Signale in den Bereichen 400–1500 cm<sup>-1</sup> und 2700–3100 cm<sup>-1</sup> enthalten. Abb. 6.10 zeigt beispielhaft die Veränderungen in diesen beiden Spektralbereichen im Verlauf eines Experiments mit sechs Additionsschritten CO<sub>2</sub>.

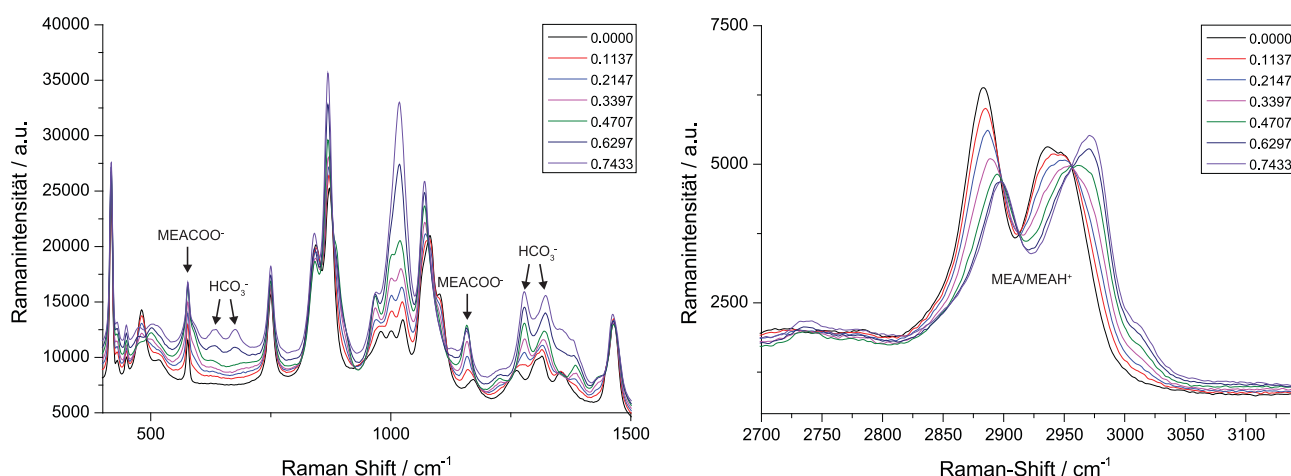


Abbildung 6.10: Änderungen im Raman-Spektrum mit steigender CO<sub>2</sub>-Beladung in beiden relevanten Spektralbereichen mit Zuordnung zu auftretenden Spezies.



Allein durch die visuelle Begutachtung der Spektralbereiche war hier bereits eine Zuordnung einiger Banden zu im System auftretenden Spezies möglich. So konnten die Banden bei 577 und 1158 cm<sup>-1</sup> der Carbamatspezies, sowie die Banden bei 634, 675, 1278 und 1322 cm<sup>-1</sup> der Komponente Hydrogencarbonat zugewiesen werden. Eine Information über den Anteil Monoethanolamin, sowie der zugehörigen protonierten MEA-Spezies ist in den zwischen 2883 und 2972 cm<sup>-1</sup> auftretenden Banden im höheren Spektralbereich enthalten. Zur Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung kommt in den folgend diskutierten Modellen die statistische Methode der Partial Least Squares Regression (PLS-R) zum Einsatz. Dabei handelt es sich um sog. PLS1-Modelle, die eine Vorhersage einer Zielvariable, in diesem Fall der CO<sub>2</sub>-Beladung, aus einem zuvor ausgewählten Spektralbereich ermöglichen.

PLS Modelle zeigen im Allgemeinen eine geringe Toleranz auf Veränderungen im Spektrum, die durch externe, zuvor nicht-kalibrierte Effekte erzeugt werden. Speziell bei dem in dieser Arbeit betrachteten Transfer einer Laborkalibration in das technische Umfeld einer Miniplant-Anlage sind diese Einflüsse beispielsweise durch Variationen in der Einbauposition der Sonde oder der Länge des eingesetzten Lichtwellenleiters zu erwarten. Weiterhin können durch den größeren Maßstab, sowie die erheblich längere Betriebszeit dieses Aufbaus Effekte wie Nebenproduktbildung oder Zerfallsprozesse auftreten, die in der kurzen Laufzeit eines Laborexperiments nicht abgebildet werden können. Zur Verdeutlichung dieser externen Einflüsse ist der Vergleich zwischen Spektren ohne Vorbehandlung, die im Labor und an der Miniplant-Anlage aufgezeichnet wurden in Abb. 6.11 gezeigt.

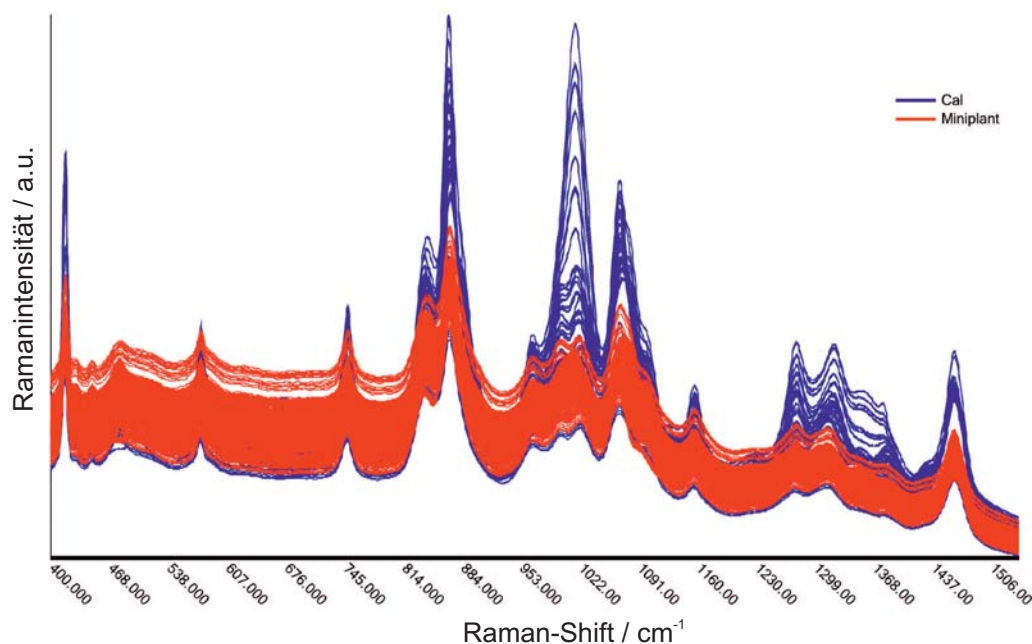


Abbildung 6.11: Vergleich der Raman-Spektren aus Laborkalibration (blau) und Miniplant-Applikation (rot) mit Einfluss der unterschiedlichen Hardwarekonfiguration.

Es zeigt sich ein deutlicher Intensitätsunterschied, der hauptsächlich auf die Verlängerung des eingesetzten Lichtwellenleiters um weitere 100 m zurückgeführt wird. Diese systematische Änderung im Aufbau war notwendig, da das Spektrometer außerhalb des explosionsgefährdeten Bereichs der Anlage aufgestellt werden musste.

Dies stellt ein typisches Dilemma bei der Entwicklung robuster Kalibriermodelle dar, die einen Zusammenhang zwischen qualitativ hochwertigen Labordaten und realen Betriebsdaten herstellen müssen. Ein solcher Kompromiss wird durch Datenvorbehandlungsmethoden erreicht, die hier anhand von drei unabhängigen PLS1-Modellen miteinander verglichen werden. Diese Modelle werden in der nachfolgenden Betrachtung als Modell A, B und C bezeichnet. Für die Modellentwicklung zur Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung wurde ausschließlich der vordere Spektralbereich zwischen 400 und 1540 cm<sup>-1</sup> verwendet. In Modell A wurden die Spektren zunächst einer Intensitätsnormierung über einen Bereich (Range-Normierung) unterzogen und anschließend ein Savitzky-Golay-Filter in 1. Ableitung angewendet. Diese Reihenfolge wurde in Modell B umgekehrt, sodass in diesem Fall eine Peaknormierung auf die Bande bei 418 cm<sup>-1</sup> nach der Glättung erfolgte. Diese Bande geht auf das in der Tauchsonde verwendete Saphirfenster zurück und ist somit unabhängig vom betrachteten System. Modell C basiert auf der versuchsweisen Anwendung eines Algorithmus der erweiterten multiplikativen Streukorrektur (EMSC) in Kombination mit einer Peaknormierung analog zu Modell B. Dieses Verfahren wurde ursprünglich für die Anwendung in der IR-Spektroskopie entwickelt<sup>[91]</sup>, wo es eine Trennung der Anteile physikalischer Streuprozesse und der eigentlichen Absorption erlaubt. Das mathematische Grundprinzip lässt sich auch auf die Raman-Spektroskopie anwenden und bietet einen Ansatz externe Streuprozesse zu berücksichtigen, wie sie in technischen Bereichen beispielsweise durch Gasblasen oder Partikel auftreten können.

In Ermangelung eines externen Datensatzes zur Validierung erfolgte eine interne Kreuzvalidierung der Datensätze mit Hilfe eines Leave-one-out Algorithmus. Dieses Prinzip ist im Vergleich zur externen Validierung schematisch im Anhang in Abb. A.6 dargestellt. Ein Modellvergleich ist anhand der Root Mean Square Errors of Calibration (RMSEC) und Cross Validation (RMSECV), sowie des Achsenabschnitts (Offset) in Tab. 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Vergleich der PLS1-Modelle für die Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung

Modell	Faktoren	Vergleichsgröße/mol CO <sub>2</sub> /mol MEA		
		RMSEC	RMSECV	Offset
A	1	0,0241	0,0265	0,0067
B	1	0,0247	0,0269	0,0076
C	2	0,0172	0,0197	0,0022



Die Modelle A und B zeigen sehr ähnliche Werte, während die Ergebnisse des Modells C geringer ausfallen. Trotz dieser augenscheinlich besseren Werte ist dieses Modell mit Bezug auf in der Literatur bekannte Schwierigkeiten bei der Quantifizierung mit der EMSC-Methode<sup>[92]</sup> kritisch zu betrachten. Die in Tab. 6.2 gegebenen Werte sind somit für die Bewertung der Modelle hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in der technischen Anwendung nur bedingt geeignet. Dies wird erst im folgenden Abschnitt in der Anwendung an realen Prozessdaten deutlich.

Eine detailliertere Beschreibung der entwickelten Vorhersagemodelle für die CO<sub>2</sub>-Beladung, als auch ein zusätzliches Modell für die Vorhersage des Aminmassengehalts befindet sich in Abschnitt A.5.2 im Anhang dieser Arbeit.

### 6.3.6 Anwendung der Raman-Spektroskopie an einer Miniplant-Anlage

Für die Überprüfung der Eignung und der Transferierbarkeit der im Labor entwickelten Modelle in einer technischen Umgebung wurde die Raman-Spektroskopie als Online-Methode am Gasaufbereitungsteil der Miniplant-Anlage zur oxidativen Kopplung von Methan (OCM-Prozess) an der TU Berlin installiert. Im Rahmen einer insgesamt 160 Stunden dauernden Anlagenbetriebsstudie am Fachgebiet für Dynamik und Betrieb technischer Anlagen konnten Daten in unterschiedlichen Betriebssituationen der Anlage gesammelt werden. Innerhalb des Aufbaus der Miniplant-Anlage waren dazu drei Sondenpositionen installiert, die sich jeweils am Auslass der Absorptionskolonne, des Flash, sowie der Desorptionskolonne befanden (vergl. 6.1). Durch Kugelhähne abtrennbar war ein Wechsel der Sondenposition in wenigen Minuten und mit geringer Auswirkung auf den Betriebszustand der Anlage möglich.

Die Daten wurden mit entsprechendem Zeitstempel abgelegt und anschließend mit den drei Modellen für die Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung, sowie dem Modell für den Amin-Massenanteil ausgewertet. In zukünftigen Betriebsstudien soll mit Hilfe von robusten Modellen auch eine direkte Bestimmung in Echtzeit (in Bezug auf den Prozess) erfolgen. Gemäß der Ausführungen in Abschnitt 6.1.1 wäre so die unmittelbare Verwendung der Auswertungsergebnisse aus den spektroskopischen Daten für Steuerungs- und Regelprozesse durch das Prozessleitsystem möglich.

In Abb. 6.12 ist beispielhaft ein Betriebstag der Anlage in Bezug auf die Auswertung der gesammelten Daten mit Hilfe der drei entwickelten PLS-Modelle vorgestellt. Zusätzlich sind die Ergebnisse aus der regelmäßig durchgeführten Offline-Referenzanalytik angegeben. Diese besteht aus einer Kombination einer Methode der Gaschromatographie zur Bestimmung des MEA-Gehalts, sowie einer Titration zur Ermittlung des CO<sub>2</sub>-Gehalts. Die CO<sub>2</sub>-Beladung in der Probe wird aus den Ergebnissen beider Methoden berechnet. Dies hat den Nachteil, dass sich





jeder Fehler in einer einzelnen Methode direkt auf das Ergebnis auswirkt. Weiterhin ist für eine repräsentative Probenahme an diesem druckbeaufschlagten System eine Erhaltung des Drucks essentiell, da es ansonsten während der Entnahme zu einem Ausgasen von Kohlenstoffdioxid kommt, was bereits vor der Bestimmung zu verfälschten Ergebnissen führt. Zur Orientierung des aktuellen Betriebszustands der Anlage ist zusätzlich die zum jeweiligen Zeitpunkt anliegende prozentuale Leistung des Heizelements der Desorberkolonne angegeben.

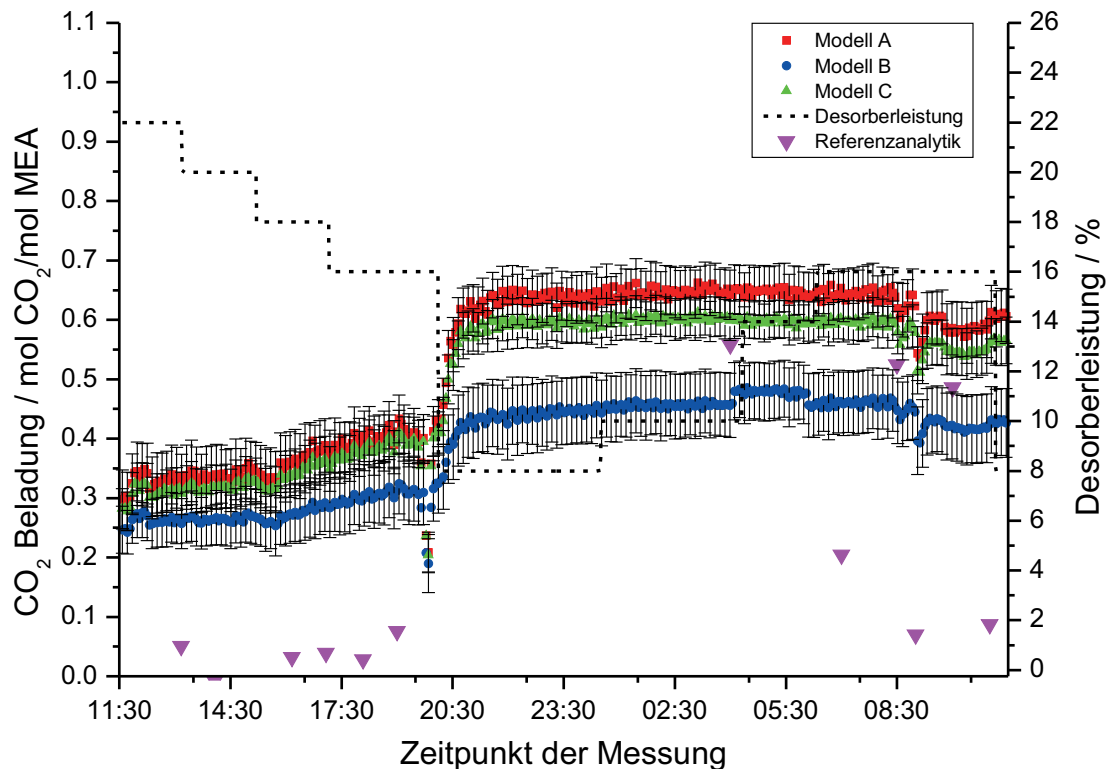


Abbildung 6.12: Vorhersagen der Modelle A–C für die Messtelle „Flash“ anhand Daten des Zeitraums vom 04.–05.03.2014 im Vergleich mit der Referenzanalytik, sowie der prozentualen Desorberleistung.

Alle Modelle sind in der Lage die Dynamik des Systems in Form des gleichen Trends abzubilden und weisen eine geringe Streuung zwischen den Datenpunkten auf. Es wird jedoch ein signifikanter Offset zwischen den Absolutwerten beobachtet, sodass aus den Modellen A und C höhere Werte für den Beladungszustand erhalten werden als aus Modell B. Der relative Vorhersagefehler liegt im Fall von A und B im Mittel zwischen 15 und 16 %, während das Modell C einen geringeren Mittelwert von 11,5 % erreicht.

Bereits in diesem ersten Beispiel zeigt sich ein massives Problem bei der Referenzanalytik. Ein Großteil der erhaltenen Werte ist bezogen auf den Betriebszustand der Anlage viel zu gering. Lediglich drei Datenpunkte, die in der Nachtschicht bestimmt wurden liegen innerhalb eines plausiblen Bereichs um eine Beladung von 0,5 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA. Unabhängig von der

geringen Anzahl befinden sich diese drei Datenpunkte zentral zwischen den Vorhersagen der Modelle B und C, sodass keine konkrete Modellvalidierung bzw. -auswahl im Vergleich mit diesen Werten möglich ist. Die Abweichungen sind sehr wahrscheinlich auf die erwarteten Probleme einer kombinierten Bestimmungsmethode, sowie einer nicht repräsentativen Probenahme zurückzuführen. Zusätzlich zu dieser generellen Problematik kommt es durch den Schichtbetrieb regelmäßig zu einem Wechsel des Personals zur Probenahme sowie Probenvorbereitung. Dieser zusätzliche Einfluss lässt sich durch gewissenhafte Durchführung nach einer eindeutigen Standardarbeitsanweisung vermindern, kann jedoch niemals komplett eliminiert werden.

In Bezug auf die Desorberleistung zeigt sich kein signifikanter Einfluss kleiner Veränderungen. Der beobachtete Trend eines höheren Beladungszustandes bei verminderter Desorberleistung ist jedoch plausibel durch die geringere Regeneration der MEA-Lösung. Neben diesem Beispiel sind die Ergebnisse der übrigen Anlagenbetriebstage im Anhang der Arbeit in Abschnitt A.5.3 erläutert.

Zusätzlich zu den Modellen für die Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung wurde auch das entwickelte Modell für die Bestimmung des MEA-Gehalts an den Datensätzen des Miniplant-Betriebs erprobt. Beispielhaft ist der Verlauf vom 06.03.2014 mit am Auslass der Desorptionskolonne gezeigt (Abb. 6.13).

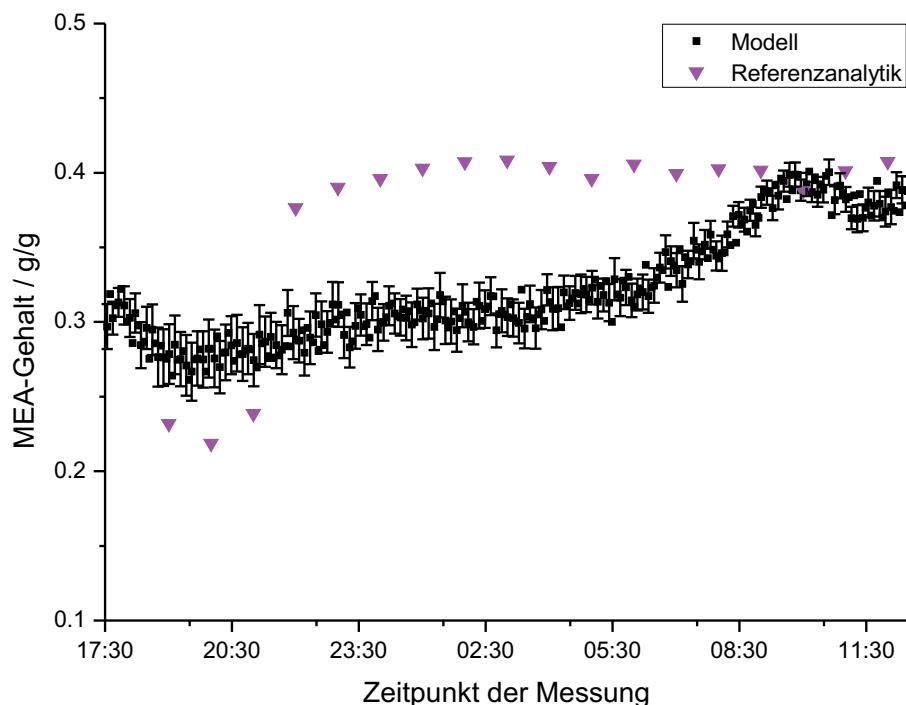


Abbildung 6.13: Ergebnisse des Modells zur Vorhersage des MEA-Massengehalts für die Messstelle am Auslass der Desorptionskolonne anhand Daten des Zeitraums vom 06.–07.03.2014 im Vergleich mit der Referenzanalytik.

Da bereits im Rahmen der Validierung im Labor ein signifikanter Einfluss der Beladung auf das Modell festgestellt wurde war hier die Erwartung, dass das Modell am zuverlässigsten an einer Position mit möglichst konstanter geringer Beladung funktioniert.

Im Gegensatz zu den Referenzwerten zur CO<sub>2</sub>-Beladung zeigt die Gaschromatographie in diesem Fall plausible Werte eines MEA-Gehalts um einen Wert von etwa 0,4 g MEA/g Lösung. Das Vorhersagemodell auf Basis der Raman-Spektren liefert anfänglich im Vergleich geringere Werte. Betrachtet man analog dazu den Verlauf des Beladungszustands (Abb. A.13) so lässt sich der Einfluss der sich verändernden Beladung mit Kohlendioxid auf dieses Modell gut erkennen. Am Ende des betrachteten Zeitraums ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Gaschromatographie und den Vorhersagewerten des Modells zu verzeichnen. Die geringe Beladung zu diesem Zeitpunkt ermöglicht offensichtlich die Anwendung dieses Modells. Hier sind weitere Betrachtungen notwendig, um die Anwendbarkeit des Modells unabhängig vom Beladungszustand zu erreichen.

### 6.3.7 Modellvergleich mit externer Auswertung

Die Beobachtungen in den Daten der Anlagenbetriebsstudie ergaben einen großen Einfluss der Spektrenvorbehandlung auf den absoluten Vorhersagewert in der Form eines signifikanten Offsets zwischen den Modellen. Durch die fehlerbehaftete Referenzanalytik war die geplante Modellvalidierung und -bewertung auf Basis dieser Werte nicht durchführbar. Bezüglich der erwarteten Werte für den Anlagenbetrieb stellte sich in Diskussionen mit den Anlagenbetreibern an der TU Berlin das Modell B als subjektiv am plausibelsten heraus. Diese Auswahl basiert jedoch ausschließlich auf Indizien ohne Möglichkeit der Bestätigung durch valide Referenzdaten.

Anhand des Datensatzes vom zweiten Anlagenbetriebstag konnte durch Datenaustausch mit Beumers *et al.*<sup>[93]</sup> von der RWTH Aachen ein zusätzliches externes Vorhersageergebnis erhalten werden. Dieses ist im Vergleich mit den Vorhersagen der Modelle A–C in Abb. 6.14 dargestellt.

Die Vorhersage basiert auf einem an der RWTH Aachen entwickelten kalibrationsfreien Verfahren<sup>[93]</sup> auf Basis des Indirect Hard Modeling (IHM), welches neben der Beladung auch Aussagen zur Speziesverteilung ermöglicht. Durch die erfolgreiche Validierung dieses Ansatzes mit Hilfe eines thermodynamischen Modells für das System MEA–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O bietet sich so eine Möglichkeit trotz der fehlenden externen Validierung die Präferenz der Eignung des Modells B zu stützen.

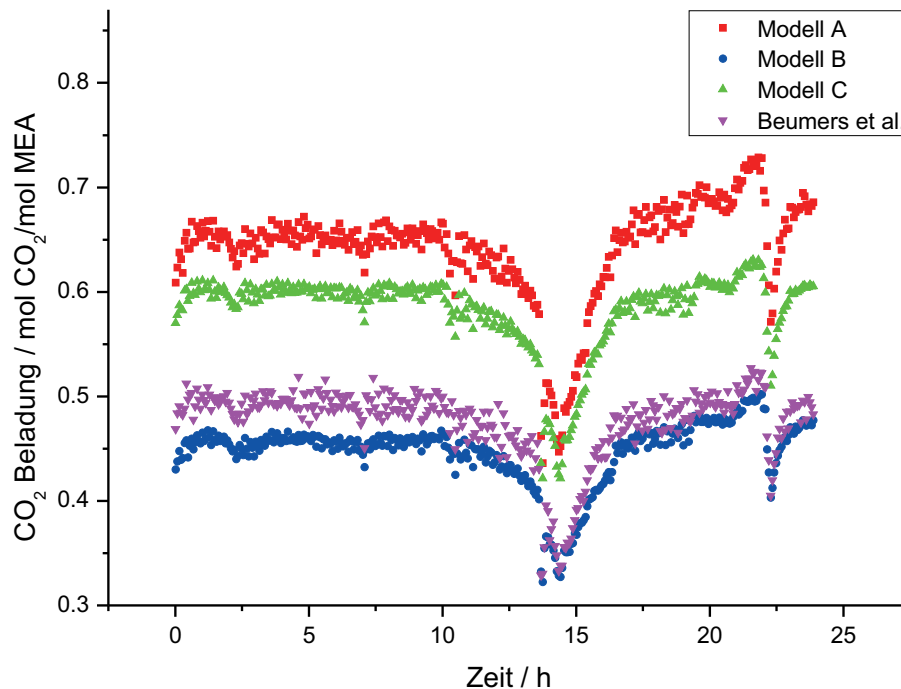


Abbildung 6.14: Vergleich der Ergebnisse der entwickelten PLS1-Modelle A–C anhand eines Betriebstages der Miniplant-Anlage. Zusätzlich Vergleich mit Ergebnissen aus einem kalibrationsfreien Ansatz<sup>[93]</sup> auf Basis des Indirect Hard Modeling (IHM).

In dieser Anwendung zeigte sich, dass die Raman-Spektroskopie allgemein gut geeignet ist für die Verfolgung dieses Prozesses. Die auf den quantitativen Referenzdaten der NMR-Spektroskopie basierende modellbasierte Kalibrierung zeigte auch bei der Anwendung auf reale Betriebsdaten vielversprechende Ergebnisse. In Abhängigkeit von der verwendeten Methode der Spektrenvorbehandlung konnten jedoch erstaunliche Abweichungen beobachtet werden. Neue, teils multispektrale, Methoden für die Modellbildung werden in der Zukunft wichtiger werden, um robuste Kalibriermodelle auch mit reduziertem Entwicklungs- und Wartungsaufwand zu erhalten. Dies ist ein erheblicher Faktor für den wirtschaftlichen Betrieb, insbesondere durch die Marktentwicklung hin zu immer kostengünstigeren Spektrometersystemen.



## 7 Hydroformylierung im mizellaren Stoffsystem

Dieses Kapitel behandelt die Entwicklung einer Prozessanalytik für die Reaktionsverfolgung der Hydroformylierung ausgehend von 1-Dodecen zum Produkt Tridecanal innerhalb einer durch ein nichtionisches Tensid stabilisierten Mikroemulsion. Wie im Fall des vorherigen Prozessbeispiels handelt es sich auch hier um eine Problemstellung aus dem Betrieb einer Miniplant-Anlage der TU Berlin. Nach einer Einführung in die Problematik der Hydroformylierung langkettiger Alkene und einem Literaturüberblick zum Einsatz spektroskopischer Verfahren in mizellaren Systemen erfolgt die Beschreibung der Methodenentwicklung. Diese umfasst in diesem Fall einen multispektroskopischen Ansatz mittels Hochfeld-, Niederfeld-NMR-, Raman-, sowie UV/VIS-Spektroskopie an einer Nachbildung des Prozesses in der Laborumgebung der BAM.

Nach umfassenden Sicherheitsbetrachtungen für die Verwendung von Synthesegas erfolgte die Durchführung von Kalibrationsexperimenten auf Basis eines Design of Experiments zur möglichst umfassenden Abdeckung des Arbeitsbereiches der Miniplant-Anlage. Die hohe Komplexität des Reaktionssystems in der Mikroemulsion stellt eine besondere Herausforderung, sowohl im Bereich der Hardware, als auch der Datenauswertung dar. Die aufgetretenen Probleme der verschiedenen Methoden werden diskutiert und ein Verfahren für die Auswertung der Daten der Online-NMR-Spektroskopie entwickelt. Auch in diesem Fall konnte die Online-Raman-Spektroskopie in der Prozessumgebung der Miniplant-Anlage implementiert werden. Da aus der quantitativen NMR-Spektroskopie aufgrund der Randbedingungen keine Referenzdaten erhalten werden konnten, erfolgte die Modellentwicklung basierend auf der gravimetrischen Startzusammensetzung der Reaktionsmischung. Diese im Labor erhaltenen multivariaten Vorhersagemodelle weisen aufgrund von Veränderungen des Zustands und einhergehend mit den physikalischen Eigenschaften der Emulsion nur eine lokal begrenzte Anwendbarkeit und Robustheit auf. Es zeigt sich jedoch, dass die NMR-Spektroskopie durch ihre hohe Linearität und ihre Eigenschaft als direkte Vergleichsmethode eine wichtige Rolle bei der Erforschung von heterogenen Systemen spielt.

### 7.1 Grundlagen und Kenntnisstand der Literatur

#### 7.1.1 Prozessvarianten und großtechnische Problemlösungen

Die zufällig von Otto Roelen 1938<sup>[94]</sup> entdeckte Reaktion der Hydroformylierung bildet heute die Grundlage eines bedeutenden industriellen Verfahrens. Das Produkt der homogen katalysierten Reaktion zwischen Alkenen und Synthesegas, einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlen-

monoxid, ist die Stoffgruppe der Aldehyde. Diese werden in der Wertschöpfungskette zumeist als Zwischenprodukt für weiterführende Syntheserouten benötigt. Als Katalysator kommen Übergangsmetallkomplexe, vorwiegend der Metalle Rhodium und Cobalt zum Einsatz. Durch die Wahl der Liganden ist die Beeinflussung der Reaktion sowohl hinsichtlich der Regio-<sup>[95,96]</sup>, als auch der Stereoselektivität<sup>[97,98]</sup> zu Gunsten eines favorisierten Produkts möglich.

Wie im ursprünglichen Verfahren bilden auch heute die kurzkettigen Alkene, insbesondere das Propen, den größten Anteil der durch Hydroformylierung umgesetzten Verbindungen. Roelen arbeitete jedoch bereits sehr früh an einer Möglichkeit auch höhere Alkene C<sub>11</sub>–C<sub>17</sub> aus der Fischer-Tropsch-Synthese einzusetzen.<sup>[99]</sup> Dies zielte auf die Produktion von Fettalkoholen<sup>[100]</sup> ab, welche durch Reduktion der entstandenen Aldehyde erhalten und als nichtionische Tenside in Wasch- und Kosmetikprodukten Verwendung finden.

Die Verwendung höherer Alkene mit geringer Wasserlöslichkeit geht einher mit der Problematik der hinreichenden Kontaktierung mit den meist hydrophilen Katalysatorcomplexen. Weiterhin ist die Entwicklung geeigneter Verfahren für die Trennung von Produkt und Katalysator aus dem Reaktionsgemisch erforderlich. Technisch wurden verschiedene Lösungsansätze in Form von industriellen Verfahren entwickelt, von denen vier Beispiele im Folgenden kurz skizziert werden:

**Rhone-Poulenc-/Ruhrchemie-Verfahren:**<sup>[101]</sup> Dieses Verfahren kommt vorwiegend für die Produktion von Butanal aus Propen zum Einsatz. Als Katalysator dient ein Rhodiumkomplex mit einem Triphenylphosphatrisulfonat-Liganden (TPPTS), der auch unter dem Namen Kuntz-Cornils-Katalysator bekannt ist.<sup>[102]</sup> Propen und Synthesegas werden der wässrigen Katalysatorlösung zugesetzt. Im Verlauf der Reaktion kommt es zur Ausbildung einer organischen Phase, die durch Phasenabscheidung eine Abtrennung von der wässrigen Katalysatorlösung ermöglicht. Dieses Verfahren stellt die erste Anwendung der Hydroformylierung in einem zweiphasigen Gemisch dar.

**BASF-Oxoverfahren:**<sup>[101]</sup> Im BASF-Prozess wird Cobaltcarbonylhydrid als Katalysator verwendet, welches eine gute Löslichkeit in der organischen Phase aufweist. Für die Abtrennung wird der Katalysator durch Zugabe von Sauerstoff oxidiert und somit in eine wasserlösliche Spezies überführt. Durch Zugabe von organischen Säuren wird eine Salzbildung erreicht, die eine Abtrennung über die wässrige Phase ermöglicht. Der Cobaltkatalysator wird nach einem Aufarbeitungsschritt dem Prozess erneut zugeführt.

**Shell-Oxoverfahren:**<sup>[101]</sup> Das Katalysatorsystem aus Cobaltkomplexen, welche mit Cycloalkylphosphan-Liganden koordiniert sind ermöglicht die Prozessführung vollständig innerhalb der

organischen Phase. Die Rückgewinnung des Katalysators ist durch Destillation in einer nachgeschalteten Kolonne realisiert. Dieses Verfahren wurde speziell für Alkene mit Kettenlängen von C<sub>7</sub> bis C<sub>14</sub> entwickelt.

**Kuhlmann-Oxoverfahren**<sup>[101]</sup>: Dieses Verfahren wurde ursprünglich für die Hydroformylierung von Propen zu Butanal entwickelt. Später wurde es als Exxon-Oxoverfahren auch für höhere Alkene optimiert. Der Cobalt-Katalysator wird durch Zugabe von wässriger Natriumcarbonat-Lösung aus der Produktphase extrahiert. Dieses wird durch Neutralisation und Extraktion durch den Alken-Feed in den Prozess zurückgeführt.

In drei der genannten Verfahren erfolgt die Katalysatorabtrennung und -rückgewinnung durch Ausbildung eines mehrphasigen Gemisches. Im Gegensatz zu einer Destillation ist für diese Trennverfahren kein hoher Energieaufwand notwendig. Es liegt daher nah dieses Grundprinzip in der Entwicklung zukünftiger Verfahren auszunutzen. Ein Beispiel ist die Reaktionsführung im mizellaren System einer Mikroemulsion, welche im Rahmen dieser Arbeit betrachtet wurde. Dieser Ansatz vereint die Vorteile einer effektiven Kontaktierung der Reaktanden mit dem wasserlöslichen Katalysatorkomplex und der Möglichkeit der Rückgewinnung des wertvollen Katalysatormaterials. Für die Gewährleistung einer stabilen Emulsion erfolgt die Zugabe eines nichtionischen Tensids, welches unter geeigneten Prozessbedingungen ebenfalls in großem Maß abgetrennt und in den Prozess zurückgeführt werden kann. Die Phasenzusammensetzung dieses ternären Systems bestehend aus organischer Phase (Öl), Wasser und nichtionischem Tensid zeigt dabei Abhängigkeiten vom Gehalt einzelner Bestandteile, sowie der Temperatur. Das sog. Gibbssche Phasenprisma (Abb. 7.1 links) gibt Aufschluss über die einzelnen Zustände bei entsprechenden Bedingungen. Wird das Öl-Wasser-Verhältnis konstant angenommen, so ergibt sich aus der Querschnittsfläche ein Diagramm, welches aufgrund seiner Form auch unter der Bezeichnung Kahlweitscher Phasenfisch bekannt ist (Abb. 7.1 rechts).

Dieses Diagramm ist in drei Bereiche unterteilt, die in Abhängigkeit vom Tensidgehalt  $\gamma$  und der Temperatur  $T$  die Phasenzusammensetzung beschreiben. Innerhalb des fischähnlichen Linienverlaufs liegt das sog. Dreiphasengebiet, worin sich zwischen der unpolaren Ölphase und der polaren Wasserphase eine tensidreiche Mischphase ausbildet. Die Mächtigkeit dieser Mischphase ist entsprechend mit dem vorliegenden Tensidgehalt korreliert. Dieses Gebiet hat nur in einem begrenzten Temperaturbereich Gültigkeit. Wird die erforderliche Temperatur unterschritten liegt das System in einer zweiphasigen Konfiguration vor. Innerhalb der Wasserphase sind Ölteile in mizellaren Strukturen des Tensids eingeschlossen, während darüber eine reine Ölphase vorliegt. Dies wird auch als 2-Gebiet bezeichnet. Kommt es hingegen zu einer Überschreitung der Temperatur so werden durch das Tensid inverse Mizellen ausgebildet, die Wasseranteile innerhalb der Ölphase umschließen, während darunter eine reine Wasserphase



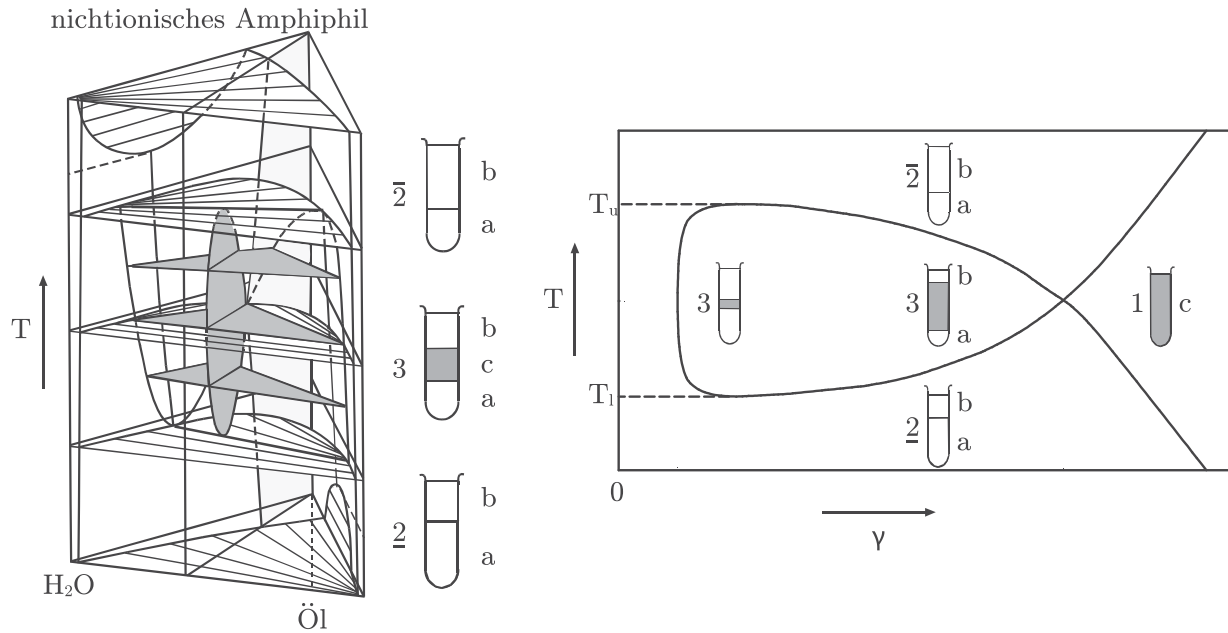


Abbildung 7.1: Gibbs'sches Phasenprisma (links) für ein ternäres System aus Öl, Wasser und nichtionischem Amphiphil<sup>[103]</sup>. Querschnitt bei einem festen Öl-Wasser-Verhältnis ergibt sog. Kahlweitschen Phasenfisch (rechts).

existiert. Analog wird hier die Bezeichnung  $\bar{2}$ -Gebiet verwendet. Bei Erhöhung des Tensidgehalts  $\gamma$  oberhalb eines Grenzwerts liegt das System einphasig in Form einer stabilen Emulsion (1-Gebiet) vor, welches die gewünschte Konfiguration innerhalb des Reaktors darstellt.

Der optimale Arbeitspunkt für den Betrieb des Dekanters befindet sich innerhalb des Dreiphasengebiets, welches die effektivste Auftrennung aller enthaltenen Komponenten ermöglicht. Die engen Grenzen der Gültigkeit dieses Bereichs erfordern eine dynamische Regelung zur Sicherstellung der für die aktuelle Zusammensetzung notwendigen Randbedingungen. Um dies zu erreichen ist die schnelle Informationsgewinnung über den Prozesszustand unverzichtbar. Aktuell für diese Aufgabe verwendete Analysenverfahren wie die Offline-Gaschromatographie erfordern lange Messzeiten von mehr als 30 min, welche schnelle Regelprozesse unmöglich machen. Weiterhin erfordern sie eine manuelle Probenahme an der Anlage, sowie eine Probenvorbereitung in einem assoziierten Labor. Neben der notwendigen Zeit stellt dies eine häufige Fehlerquelle, sowie ein Sicherheitsrisiko dar. Direkt gekoppelte Online-Analysenverfahren ermöglichen dagegen eine Messung innerhalb eines Teilbereichs der Anlage, ohne die Notwendigkeit eines externen Eingriffs oder Probenentnahme. Speziell im Bereich optischer Spektroskopie sind sehr schnelle Messzeiten möglich. Eine unmittelbare Information zum Prozesszustand ist somit in einem Zeitintervall von wenigen Minuten bis zu Sekunden verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Laborexperimente sind maßgeblich für die Entwicklung eines Kalibriermodells für die Raman-Spektroskopie, welches zur Anwendung an der Miniplant-Anlage vorgesehen ist.

### 7.1.2 Einsatz spektroskopischer Methoden in mizellaren Systemen

Die Variabilität eines Mikroemulsionssystems, wie es im Rahmen dieser Anwendung zum Einsatz kommt, stellt eine besondere Herausforderung in der Untersuchung mit spektroskopischen Verfahren dar. In Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen hinsichtlich der quantitativen Zusammensetzung der Emulsion aus ihren Bestandteilen, sowie äußerer Einflüsse wie Druck und Temperatur treten unterschiedliche mizellare Strukturen auf. Diese haben grundlegende Auswirkungen auf den Phasenzustand, sowie die physikalischen Eigenschaften der technischen Mischung. Speziell die Änderung optischer Eigenschaften wie beispielsweise des Brechungsindex zeigen einen hohen Einfluss auf die Raman-Spektroskopie. In reagierenden Systemen kommt es zudem zwangsläufig zu einer überlagerten Betrachtung der Einflüsse dieser physikalischen Effekte mit der chemischen Information des Reaktionsfortschritts.

Erste Anwendungen der Raman-Spektroskopie an mizellaren Systemen wurden bereits in den 70er Jahren beispielsweise durch Kalyanasundaram und Thomas veröffentlicht.<sup>[104]</sup> Diese betrachteten ionische und nicht-ionische Tenside zunächst in Reinform, sowie in mizellaren Systemen unter Einlagerung von Elektrolyten. Einhergehend mit dieser Einlagerung konnte die Änderung der Mizellenstruktur in Form eines Kugel-Stab-Übergangs nachgewiesen werden. Studien von Rosenholm *et al.*<sup>[105]</sup> am System Wasser-Natriumoctanoat charakterisieren das Raman-Spektrum speziell hinsichtlich der Variation im Bereich der Signale der C-H und C-C-Einfachbindungen. Das Verhalten inverser mizellarer Strukturen wurden durch Li *et al.*<sup>[106]</sup> mit der Methode der FTIR-Spektroskopie untersucht. Dafür kamen Tenside zum Einsatz die kugel- oder stabförmige Mizellen ausbilden, die die Möglichkeit eines Übergangs in eine bikontinuierliche Mikroemulsion aufweisen. Externe Einflüsse auf den Phasenzustand durch Veränderungen der Temperatur und des Drucks wurden durch Wong *et al.*<sup>[107]</sup> beim Übergang von einem Koagel zum mizellaren Zustand betrachtet. Arbeiten in diesem Bereich wurden durch Gan-zuo *et al.*<sup>[108]</sup> weiterentwickelt. So gelang es die Struktur der Tensidmoleküle entlang der Phasengrenzfläche des mizellaren Systems aus dem Raman-Spektrum der C-H Bindung bei 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  zu detektieren. Es wurde ein Parameter zur Unterscheidung der Zustände eines Flüssigkristalls, sowie eines mizellaren Lösungsmittelsystems entwickelt, der anhand von Studien ternärer Systeme aus Wasser, Tensiden und Alkoholen validiert wurde. Eine erste prozessanalytische Anwendung an einem technischen mizellaren System wurde 2005 durch Reis *et al.*<sup>[109]</sup> veröffentlicht. Bei der betrachteten Zielgröße handelt es sich hier um die Monomerkonzentration innerhalb des Reaktionssystems einer Emulsionspolymerisation. Die Auswertung erfolgte hier sowohl univariat, als auch mit der weitverbreiteten multivariaten Methode der Partial Least Squares Regression (PLS-R).

Die hohe Linearität und die Eigenschaft als direkte Vergleichsmethode machen die NMR-Spektroskopie zu einer vielversprechenden Methode in der Erforschung heterogener Systeme wie Emulsionen. Dennoch sind in der Literatur kaum Anwendungen der quantitativen NMR-Spektroskopie in diesem Bereich auffindbar. Eine frühe Kombination aus  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Raman-Spektroskopie wurde 1982 durch Burns *et al.* vorgestellt. Diese Kombination ermöglichte eine Beschreibung der Struktur der Kohlenstoffketten an der Mizellenoberfläche innerhalb ionischer Tenside. Die meisten NMR-spektroskopischen Arbeiten in Emulsionen beziehen sich auf die Charakterisierung beispielsweise in pharmazeutischen<sup>[110]</sup> und biochemischen<sup>[111]</sup> Systemen, sowie im Lebensmittelbereich<sup>[112]</sup>. Dazu kommen neben der FT-NMR-Spektroskopie oftmals Methoden der NMR-Relaxometrie<sup>[113]</sup> und -Diffusometrie<sup>[114]</sup> zum Einsatz, die über die Bestimmung der  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxationszeiten, sowie Diffusionsgrößen Aufschluss über den physikalischen Zustand einer Emulsion geben. Durch Hoffman *et al.*<sup>[115,116]</sup> wurde die ursprünglich für die Festkörper-NMR-Spektroskopie verwendete Methode des Magic-Angle-Spinning (MAS) zur Charakterisierung von Mikroemulsionen verwendet und weiterentwickelt. Technische Anwendungen sind weiterhin der Einsatz zur Verfolgung von Emulsionspolymerisationen<sup>[117–119]</sup> sowie petrochemischen Applikationen<sup>[120,121]</sup>.

Eine Prozessanalytik für die Applikation an mizellaren Systemen, wie sie in diesem Teilbereich dieser Arbeit vorgestellt wird, ist bisher weder als Anwendung der Einzelmethoden der NMR- oder Raman-Spektroskopie, noch in der Kombination in der Literatur bekannt.

## 7.2 Entwicklung einer Online-Analytik im Labormaßstab

### 7.2.1 Reaktionssystem

Analog zur im Abschnitt 6.2 thematisierten Prozessanwendung wurde auch für diese Applikation ein Laborversuchsaufbau für prozessnahe Experimente entwickelt (Abb. 7.3). Dabei sollen die Prozessbedingungen der Miniplant-Anlage an der TU Berlin möglichst genau nachgebildet werden. Die betrachtete Hydroformylierung des langkettigen Alkens 1-Dodecen erfolgt dabei unter Verwendung von Synthesegas, welches in diesem Fall eine äquimolare Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid darstellt. Als Katalysator dient ein aus der Vorläuferspezies Acetylacetonatodicarbonylrhodium(I) synthetisierter Rh-Sulfoxantphos-Metallkomplex. Zur effektiven Durchmischung der wässrigen Katalysatorlösung mit dem wasserunlöslichen Alken wird der Prozess innerhalb einer Mikroemulsion durchgeführt, welche durch das technische Tensid Marlipal 24/70 stabilisiert ist. Neben der Hydroformylierung werden unter bestimmten Bedingungen auch eine Hydrogenierung, sowie eine Isomerisierung des 1-Dodecens katalysiert. Das Reaktionsnetzwerk ist in Abb. 7.2 dargestellt.

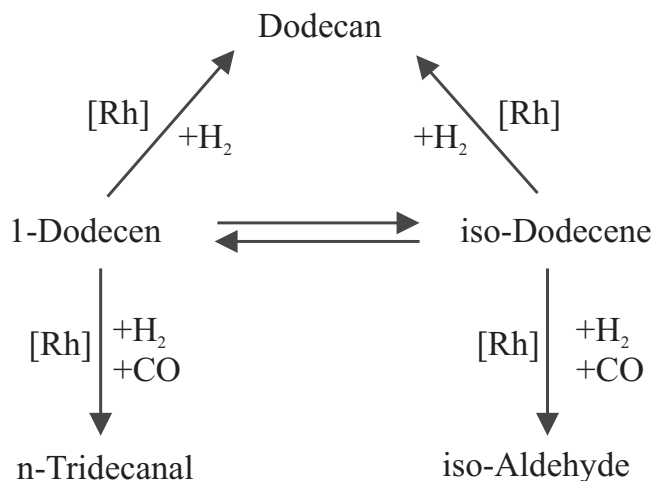


Abbildung 7.2: Reaktionsnetzwerk für die Hydroformylierung von 1-Dodecen  
(nach Hentschel<sup>[122]</sup>)

### 7.2.2 Sicherheitsbetrachtungen für den Betrieb des Versuchsaufbaus

Aufgrund der Handhabung von Synthesegas musste im Vorfeld der Experimente eine umfangreiche Sicherheitsbetrachtung erfolgen. Während die Explosionsgefahr durch die Komponente Wasserstoff gut kontrollierbar ist, erfordert die hohe Toxizität des nicht durch den Menschen wahrnehmbaren Gases Kohlenmonoxid erweiterte Sicherheitsvorkehrungen. Neben den Qualitätsmanagement-Dokumenten einer Betriebsanweisung und einer Standardarbeitsanweisung mit Gefährdungsbeurteilung wurde zusätzlich eine PAAG-Studie (Prognose, Auffinden der Ursache, Abschätzen der Auswirkungen, Gegenmaßnahmen) durchgeführt. Letztere basiert auf der Überlegung möglicher kritischer Systemzustände und die Formulierung geeigneter Gegenmaßnahmen oder Verhaltensregeln in einer gemeinsamen Betrachtung durch Mitarbeiter der BAM und der TU Berlin.

Gemäß dem TOP-Grundsatz (Technisch, Organisatorisch, Persönlich) der Unfallverhütung wurden zunächst technische Maßnahmen zur Minimierung der Gefährdung umgesetzt. Dies umfasst konstruktive Merkmale, wie die Zwischenpufferung des Synthesegases, Absperrorgane in der Gasversorgung und die Verlagerung des Aufbaus in einen Laborabzug. Zusätzlich wurden in beiden betroffenen Räumen ortsveränderliche Gaswarngeräte betrieben, die sowohl auf eine explosionsgefährliche Atmosphäre (Warnschwellen bei 5 % und 20 % der unteren Explosionsgrenze, kurz UEG), als auch auf einen Austritt von Kohlenmonoxid (Warnschwelle 30 ppm, entspricht dem Wert der maximalen Arbeitsplatzkonzentration, kurz MAK) reagieren. In der zuvor ausgearbeiteten Betriebsanweisung und einer Standardarbeitsanweisung werden zusätzlich organisatorische Maßnahmen durch Verhaltensregeln bei einem Zwischenfall geregelt, wie beispielsweise die Bedienung der Absperrorgane und das Verlassen der betroffenen Zone bis zur Entwar-



nung nach Entlüftung durch den Laborabzug bzw. die raumlufttechnischen Anlagen. Durch diese Maßnahmen konnte auf die Vorhaltung von persönlicher Schutzausrüstung wie Atemschutzgeräten mit geeigneten Filtern verzichtet werden. Dies hätte neben einer umfangreichen Unterweisung auch spezielle wiederkehrende arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen für Arbeiten unter Atemschutz erfordert.

### 7.2.3 Laborversuchsaufbau für prozessnahe Experimente

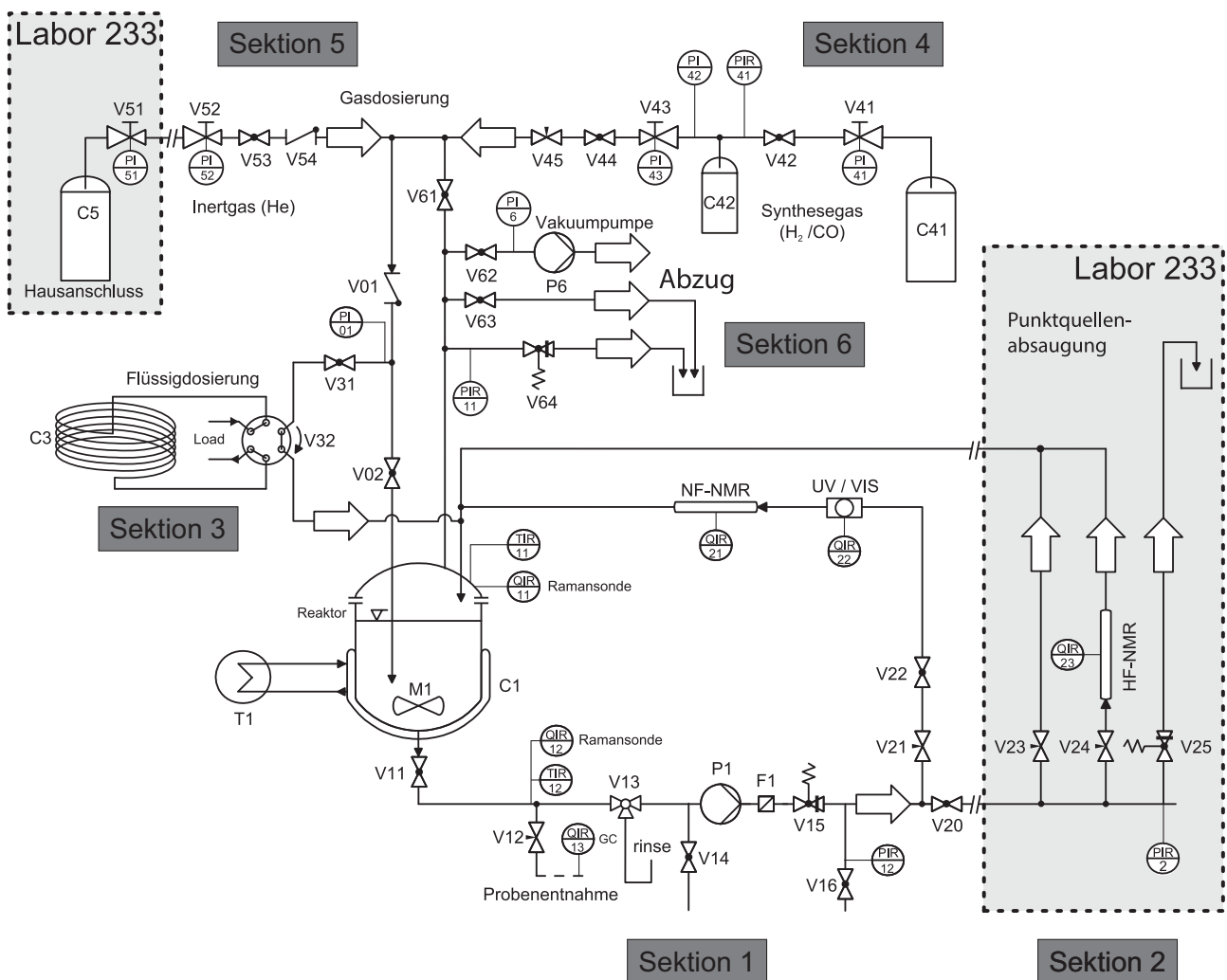


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Hydroformylierung im mizellaren System mit Einteilung der Baugruppen in sechs Sektionen.

Der im Versuchsaufbau verwendete Reaktor C1 in Sektion 1 mit einem Innenvolumen von 150 mL wurde speziell für diese Anwendung an der TU Berlin konzipiert. Er wurde aus 1.4571 Edelstahl gefertigt und ist bis zu einem Druck von 3 MPa abgenommen. Durch die Verwendung einer Tri-Clamp Flanschverbinding lässt er sich sehr leicht vom Deckel mit den Rohranschlüssen

trennen und wieder verschließen. Dies vereinfacht die Handhabung, hinsichtlich der Befüllung und Reinigung erheblich. Die Temperierung wird durch einen umlaufenden Temperiermantel, sowie den Betrieb auf einer Magnetrührplatte mit Heizfunktion sichergestellt. Ein glasummantelter Magnetrührstab M1 sorgt für eine wirksame Durchmischung des Reaktorinhalts. Aus Sicherheitsgründen für den Umgang mit Synthesegas ist der gesamte Aufbau in einen Laborabzug im Nebenraum des NMR-Labors eingebaut. Um dennoch die Prozessbedingungen im gesamten System zu erhalten erfolgt die bereits in Abschnitt 6.2 genannte konzentrische Leitungsführung innerhalb der Silikonschläuche des Temperiersystems. Durch die vergleichsweise hohe Prozesstemperatur ist der gesamte Aufbau durchgehend mit Rohrisolierungen versehen, um einen Temperaturabfall durch Wärmeverlust zu kompensieren.

Die Versorgung mit Synthesegas (Sektion 4) erfolgt aus einem 10-L-Druckgasbehälter (Prüfgasmischung, äquimolar  $H_2/CO$ , Westfalen AG). Mittels Druckminderer V41 wird der Druck auf 3 MPa reduziert und das Synthesegas in einem 500-mL-Probenahmezylinder C42 (6L-SC5-SN4-500, FITOK GmbH) zwischengepuffert. Dies ermöglicht die Trennung des Druckgasbehälters vom Versuchsaufbau durch das Kugelventil V42, sowie das Absperrventil des Behälters und reduziert die im Fall einer Havarie austretende Gasmenge. Der Druck in diesem Pufferzylinder wird durch den Drucksensor PI42 (Typ 4355-010/64/91/93, 0–30 bar abs., Jumo Mess- und Regeltechnik GmbH & Co. KG) überwacht und von einem Druckminderventil V43 auf 1,5 MPa Prozessdruck reduziert. Das Kugelventil V44 ermöglicht im Notfall eine unmittelbare Trennung des Systems von der Gasversorgung, während über das Nadelventil V45 eine kontrollierte Druckbeaufschlagung realisiert wird.

Um die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre innerhalb des Systems zu vermeiden ist eine Inertisierung vor Beginn der Versuche zwingend notwendig. Die dafür erforderlichen Baugruppen sind in Sektion 5 und 6 zusammengefasst. Zunächst erfolgt eine Evakuierung mittels des Vakuumpumpstands P6 (PC510NT, Vacuubrand GmbH & Co. KG). Anschließend besteht die Möglichkeit das System mit Helium der Reinheit 5.5 aus der zentralen Gasversorgung zu beaufschlagen. Dies wird mit einem Vordruck von ca. 0,7 MPa aus der Hausleitung entnommen und ist über ein Druckminderventil V52 bis zu einem Systemdruck von 0,4 MPa regulierbar. Sowohl die Inert- als auch die Synthesegasversorgung werden über ein Tauchrohr in den Reaktorinhalt gegeben, sodass eine höhere Durchmischung zwischen Flüssigkeit und Gasphase erreicht wird. Rückschlagklappen V52 und V01 verhindern einen möglichen Rücklauf von Flüssigkeit in die Leitungen der Gasversorgung. Eine durch die Stellung der Ventile V31 und V02 in den Gasstrom einkoppelbare Dosierschleife C3 ermöglicht mittels eines 6-Port Ventils V32 die Zugabe von flüssigen Komponenten ohne dass der Druck aus dem Reaktor zuvor abgelassen werden muss (Sektion 3).



Für die Untersuchung des Prozesses wurden in Sektion 1 und 2 neben dem Hochfeld-NMR-Spektrometer mit 500 MHz Protonenfrequenz QIR23, ein Benchtop-NMR-Gerät mit 43 MHz Protonenfrequenz QIR21, sowie zwei Raman-Spektrometer Kaiser RXN1 mit 785 nm Anregungswellenlänge und ein UV/VIS Spektrometer tec5 Multispec eingesetzt. Die Einbindung der Raman-Spektrometer erfolgt mittels lichtwellenleitergestützten 1/4"-Prozess-Sonden, wovon eine direkt innerhalb des Reaktors (QIR11), sowie eine weitere in einem T-Stück im Reaktorauslauf (QIR12) montiert wurde. Das UV/VIS Spektrometer ist über eine eigens aus einem 4 mm Quarzrohr gefertigte Messzelle (QIR22) im Bypass des Benchtop-NMR-Spektrometers integriert. Zur Förderung der Reaktionsmischung durch das Leitungssystem wird eine HPLC-Dosierpumpe des Typs HPD Multitherm 200 der Firma Bischoff Analysetechnik und -geräte GmbH mit einem flüssigkeitstemperierten Pumpenkopf verwendet. Im Vorlauf der Dosierpumpe befindet sich zudem eine Entnahmemöglichkeit von Proben für die Gaschromatographie (V12), welche unmittelbar nach der Entnahme in Aceton gequenchet und gasdicht verschlossen wurden.

Die Messwerterfassung der im System befindlichen Drucksensoren PI42 und PI11, sowie der Temperatursensoren TI11, TI12, T\_0 (Umgebungstemperatur im Laborabzug) erfolgt mit Hilfe eines I/O-Systems der Firma Wago Kontakttechnik GmbH, basierend auf einem Feldbuscontroller des Typs 750-880. Zur Verarbeitung der Signale ist dieser mit Busklemmen des Typs 750-461 für die Erfassung von Pt100-Messwiderständen, sowie 750-468 für analoge Einheitssignale im Bereich 0–10 V ausgestattet. Durch den Mangel an Aktoren im Versuchsaufbau beschränkt sich die genutzte Funktionalität hier auf eine reine Erfassung und Visualisierung der Messdaten mit Hilfe eines LABVIEW-Programms. Dazu wird der Feldbuscontroller nicht als autarke SPS-Funktionalität, sondern als Feldbuskoppler mit Hilfe des standardisierten Übertragungsprotokolls Modbus TCP verwendet.

#### 7.2.4 Ablauf und Durchführung der Kalibrierversuche

Nach vorherigen Dichtigkeits- und Druckprüfungen des gesamten Aufbaus mit Stickstoff, sowie einem Testbetrieb mit Wasser konnten die geplanten Experimente zur Modellentwicklung beginnen. Diese erfolgten auf Basis eines im Fachbereich 1.4 entwickelten Versuchsplans (Abb. 7.4) um eine optimale Abdeckung der Prozessbedingungen des Arbeitsbereiches der Miniplant-Anlage zu erreichen. Dazu wurde die Zusammensetzung der Reaktionsmischung durch Variation der Anteile der fünf Komponenten Marlipal 24/70 (Tensid), Dodecan, Wasser (Katalysatorlösung), Tridecanal und 1-Dodecan in insgesamt 25 Experimenten angepasst. Die Ausgangskonzentration der Katalysatorlösung selbst wurde in diesen Experimenten nicht variiert und lag konstant bei 0,0045 mol/L.



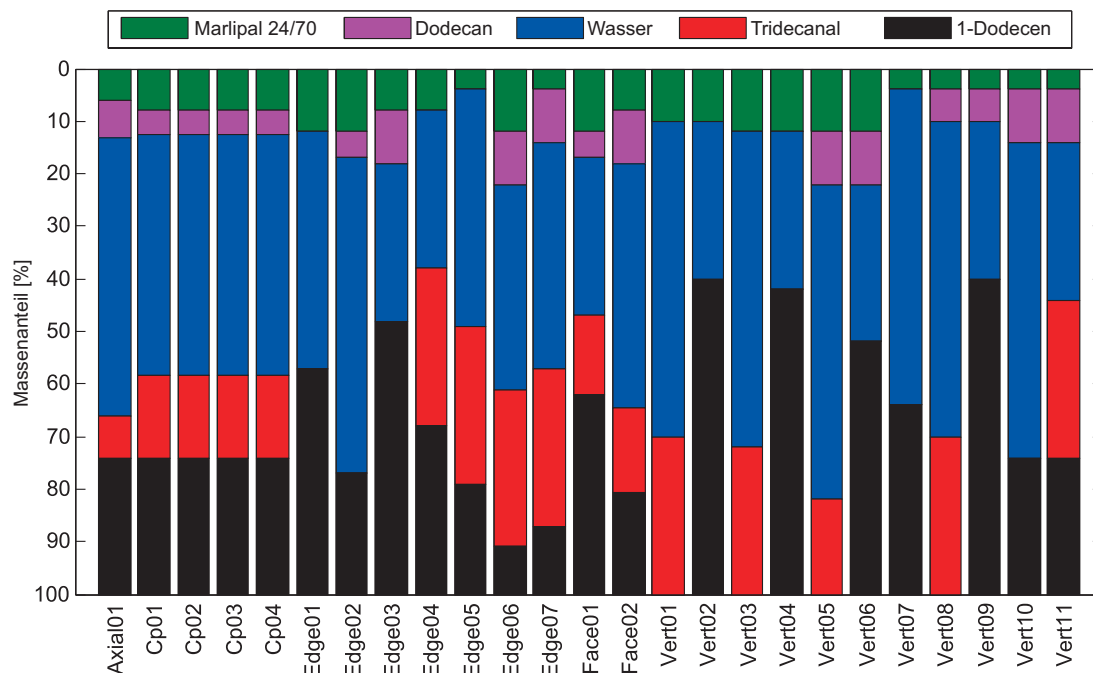


Abbildung 7.4: Visualisierung der Versuchsplanung für die Kalibrationsexperimente (exakte Zusammensetzung der einzelnen Versuche in Tab. A.17)

Das in diesem Prozess eingesetzte Katalysatorsystem besteht aus einem Rhodiumkomplex, der mit einem bidentaten Sulfoxantphos-Liganden koordiniert ist. Dieser wird in der wässrigen Phase gelöst dem System zugegeben.

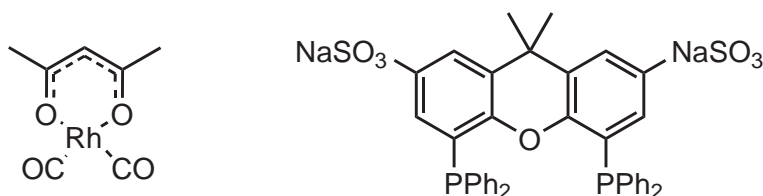


Abbildung 7.5: Vorläuferspezies  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (links), sowie Sulfoxantphos-Ligand in der Form des Dinatriumsalzes (rechts).

Die wässrige Lösung wird zuvor frisch hergestellt und über einen Zeitraum von bis zu zwei Arbeitstagen unter Argonatmosphäre bereitgehalten. Durch die Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff erfolgt zunächst die Entgasung der benötigten Menge deionisierten Wassers, indem es in einer geöffneten Schottflasche mehrere Minuten zum Sieden erhitzt wird. Vor der Abkühlung wird der Gasraum oberhalb der Flüssigkeit mit dem Inertgas Argon gespült. Für die Vorbereitung der aktiven Katalysatorspezies wird ein Äquivalent des Vorläuferkomplexes (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I)  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  (Abb. 7.5 links) zusammen mit fünf Äquivalenten Dinatrium-Sulfoxantphos (Abb. 7.5 rechts) in entgastem deionisiertem Wasser gelöst und bei Raumtemperatur für etwa eine Stunde unter Argonatmosphäre gerührt. Anschließend wird der Rührvorgang über Nacht bei einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  fortgesetzt.

Vor dem Beginn eines Versuchs wird der gesamte Versuchsaufbau mit Inertgas trocken gespült und anschließend evakuiert. Zur Befüllung wird das Ventil V11 geschlossen und der Reaktordeckel geöffnet. Zunächst werden die Bestandteile der Ölphase 1-Dodecen, Dodecan, Tridecanal und Marlipal 24/70 eingewogen und vorgemischt in den Reaktor gegeben. Es erfolgt weiterhin der Zusatz von 1 Gew-% Natriumsulfat, welches in der Applikation an der Miniplant-Anlage zur Unterstützung der Phasentrennung zugegeben wird. Im Anschluss wird die Katalysatorlösung eingewogen, möglichst schnell in den Reaktor überführt und dieser umgehend verschlossen. Mit Hilfe der Vakuumpumpe P6 wird der Gasraum im Reaktor durch kurze einmalige Evakuierung abgesaugt und im Anschluss dreimalig mit Helium zur Inertisierung gespült. Durch das Umwälz-Thermostat T1 wird bei einer Vorlauftemperatur von 100 °C die Prozesstemperatur des Reaktionsgemisches von 93–95 °C erreicht. Die Informationen zu Temperatur- und Druckverlauf des jeweiligen Experiments werden durch die Verwendung des bereits genannten LABVIEW-Programms visualisiert und aufgezeichnet.

Während der Aufheizphase und der gesamten Reaktion wird der Magnetrührer M1 mit einer Geschwindigkeit von 500 Umdrehungen pro Minute betrieben. Nach Erreichen und Stabilisierung der Prozesstemperatur wird das Auslassventil V11 geöffnet und die Dosierpumpe P1 zur Befüllung des Leitungssystems mit einer Flussrate von 10 mL/min gestartet. Bei Erreichen einer stabilen, blasenfreien Zirkulation erfolgt die Einstellung der Flussraten durch Stellung der Ventile V21, V23 und V24 zum Erreichen einer stabilen Emulsion innerhalb der NMR-Spektrometer. Diese werden daraufhin durch die gerätespezifischen Shimroutinen zur Homogenisierung des Magnetfelds auf die Messung vorbereitet. Zeitgleich erfolgt die Parametrierung der Raman-Spektrometer, sowie des UV/VIS-Gerätes. Eine Übersicht über die verwendeten Messparameter aller eingesetzten Methoden ist in Tab 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Messparameter der eingesetzten Analysengeräte im Laborversuchsaufbau

<b>Raman</b>	<b>Hochfeld-NMR</b>	<b>Niederfeld-NMR</b>	<b>UV/VIS</b>
Wellenlänge: 785 nm	500 MHz <sup>1</sup> H-NMR	43 MHz <sup>1</sup> H-NMR	10 Scans
150 mW Laserleistung	90°-Pulswinkel	QuickScan	10 s Integrationszeit
5 Akkumulationen	5 s Akquisitionszeit	ReactionMonitoring	120 s Intervall
5 s Belichtungszeit	1 Scan	1 min Intervall	Referenz vor
1 min Intervall	2 h Messzeit	manuell beendet	Synthesegas
	288 Einzelspektren		

Die Messungen der Spektrometer werden gestartet und über einen Zeitraum von etwa 15 min Daten am nicht-aktivierten System gesammelt. Erst zu diesem Zeitpunkt erfolgt die Initiierung der Reaktion mit Zugabe des Synthesegases durch vorsichtiges Öffnen des Ventils V44 und die Einstellung des Systemdrucks von 1,5 MPa über den Druckminderer V43. Ab diesem Zeitpunkt beträgt die betrachtete Laufzeit der Reaktion zwei Stunden, in denen die Prozesstemperatur,

sowie der Synthesegasdruck im System und Vorratszylinder, als auch der ordnungsgemäße Betrieb der Spektrometer kontinuierlich überwacht werden. Zusätzlich werden zu den Zeitpunkten 10, 20, 30, 60, 90, 120 min Proben für die Offline-Gaschromatographie entnommen. Innerhalb der ersten Versuche mit einer Laufzeit von drei Stunden erfolgte zusätzlich eine Probenahme am Ende der Reaktion zum Zeitpunkt 180 min nach der Aktivierung. Dazu wird die Förderung der Dosierpumpe P1 kurzzeitig unterbrochen und die Probe mit einer 1 mL fassenden Einwegspritze entnommen. Die Reaktionsmischung wird direkt im Anschluss an die Entnahme im Verhältnis 1:10 unter gravimetrischer Kontrolle mit Aceton gequench und in ein luftdichtes Vial verschlossen. Die Messung der Proben erfolgt zeitversetzt am Gaschromatograph der Miniplant-Anlage (6890 GC System, Hewlett Packard) an der Technischen Universität Berlin, der über eine entsprechende Kalibrierung verfügt. Die Laufzeit dieser kalibrierten GC-Methode beläuft sich auf 45 min.

Nach Ende der betrachteten Reaktionszeit werden die Messungen beendet und das Synthesegas über das Ventil V63 in den Abzug abgelassen. Das System wird mit Helium inertisiert und anschließend der Reaktordeckel geöffnet. Nachdem die Reaktionslösung aus dem Reaktor entfernt wurde, erfolgt die Spülung des Systems mit Wasser, während die Vorlauftemperatur langsam auf 35 °C heruntergefahren wird. Nach der Abkühlphase wird das Leitungssystem mit Aceton gespült, bis im Hochfeld-NMR-Spektrometer keine Signale von Verunreinigungen aus dem vorherigen Prozesslauf detektiert werden. Das Aceton wird durch Inertgas verdrängt und das gesamte System durch P6 bis zu einem angezeigten Enddruck von 8 mbar evakuiert. Der Reaktor wird erneut geöffnet, eventuell darin befindliche Rückstände entfernt und der Aufbau erneut evakuiert. Dies stellt sicher, dass das System für einen weiteren Versuch vorbereitet ist und keine Gefahr durch Verunreinigungen von Rückständen vorheriger Versuche besteht.

### 7.2.5 Sortierung und Evaluation der Hochfeld-NMR-Spektren

Für die Datenauswertung der am Laborversuchsaufbau erhaltenen Hochfeld-NMR-Daten wurde ein aus mehreren Schritten bestehender Ablauf zur Auswertung entwickelt (Abb. 7.6). Diese werden sowohl in der NMR-Auswertungssoftware MESTRENOVA, als auch in entwickelten LABVIEW-Programmen für die Zerlegung und Akkumulation der Spektren durchgeführt. Die Methode basiert auf der für die Gasphasen-NMR-Spektroskopie entwickelten Akkumulation in der Frequenzdomäne (vergl. Abschnitt 3.2.2), welche für die Verwendung an diesem Prozessbeispiel entsprechend modifiziert wurde. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine vorherige Sichtung und Sortierung der spektralen Datensätze hinsichtlich auftretender Störungen und Abweichungen.

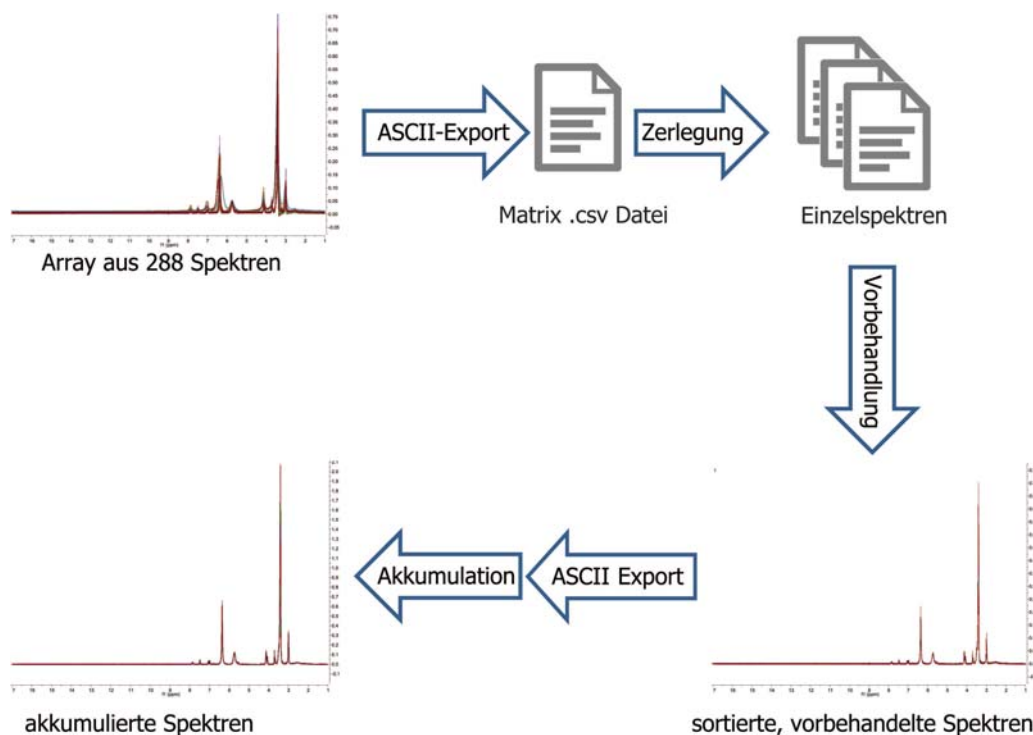


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung des Ablaufs der Datenevaluation der Hochfeld-NMR-Daten aus den Kalibrationsexperimenten am Laborversuchsaufbau.

Das aus dem Experiment erhaltene Datenarray, bestehend aus 288 Protonenspektren, wird in MESTRENOVA geladen und direkt als ASCII-Matrixdatei exportiert. Mit Hilfe eines LABVIEW-Programms erfolgt die Zerlegung des Arrays in einzelne Spektren, welche die Handhabung und individuelle Vorbehandlung ermöglicht. Nach dem Reimport in MESTRENOVA werden die Spektren einer Vorbehandlung unterzogen. Diese besteht aus einer exponentiellen Apodisierung mit einem Wert von 1 Hz, einer manuellen Phasenkorrektur und polynombasierten automatischen Basislinienkorrektur, sowie einer Anpassung der chemischen Verschiebung zur Korrektur von Signaldrifts. Während dieser Vorbehandlung erfolgt zeitgleich eine Sichtung der Spektren mit Aussortierung gestörter und abweichender Daten. Nach diesen Schritten werden die Daten erneut in Form einer ASCII-Matrixdatei gespeichert, um sie für die Akkumulation in LABVIEW vorzubereiten. In Abhängigkeit der Qualität der Spektren und beobachteter Abweichungen innerhalb des Datensatzes wird die Akkumulation in der Frequenzdomäne mit einem Faktor zwischen zwei und sechs durchgeführt. Die erhaltenen akkumulierten Spektren werden erneut in MESTRENOVA importiert, um die Signalfächen mit der Methode der Bandenanpassung zu bestimmen. Weiterhin ist in Bezug auf die Akkumulation eine Anpassung der mit den Spektren verbundenen Zeitstempel erforderlich. Zu diesem Zweck wurde ein weiteres LABVIEW-Programm entwickelt, welches die korrelierten Zeitdaten unter Berücksichtigung aussortierter Spektren und dem gewählten Faktor der Akkumulation anpasst.

## 7.3 Ergebnisse in Labor- und Prozessumgebung

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen diskutiert. Die zugrundeliegenden Experimente wurden am in Abschnitt 7.2.3 erläuterten Laborversuchsaufbau auf Basis des in Abschnitt 7.2.4 gezeigten Design of Experiments durchgeführt. Wie im bereits diskutierten Prozessbeispiel der Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> (vergl. Abschnitt 6.3) werden hier neben Ergebnissen der Online-NMR-Spektroskopie auch Teile der Modellentwicklung und -bewertung für die spätere technische Anwendung der Online-Raman-Spektroskopie betrachtet.

### 7.3.1 Beobachtungen am Versuchsaufbau

Nach dem Erreichen der Prozesstemperatur von 95 °C und dem Beginn der Zirkulation konnte die Emulsion durch transparente Polymerleitungen beobachtet werden. Durch die rote Färbung der wässrigen Katalysatorlösung erscheint die Emulsion zu Beginn des Experiments rötlich und zeigt dabei eine ausgeprägte Opazität. Die Planung einer statischen Voreinstellung der Flussraten durch Nadelventile in den Bypass-Schleifen der NMR-Spektrometer wurde aufgrund von massiven Veränderungen in den Fließeigenschaften in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Emulsion verworfen. Hier musste für jedes Experiment individuell ein Kompromiss aus dem Vorliegen einer stabilen Emulsion und einer hinreichend geringen Flussrate für die Sicherstellung quantitativer Bedingungen innerhalb des Spektrometers gefunden werden. Insbesondere bei Proben, die eine geringe Viskosität aufwiesen stellte sich diese Flusseinstellung als besondere Herausforderung dar. Hier erwies sich die Verwendung transparenter Polymerleitungen zur visuellen Inspektion des Zustands als sehr hilfreich.

Nach der Aktivierung des Systems durch die Beaufschlagung mit Synthesegas kommt es zu einem raschen Farbumschlag der Emulsion zu einer gelblichen Färbung. In einigen Experimenten konnte nach der Druckbeaufschlagung eine im Vergleich zum drucklosen System erhöhte Stabilität der Emulsion im Leitungssystem und den NMR-Spektrometern beobachtet werden. Weiterhin zeigten sich systembedingte Probleme bei der Applikation der Niederfeld-NMR-Spektroskopie und der UV/VIS-Spektroskopie. Das eingesetzte Benchtop-NMR-Spektrometer weist eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Temperaturänderungen auf. Da dieses Gerät für den Laborbetrieb konzipiert ist verfügt es über eine fixe Temperaturregelung auf einen Wert von 28,5 °C. Dieser geringfügig über der zu erwartenden Raumtemperatur eines Laborraums liegende Wert ermöglicht gute Ausgangsbedingungen für eine stabile Regelung. Die hier untersuchte fließende technische Mischung weist eine Prozesstemperatur von 95 °C auf und interferiert durch Wärmeeintrag mit der Temperaturregelung des Gerätes. Konstruktive Merkmale zur Verhinde-

rung eines Temperaturanstiegs im Magneten wurden durch die Verwendung eines evakuierten Glasdewars umgesetzt. Es zeigt sich jedoch, dass trotz dieser Maßnahme ein Wärmeeintrag durch die auftretende Strahlungswärme und folglich ein Drift des Magnetfelds nicht in jedem Fall verhindert werden konnte. Die resultierende Verschiebung der Signale aus dem erwarteten Bereich führt in der sehr einfachen Akquisitionsoftware zu einem Fehler, der einen Abbruch der Spektrenaufnahme zur Folge hat. Dies verhindert eine weitere Verfolgung der Reaktion, selbst wenn eine anschließende Kompensation auftretender Signaldrifts ggf. in einem späteren Auswertungsschritt möglich wäre.

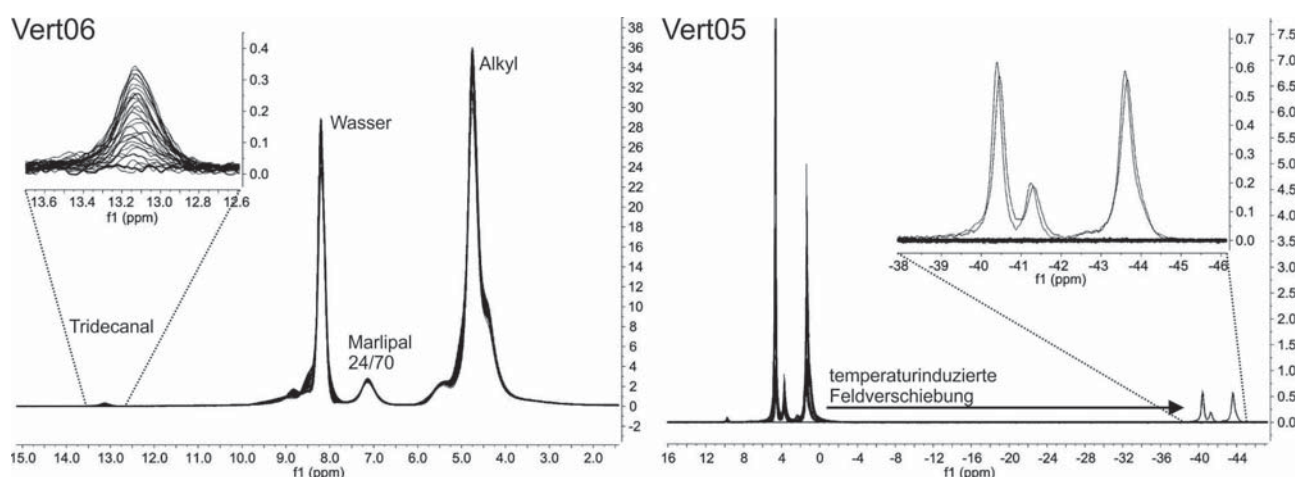


Abbildung 7.7: Vergleich von zwei Datensätzen der Niederfeld-NMR Spektroskopie.

Abb. 7.7 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der Niederfeld-NMR-Spektroskopie anhand von zwei Experimenten. Im Datensatz des Versuchs Vert05 tritt im Fall der letzten zwei aufgezeichneten Spektren einen Sprung der Signale um einen Betrag von ca. 40 ppm auf. Dies führt zum besagten Abbruch der Spektrenaufnahme durch eine nicht-abschaltbare Fehlermeldung der Akquisitionsoftware. Für den Fall des zweiten in Abb. 7.7 gezeigten Experiments Vert06 war hingegen eine Beobachtung des gesamten Reaktionszeitraums möglich. Ein Ansatz für die Verminderung des Energieeintrags durch Wärmestrahlung wäre die Verspiegelung des Glasdewars oberhalb und unterhalb des aktiven Messvolumens im Probenkopf. Aufgrund der Notwendigkeit der Aussparung des aktiven Bereiches durch die ansonsten auftretende Abschirmung der Radiofrequenzeinstrahlung ist die Fertigung eines derartigen Bauteils mit hohem Aufwand verbunden.

Durch die beobachtete Farbänderung wurde die UV/VIS-Spektroskopie als vielversprechende Methode zur Untersuchung des Zustands des Katalysatorkomplexes erprobt. Die selbst gefertigte Messzelle wies in ihrer Konstruktion eine gute Druckstabilität und Dichtheit auf, sodass sie in den Versuchsaufbau integriert wurde. Es zeigte sich jedoch sehr schnell, dass die optische Weglänge des Quarzglasrohres mit einem Außendurchmesser von 4 mm und einem Innendurch-





messer von 3 mm für diese Anwendung der optisch sehr dichten technischen Mischung viel zu lang ist. In nahezu allen Bestimmungen konnten bereits unmittelbar zu Beginn der Zirkulation keine verwertbaren Spektren erhalten werden. Einzig beim Vorliegen einer instabilen Emulsion konnten Signale im UV/VIS-Spektrum detektiert werden, sodass die Methode in dieser Form für die Detektion der Stabilität der Emulsion gewinnbringend einsetzbar war. Eine mögliche Verbesserung in diesem Punkt wäre der Einsatz von Sonden mit sehr geringen Weglängen, wie sie beispielsweise mit Hilfe der abgeschwächten Totalreflexion (attenuated total reflection, ATR) von diversen Herstellern vertrieben werden. Diese Sonden sind auch als prozessfähige Tauchsonden verfügbar, die ähnlich der hier eingesetzten Ramansonden direkt innerhalb eines Versuchsreaktors oder in einer Rohrleitung unter Prozessbedingungen einsetzbar sind.

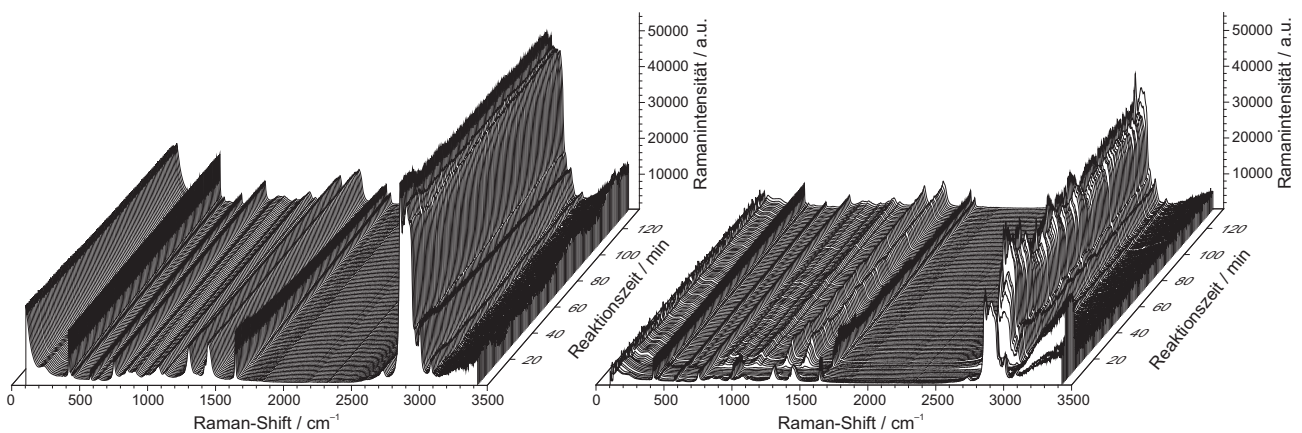


Abbildung 7.8: Vergleich der Raman-Spektren der zwei Messpositionen im QIR11 im Reaktor (links) und QIR12 im T-Stück (rechts) mit deutlichen Intensitäts- und Stabilitätsunterschieden.

Auch in den Raman-Spektren konnten im Verlauf der Untersuchungen Unregelmäßigkeiten festgestellt werden, die auf konstruktionsbedingte Probleme zurückgeführt wurden. Insbesondere ist die Ramansonde im T-Stück betroffen, die analog zu einer späteren Einbauposition in der technischen Anwendung innerhalb des Leitungssystems des Versuchsaufbaus montiert ist. Neben einer allgemein verminderten Intensität des Ramansignals zeigen sich im Vergleich zu den direkt im Reaktor erhaltenen Spektren vermehrt Störungen, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Inhomogenitäten der Emulsion innerhalb des T-Stücks basieren (Abb. 7.8).

Durch das, bezogen auf das übrige Leitungssystem, große Volumen des T-Stücks innerhalb des Ansaugbereiches der HPLC-Pumpe (vergl. Abb. 7.3) kommt es zu einer Verringerung der Fließgeschwindigkeit innerhalb dieses Bauteils. Diese Umstände begünstigen den Zerfall der Emulsion, sodass es zu inhomogenen Phasenzuständen innerhalb des T-Stücks und somit am optischen Fenster der Ramansonde kommt.





### 7.3.2 Auswahl und Evaluation der Hochfeld-NMR-Spektren

Für die quantitative Auswertung war zunächst eine Betrachtung der Signalzuordnung zu den einzelnen Komponenten des Reaktionssystems erforderlich. Dies wurde unter Zuhilfenahme von Referenzspektren der Reinstoffe, die vorab mittels NMR-Spektroskopie aufgezeichnet wurden realisiert. Abb. 7.9 zeigt die Zuordnung der Signale im Spektrum am Beispiel des Experiments Edge01 am Ende der zweistündigen Reaktionszeit im Laborversuchsaufbau.

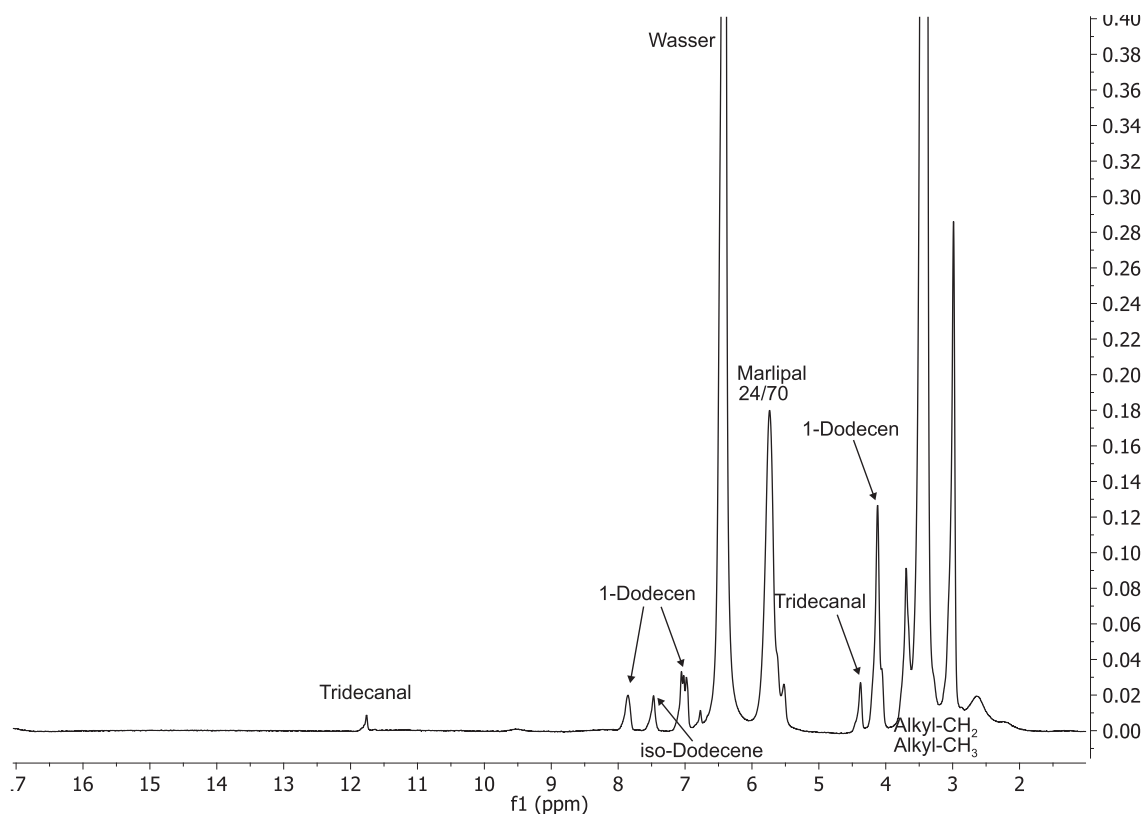


Abbildung 7.9: Signalzuordnung im Protonenspektrum am Ende der Reaktion des Experiments Edge01 aus dem Vergleich mit Reinstoffspektren.

Die Komplexität des betrachteten Reaktionssystems einer fließenden Mikroemulsion, sowie die im vorherigen Abschnitt diskutierte Problematik der korrekten Einstellung der Flussraten führen zu großen Unterschieden in der Qualität der erhaltenen NMR-Spektren hinsichtlich der Faktoren Linienbreite und Signalform (Abb. 7.10).

Durch das Auftreten von Inhomogenitäten in Folge instabiler Emulsionszustände sind auch innerhalb einzelner Experimente starke Abweichungen zwischen den aufgezeichneten Spektren möglich. Nach dieser Beobachtung im Verlauf der ersten Experimente wurde festgestellt, dass der klassische Ansatz der Spektrenakkumulation hier nicht zuverlässig anwendbar ist. Aus diesem Grund wurden die weiteren Versuche unter Aufzeichnung eines Arrays aus 288 Einzelscans

mit einer Laufzeit von zwei Stunden durchgeführt, auf die im Anschluss eine angepasste Variante der für die Gasphasen-NMR-Spektroskopie entwickelten Akkumulationsmethode in der Frequenzdomäne angewandt wurde (vergl. Abschnitt 7.2.5).

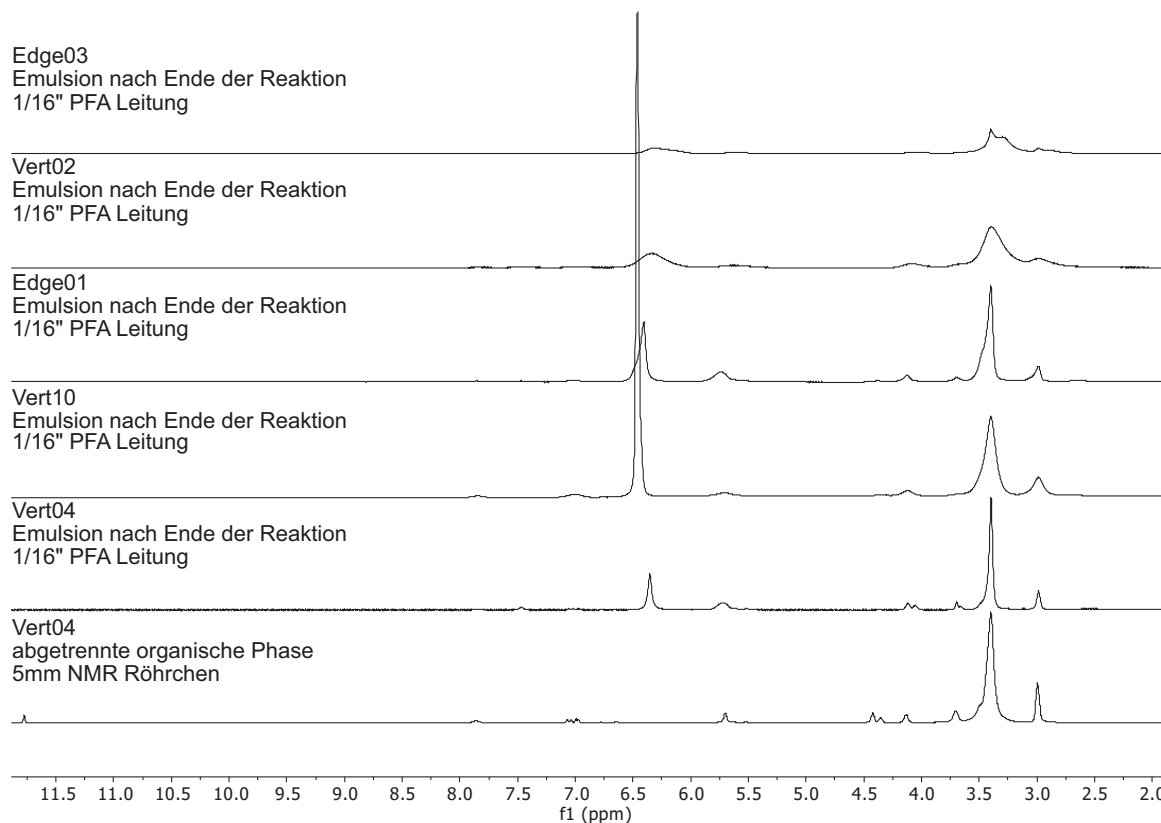


Abbildung 7.10: Protonenspektren mehrerer Versuchsläufe am Ende des betrachteten Reaktionszeitraums im Vergleich mit einer separierten Ölphase.

Mit dieser Methode war es möglich insgesamt 15 der 25 durchgeführten Experimente auszuwerten. Die Daten der verbleibenden zehn Versuche weisen hohe Abweichungen auf, sodass eine aussagekräftige Auswertung dieser Datensätze nicht möglich ist. Die Tab. A.16 und A.17 im Anhang geben eine Übersicht über alle Experimente mit Angaben zur gravimetrisch kontrollierten Anfangszusammensetzung. Weiterhin ist eine Einschätzung der Qualität der Hochfeld-NMR Spektren in einem vierstufigen Bewertungssystem, sowie Informationen über die Möglichkeit der Auswertung und den Nachweis von Dodecen-Isomeren im NMR-Spektrum gegeben.

### 7.3.3 Reaktionsverfolgung auf Basis der Online-NMR-Spektroskopie

Die quantitative Auswertung aus der im Abschnitt 7.2.5 erläuterten Methode ist limitiert auf die Angabe der Änderungen in der Signalfläche über die Laufzeit eines Experiments und liefert somit eine Trendinformation über den Reaktionsverlauf. Die Anwendung der Quantifizierung

nach der 100 %-Methode ist hier nicht möglich, da die Voraussetzung einer vollständigen Zuordnung und Aufklärung aller auftretender Signale im Spektrum nicht zu erfüllen ist. Insbesondere das technische Tensid Marlupal 24/70 wirkt dem entgegen, da es sich um ein nicht vollständig spezifiziertes Stoffgemisch aus verschiedenen Substanzen handelt. Erfahrungen aus dem Einsatz innerhalb der Miniplant-Umgebung ergaben darüber hinaus, dass Veränderungen durch Degradation und Fraktionierung dieses Gemisches bei einer längeren Verwendungszeit möglich sind. Weiterhin ist eine getrennte Betrachtung des Nebenprodukts der konkurrierenden Hydrierung Dodecan aus dem NMR-Spektrum nicht möglich. Die zugehörigen Signale überlagern sich aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Alkylketten in Bezug auf die weiteren Komponenten vollständig. Die Bildung von Isomeren des 1-Dodecen kann hingegen auf Basis eines gut getrennten Signals nachgewiesen werden (vergl. Abb. 7.9). Aus den NMR-Spektren wird dieser Information als Summenparameter erhalten ohne Möglichkeit zur Spezifizierung der Position und Konfiguration der Doppelbindung.

Im Folgenden werden die aus der Bandenanpassung der auftretenden Signale erhaltenen zeitlichen Flächenverläufe anhand der in Abb. 7.10 dargestellten Experimente Edge03, Edge01 und Vert04 gezeigt. In Abhängigkeit der Spektrenqualität wurde eine starke Variation der Ergebnisse festgestellt, welche sich insbesondere in der Streuung zwischen den Datenpunkten unterscheiden. Für diesen Vergleich wurden die spezifischen Signale der Komponenten 1-Dodecen, *iso*-Dodecene, sowie Tridecanal ausgewählt, welche frei von Überlagerungen sind. In Bezug auf die beobachtete Qualität der Spektren des Experiments Edge03 zeigt sich erwartungsgemäß eine große Streuung in den Trends der Signalflächen (Abb. 7.11).

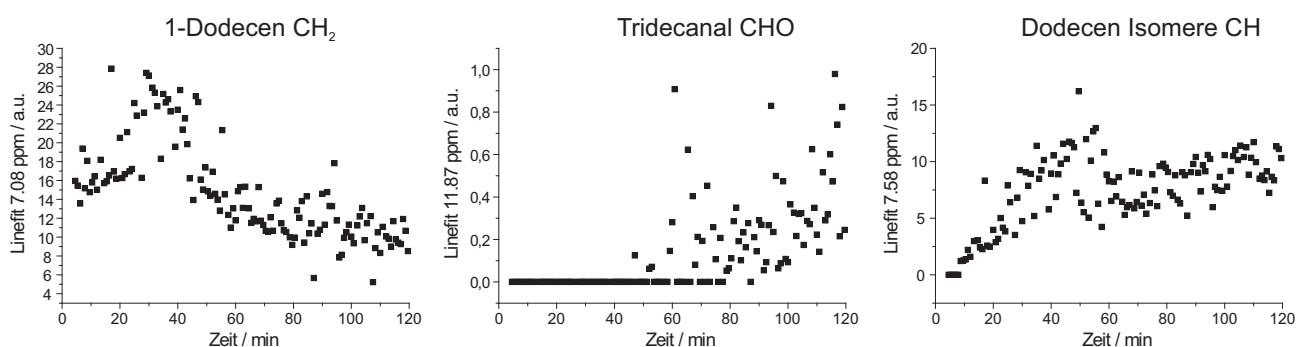


Abbildung 7.11: Verlauf der Signalfläche im Hochfeld-NMR-Spektrum für die Komponenten 1-Dodecen, Dodecen Isomere und Tridecanal im Experiment Edge03.

Dies erschwert konkrete Aussagen, auch wenn ein sehr grober Verlauf eines Abfalls im Signal des 1-Dodecen, bei gleichzeitigem Anstieg bei den Signalen der Isomere, sowie des Tridecanals erkennbar ist. Das nächste betrachtete Experiment Edge01 zeigt in Abb. 7.10 bereits erheblich schärfere Signale, sodass hier ein deutlich klarerer Signalflächenverlauf zu erwarten ist.

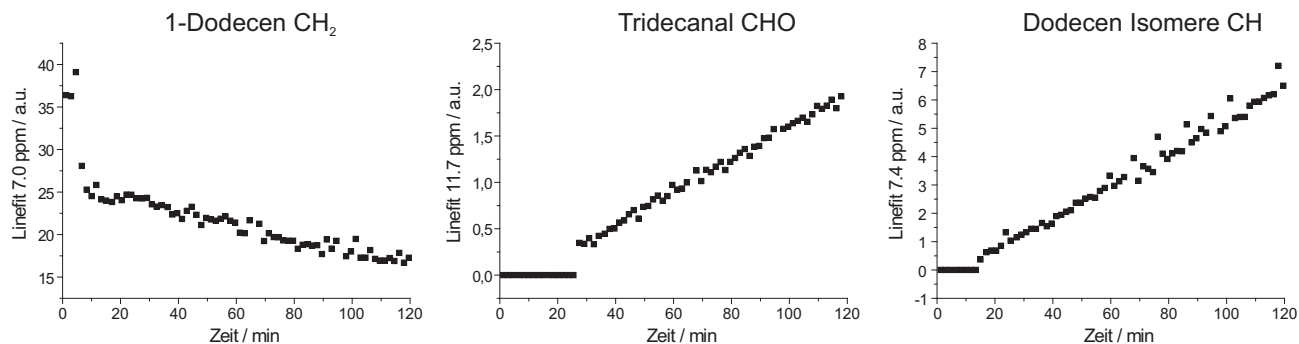


Abbildung 7.12: Verlauf der Signalfläche im Hochfeld-NMR-Spektrum für die Komponenten 1-Dodecen, Dodecen Isomere und Tridecanal im Experiment Edge01.

Diese Erwartung wird bei Betrachtung der in Abb. 7.12 beobachteten Trends erfüllt. Verglichen mit dem zuvor diskutierten Experiment fällt die Streuung erheblich geringer aus, sodass eindeutige Verläufe der Signale der betrachteten Komponenten erkennbar sind. Wie im Experiment Edge02 wird auch hier der Sprung im Signal des 1-Dodecen zu Beginn beobachtet. Es zeigt sich zudem bisher in allen Experimenten der Trend, dass die Bildung der Isomere früher detektierbar ist als das Signal des Hydroformylierungsprodukts Tridecanal. Da die betrachteten Signale auf der gleichen Protonenzahl basieren ergibt sich hier eine direkte Vergleichbarkeit, sodass die Vermutung naheliegt, dass die Nebenreaktion der Isomerisierung hier schneller verläuft.

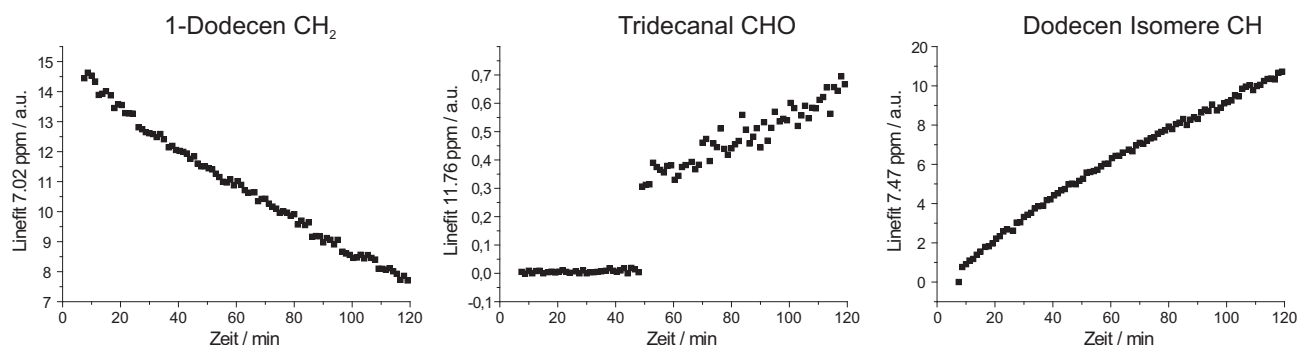


Abbildung 7.13: Verlauf der Signalfläche im Hochfeld-NMR-Spektrum für die Komponenten 1-Dodecen und Tridecanal im Experiment Vert04.

Dies kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, da auch weitere Einflüsse wie eine unterschiedliche Form und Linienbreite des Signals Auswirkungen auf die Auswertung mittels Bandenanpassung haben. Das letzte betrachtete Experiment Vert04 zeigt in Abb. 7.10 die schärfsten Signalverläufe. Demzufolge werden auch hier gute Ergebnisse der Signalflächenbestimmung aus der Bandenanpassung erwartet.

Analog zu den vorherigen Betrachtungen ist auch hier die Abnahme des 1-Dodecen im Reaktionsverlauf klar erkennbar. Interessanter ist jedoch die ausgeprägte Bildung von Isomeren. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für eine zuverlässige Auswertung des Signals der Isomere wird

hier bereits nach etwa 8 min erreicht. Im Vergleich dazu ist eine hinreichende Bestimmung der Signalfläche des Hydroformylierungsprodukts Tridecanal erst nach einer Zeit von ca. 50 min möglich. Trotz der bereits genannten Abhängigkeit von weiteren Faktoren stützt dies die Hypothese einer im Vergleich zur Hydroformylierung schnellen Isomerisierungsreaktion.

Da die Nebenreaktion der Isomerisierung unabhängig von der Zugabe des Synthesegases und somit von der Aktivierung des Systems auftritt, könnte die Begründung auch in einem frühzeitigen Ablauf dieser Reaktion liegen. Nach der Befüllung des Reaktors folgt eine längere Aufheizphase des Temperiersystems, sowie die Vorbereitung der stabilen Zirkulation der Emulsion im Leitungssystem. Da sich in diesem Zeitraum der Katalysator bereits im System befindet und auch bis zum Erreichen der konstanten Prozesstemperatur eine erhebliche Menge Wärme eingetragen wird muss davon ausgegangen werden, dass in Abhängigkeit von begünstigenden Umständen der Emulsionszusammensetzung diese Nebenreaktion bereits vor der Aktivierung durch das Synthesegas abläuft.

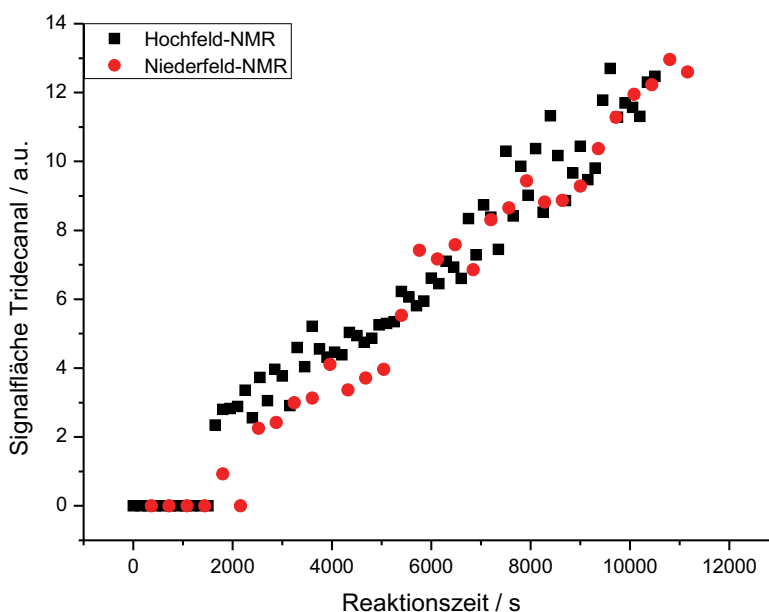


Abbildung 7.14: Vergleich der Ergebnisse aus Hochfeld- und Niederfeld-NMR-Spektroskopie anhand des Signals des Tridecanals im Experiment Vert06.

Für einen qualitativen Vergleich konnten am Experiment Vert06 die Ergebnisse zwischen Hochfeld- und Niederfeld-NMR-Spektroskopie korreliert werden. Dazu erfolgte die Bestimmung der Signalfläche über die Methode der Bandenanpassung anhand des in beiden Methoden gut separierten Aldehyd-Signals des Tridecanals.

Die Intensität beider Methoden wurde normiert, um die Vergleichbarkeit per Einpunktkalibrierung zu erreichen. Trotz der erwarteten Laufzeitunterschiede zwischen dem Reaktor und den Spektrometersystemen zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Signalflächenverlauf beider

Methoden (Abb. 7.14). Insgesamt ermutigt dieses Ergebnis zum Einsatz von Niederfeld-NMR Methoden und einer entsprechenden Weiterentwicklung zur Anwendbarkeit bei erhöhten Temperaturen.

### 7.3.4 Näherung der Massengehalte auf Basis der gravimetrischen Startwerte

Diese bisher diskutierten Trends sind als quantitatives Ergebnis nur sehr eingeschränkt mit den Werten aus der Raman-Spektroskopie vergleichbar. Durch diesen Umstand wurden die im späteren Abschnitt diskutierten PLS-Vorhersagemodelle auf die gravimetrischen Anfangswerte referenziert. Um dennoch einen Vergleich zwischen den Ergebnissen beider Methoden zu ermöglichen erfolgte eine Näherung zur Bestimmung der Massengehalte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten. Dazu wurde, vergleichbar mit einer Einpunkt-Kalibrierung, der gravimetrische Startwert für 1-Dodecen mit der Signalfäche im NMR-Spektrum korreliert. Die Abnahme der Signalfäche über die betrachtete Reaktionszeit liefert so Informationen über den Massengehalt an 1-Dodecen. Die beobachtete Isomerbildung wurde wie folgt durch das Verhältnis der Signalfächen der entsprechend zugeordneten Signale berücksichtigt. Aus dieser Betrachtung kann durch Umformung der Formel 7.1 und Einsetzen der Werte aus Formel 7.2 ein theoretisch zu erwartender Massengehalt des Tridecanals erhalten werden.

$$\omega_{1\text{-Dodecen}} = \omega_{\sum \text{Isomere}} + \omega_{\text{Tridecanal}} \quad (7.1)$$

$$\omega_i = \frac{1}{\nu_i} \cdot \mu_i \cdot A_i \quad (7.2)$$

Hier entspricht  $A_i$  der Signalfäche des jeweiligen Signals, welche unter Verwendung des Stöchiometriefaktors  $\nu_i$  (Anzahl der Kerne, die das Signal erzeugt) normiert wird. Mit Hilfe der Kalibrationskonstante  $\mu_i$  kann so die Korrelation zur Zielgröße hergestellt werden, welche in diesem Fall dem Massengehalt entspricht.

In dieser Form setzt die Näherung voraus, dass die Probe zu Beginn der Reaktion kein Tridecanal enthält und die Nebenproduktbildung ausschließlich in Form der Isomerisierung auftritt. Weiterhin wird angenommen, dass im Verlauf der Reaktion der Einfluss von Exzessgrößen vernachlässigbar ist. Theoretisch ist die Berücksichtigung eines Anfangsgehalts an Tridecanal über die gravimetrisch erhobenen Startwerte möglich, sodass somit eine Ausdehnung dieser Methode auf Experimente mit einem Anfangsgehalt möglich ist. Die Summe der Änderung des Massen-

gehalts an 1-Dodecen, welche aus der Abnahme der Signalfäche erhalten wird, ermöglicht eine Aussage zum angenäherten Massengehalt des Tridecanals zu jedem Zeitpunkt der Reaktion. Zur Überprüfung dieses Ansatzes wurde zeitgleich die Bestimmung anhand des Tridecanal-Signals auf Basis der Einpunkt-Kalibrierung durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen (Abb. 7.15).

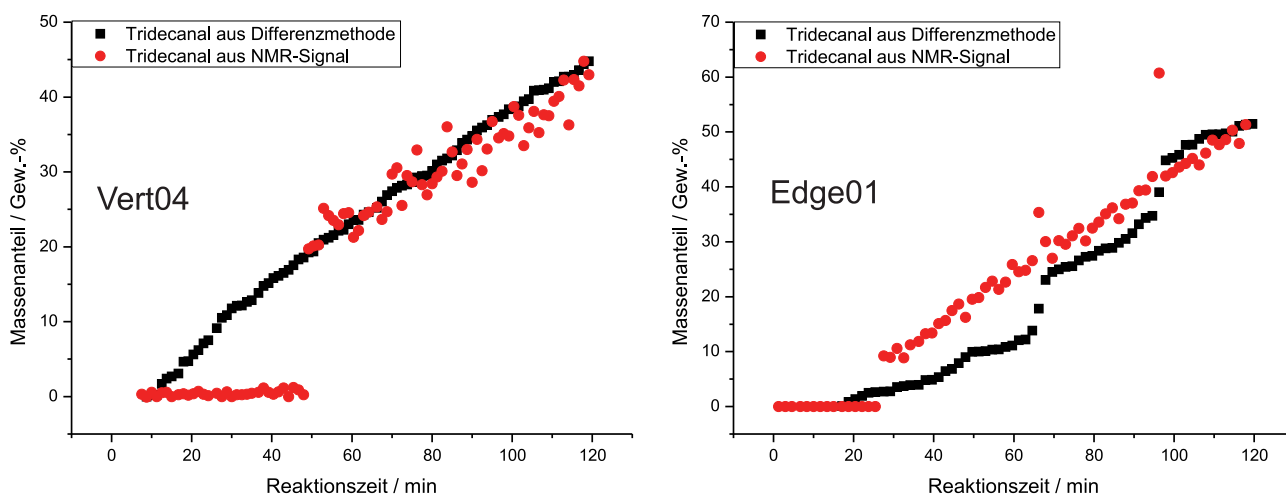


Abbildung 7.15: Vergleich der Ergebnisse zwischen genähertem Massengehalt aus der Abnahme 1-Dodecen unter Berücksichtigung der Isomerbildung, sowie aus dem Signal des Tridecanals anhand der Experimente Vert04 und Edge01.

Es zeigt sich, dass die Werte beider Bestimmungsmethoden im Fall des Experiments Vert04 eine gute Übereinstimmung aufweisen, während im Datensatz des Experiments Edge01 größere Abweichungen auftreten. Dies legt die Vermutung nahe, dass in diesem Experiment eine weitere Nebenreaktion auftritt, die die Voraussetzung der alleinigen Isomerbildung verletzt und somit diese Näherung nicht mehr anwendbar ist. Sehr wahrscheinlich läuft hier die Hydrierung unter Bildung von Dodecan ab, welche jedoch im NMR-Spektrum durch die bereits diskutierte hohe strukturelle Ähnlichkeit nicht getrennt nachweisbar ist.

Diese Methode stellt nur eine grobe Näherung dar und ist keine zuverlässige quantitative Auswertung für die beabsichtigte Verwendung als Referenzmethode. Für zuverlässige quantitative Daten ist der Einsatz eines exakt eingewogenen Referenzstandards denkbar. Dies bringt jedoch an einem komplexen mehrphasigen System wie der betrachteten Mikroemulsion weitere Probleme mit sich, sodass die Verteilung innerhalb der unterschiedlichen Phasenzustände genau bekannt sein muss. Weiterhin ist die Homogenität der Emulsion innerhalb des NMR-Spektrometers eine notwendige Voraussetzung für die Referenzierung durch eine derartige Substanz. Ein weiteres Argument gegen den Einsatz von internen Standards ist der Anspruch der Prozessanalytik die unveränderte technische Mischung zu untersuchen, der durch die Notwendigkeit der Zugabe weiterer Substanzen hier nicht erfüllt wäre. Einen vielversprechenderen Ansatz stellt hier ein





Austausch des Tensids durch einen Reinstoff, bzw. einer vollständig spezifizierten technischen Mischung dar, sodass eine Quantifizierung mittels 100 %-Methode möglich wird.

### 7.3.5 Modellentwicklung für die Raman-Spektroskopie

Analog zu der bereits diskutierten Prozessanwendung der Reaktivabsorption von  $\text{CO}_2$  in wässrigen Aminlösungen (vergl. Abschnitt 6.3.5) kommen auch hier Modelle auf Basis der Partial Least Squares Regression (PLS-R) Methode zur Auswertung der Raman-Spektren zum Einsatz. Dafür erfolgte in dieser Anwendung die Entwicklung von einzelnen PLS1-Modellen für die im Design of Experiments betrachteten Komponenten. Der ursprüngliche Plan, die NMR-Spektroskopie als Referenzmethode zu verwenden war hier folglich der in vorherigen Abschnitten genannten Gründe nicht möglich. Deshalb erfolgte die Modellentwicklung in diesem Fall auf Basis der gravimetrisch kontrollierten Startwerte der Reaktionsmischungen des jeweiligen Experiments.

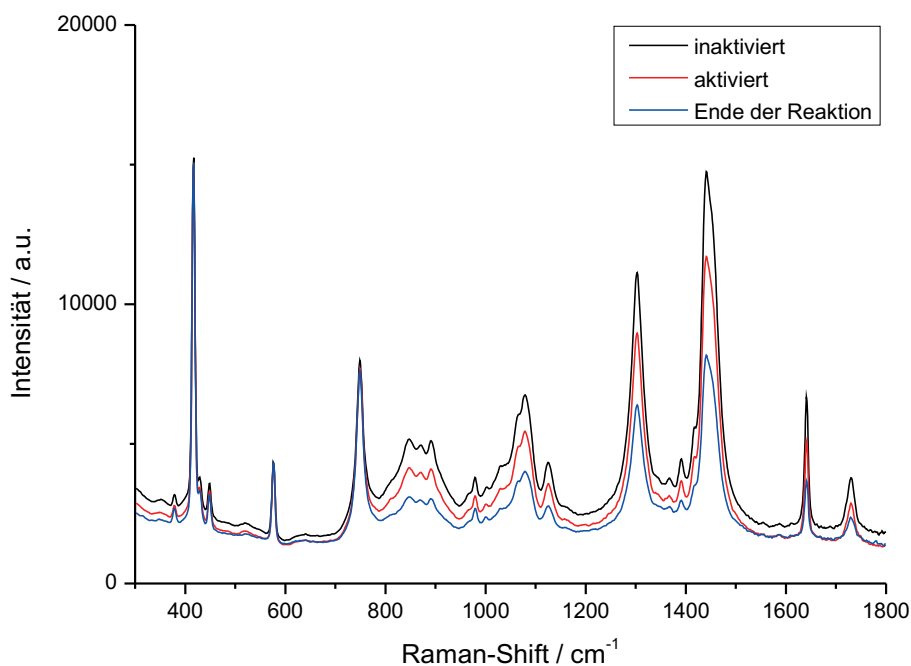


Abbildung 7.16: Einfluss der Aktivierung des Katalysatorsystems durch Zugabe von Synthesegas auf die Intensität im Raman-Spektrum.

Aufgrund des unerwarteten Ausmaßes der Nebenproduktbildung durch Isomerisierung des 1-Dodecen wurde die Modellentwicklung erschwert. Dies konnte insbesondere durch die simultan angewandte NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Nicht-kalibrierte Veränderungen im Raman-Spektrum durch die auftretenden Signale der Dodecen-Isomere führen zu erhöhten Abweichungen im Rahmen der Kalibration. Aus diesem Grund wurden zunächst alle Experi-

mente, die eine erhöhte Nebenproduktbildung zeigen aus der Kalibration ausgeschlossen und die Modellentwicklung mit den verbleibenden Datensätzen durchgeführt. Diese konnten sehr gut sowohl direkt aus dem Raman-Spektrum, als auch aus den simultan aufgezeichneten Daten der NMR-Spektroskopie identifiziert werden.

Ein gravierender Einfluss auf das Raman-Spektrum zeigt sich bei Aktivierung des Katalysatorsystems durch die Beaufschlagung mit Synthesegas (Abb. 7.16). Die Aktivierung führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Veränderung der Streueigenschaften der Emulsion und somit zu den beobachteten sprunghaften Intensitätsänderungen. Ein reiner Einfluss der Druckbeaufschlagung wurde in einer Untersuchung unter Verwendung von Stickstoff als Inertgas ausgeschlossen. Da das Vorhersagemodell in der späteren Anwendung am aktivierten System eingesetzt werden soll erfolgt die Kalibrierung ab einem Zeitpunkt von vier Minuten nach der Aktivierung durch Synthesegas. Der Fehler aus dem Reaktionsfortschritt innerhalb dieser kurzen Anfangsphase wird hier im Vergleich zum Einfluss der Aktivierung als gering angesehen.

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit in diesem Prozessbeispiel bei der Online-NMR-Spektroskopie liegt wird hier keine detaillierte Beschreibung des Modellentwicklungsprozesses für die Raman-Spektroskopie gegeben. Diese kann einem Zeitschriftenartikel von Paul *et al.*<sup>[123]</sup> entnommen werden. Die Modelle sind hier der Vollständigkeit halber genannt, da sie im folgenden Abschnitt für die Vorhersage von Daten verwendet werden, die in einer Betriebsstudie einer Miniplant-Anlage erhalten wurden.

### 7.3.6 Anwendung der Raman-Spektroskopie an einer Miniplant-Anlage

Auch im Rahmen dieses Prozessbeispiels wurde die Raman-Spektroskopie als Online-Methode während des Betriebs in einer Miniplant-Anlage an der TU Berlin eingesetzt. Durch die Verwendung von zwei Spektrometern war die simultane Bestimmung von zwei unterschiedlichen Sondenpositionen möglich, sodass Spektren sowohl im Reaktorauslass innerhalb der Emulsion, als auch in der separierten Ölphase hinter einem Dekanter aufgezeichnet wurden. Die Sondenpositionen sind in der schematischen Darstellung des Miniplant-Aufbaus in Abb.7.17 gegeben.

Die Spektren, die an der Sondenposition in der Ölphase erhalten wurden zeigen in vielen Fällen keine für das Reaktionsgemisch spezifischen Signale. Nach Diskussion mit den Anlagenbetreibern liegt der Verdacht nah, dass die Rohrleitung am Auslauf des Dekanters nicht vollständig gefüllt ist. Dies hat zur Folge, dass aufgrund der Einbauposition kein Kontakt zwischen Medium und Sonde besteht und demnach kein spezifisches Raman-Spektrum erhalten wird.

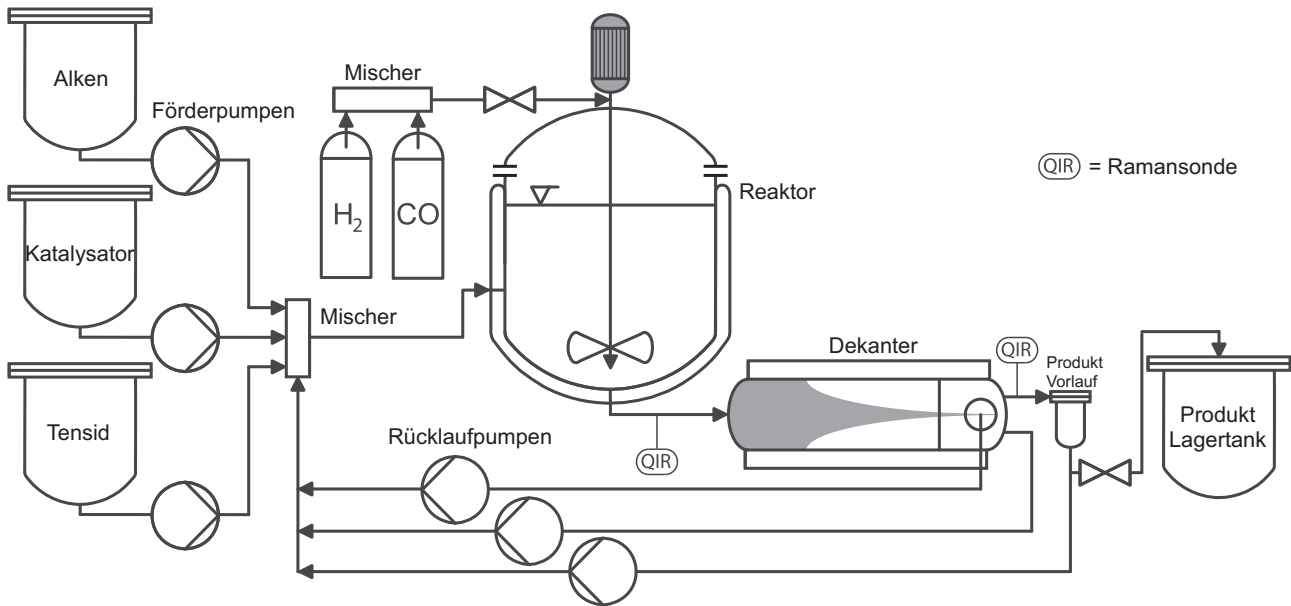


Abbildung 7.17: Schematische Darstellung des Aufbaus der Miniplant-Anlage zur Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Angaben zu Einbaupositionen der Ramansonden (QIR), nach Müller *et al.*<sup>[124]</sup>.

Aus diesem Grund konnten ausschließlich die Daten, die im Auslass des Reaktors innerhalb der Mikroemulsion erhalten wurden für die Auswertung verwendet werden. Diese wurden mit den im Labor entwickelten PLS1-Modellen ausgewertet und die entsprechenden Vorhersagewerte graphisch dargestellt. Dies ist beispielhaft am Datensatz des zweiten Anlagenbetriebstages in Abb. 7.18 dargestellt und mit den Werten der At-line-GC-Analytik verglichen. Die Darstellung beschränkt sich auf die Komponenten 1-Dodecen und Tridecanal, da die übrigen Modelle keine plausiblen und verwertbaren Daten liefern.

An diesem Beispiel wird deutlich, dass die entwickelten Modelle nur eine begrenzte Anwendbarkeit auf die am Prozess erhaltenen Spektren besitzen. Änderungen in den Randbedingungen, wie in diesem Beispiel eine Verringerung des Massenstroms im Reaktor führen zu Abweichungen, die eine Vorhersage erschweren oder vollständig unmöglich machen. Während zu Beginn dieses Datensatzes die Anlage inaktiviert unter Stickstoff betrieben wurde erfolgte im weiteren Verlauf die Aktivierung durch die Zugabe des Synthesegases.

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, wurden die Vorhersagemodelle auf die Anwendung am aktivierten System entwickelt, was im weiteren Verlauf gut erkennbar ist. Die zuvor überbestimmte Vorhersage des Tridecanals fällt auf den Nullwert zurück und zeigt folgend einen leichten Anstieg, der in guter Übereinstimmung mit den Werten der At-line Gaschromatographie steht. Im Gegensatz dazu zeigt die GC-Methode eine sehr hohe Streuung in den Werten für 1-Dodecen, die das Vertrauen in die Zuverlässigkeit dieser Analysen deutlich

verringert. Weiterhin deuten die GC-Werte auf eine Nebenproduktbildung zu Gunsten des Dodecans hin, welche eine mögliche Erklärung für den beobachteten Anstieg des Fehlers der Modellvorhersage aus dem PLS1-Modell für das Produkt Tridecanal bildet.

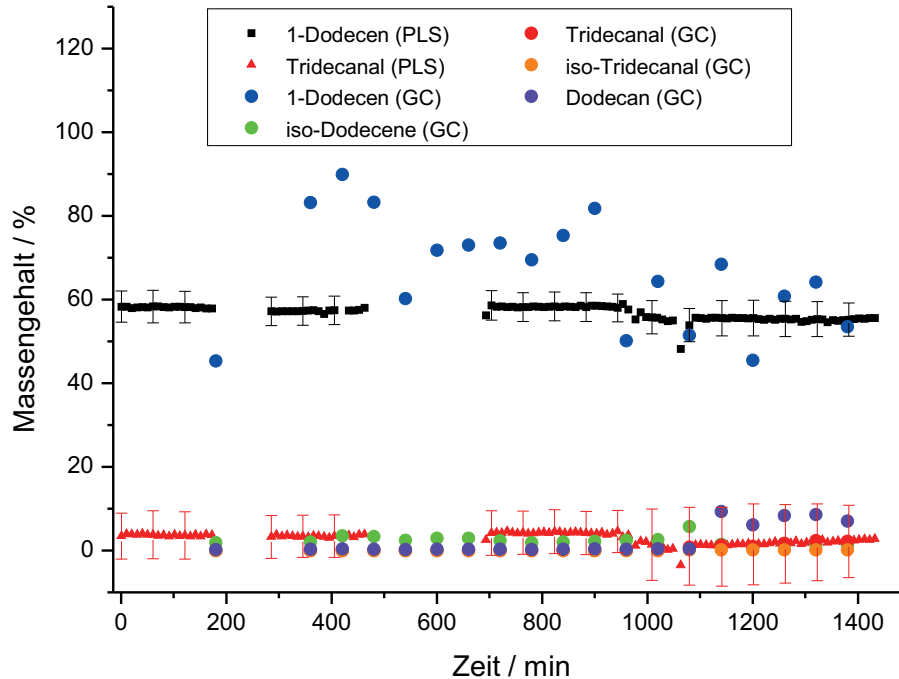


Abbildung 7.18: Vorhersagen der PLS-Modelle für 1-Dodecen und Tridecanal am Beispiel des zweiten Anlagenbetriebstages im Vergleich mit den Referenzdaten der At-line-GC-Methode.

Die Raman-Spektroskopie wurde insgesamt sieben Tage an der Miniplant-Anlage betrieben und lieferte in Abhängigkeit des Betriebszustands der Anlage qualitativ sehr stark unterschiedliche Ergebnisse. Der bereits im Labor beobachtete Einfluss des Emulsionszustandes bzw. der physikalischen Eigenschaften der Emulsion wird auch hier für diesen Sachverhalt als verantwortlich angesehen. Trotz der hohen Komplexität des Reaktionssystems konnten dennoch in einem begrenzten Rahmen aussagekräftige Vorhersagen auf Basis der Raman-Spektren erhalten werden.



## 8 Ausblick auf weiterführende Arbeiten

In diesem Abschnitt erfolgt die Betrachtung von Ideen für weiterführende experimentelle Arbeiten, die im Rahmen dieser Dissertation nicht mehr begonnen oder abgeschlossen werden konnten. Dies umfasst insbesondere den Abschluss der Konstruktion der beschriebenen Verdrängerzelle für Gase und Fluide. Weiterhin sind auch anhand der vorgestellten Prozessbeispiele weitere experimentelle Arbeiten im Labor, sowie in der Prozessumgebung in Vorbereitung. Insbesondere sollen dabei Verbesserungsvorschläge umgesetzt und erprobt werden, die auf den Erkenntnissen der in dieser Arbeit diskutierten Untersuchungen basieren.

### 8.1 Verdrängerzelle für Gase und Fluide

Die in Abschnitt 4.2.3 beschriebene Konstruktion einer Verdrängerzelle für die Kompression gasförmiger Substanzen, sowie Anwendungen an überkritischen Fluiden, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr in Verbindung mit der NMR-Spektroskopie erprobt werden. Dies begründet sich hauptsächlich in der langen Konstruktionsphase, sowie in auftretenden Problemen während der ersten Drucktests, die mit weitergehenden Optimierungen verbunden waren. Im Anschluss an erweiterte Drucktests ist zunächst die Einbindung als Kompressionselement in den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Hochdruck-NMR-Versuchsaufbau geplant. Durch die Volumenverdrängung des Kolbens soll so eine Erhöhung des Druckniveaus im NMR-Spektrometer oberhalb des verfügbaren Fülldrucks der Druckgasflasche erreicht werden. Abhängig vom zur Verfügung stehenden Anfangsdruck, sowie der thermodynamischen Eigenschaften der Probe ist so eine Kompression bis zum maximalen Betriebsdruck der Messzelle von 60 MPa möglich. Dies führt zu einer Steigerung der Empfindlichkeit und somit zu einer signifikanten Ersparnis an Messzeit verglichen zu den in dieser Arbeit diskutierten Langzeitexperimenten. Vor diesen Experimenten ist aufgrund der Verwendung brennbarer Gase zusätzlich eine Gefährdungsbeurteilung, sowie ggf. technische Maßnahmen zur Vermeidung der Bildung eines zündfähigen Gas-Luft-Gemischs notwendig.

Zur Ausweitung der Untersuchungen auf überkritische Fluide ist eine Erweiterung der Konstruktion um einen Temperiermantel für die effiziente Thermostatisierung des Zylinders geplant. Kombiniert mit einer lückenlosen Isolierung und der bereits umgesetzten Kolbeninnentemperierung soll so eine zuverlässige Temperaturkonstanz im gesamten Aufbau sichergestellt werden. Aufgrund der milden Bedingungen stellen Experimente mit überkritischem CO<sub>2</sub> ein gutes Beispiel für die Demonstration der Anwendbarkeit des Aufbaus für diese Applikation dar. Zu diesem System finden sich in der Literatur bereits Untersuchungen mittels Online-



NMR-Spektroskopie<sup>[55]</sup>, sowie zur Kopplung der NMR-Spektroskopie mit der überkritischen Fluidchromatographie (SFC).<sup>[125,126]</sup> Auch weitere Verbindungen mit kritischen Zustandsgrößen im Arbeitsbereich der Konstruktion wie beispielsweise Methan, Ethan, Ethylen und Distickstoffmonoxid sind prinzipiell zugänglich. Die große Volumenverdrängung des Kolbens erlaubt dabei die Variation der Dichte des Mediums über einen weiten Bereich. Heutzutage existiert eine Reihe von industriellen Prozessen unter Verwendung überkritischer Fluide. Die Anwendungsbreite reicht von Extraktionen und Aufreinigungsschritten, über die Verwendung als Wärmeübertragungsmedium bis zum flexiblen und umweltfreundlichen Lösungsmittel für chemische Reaktionen.<sup>[127]</sup>

Ein weiteres denkbare Anwendungsfeld ist die Untersuchung von bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck instabilen Substanzen wie beispielsweise Gashydraten. Der bekannteste Vertreter dieser Stoffgruppe ist das Methanhydrat. Durch die Möglichkeit der Einstellung definierter Temperatur- und Druckverhältnisse können diese Hydrate innerhalb des Aufbaus gezielt hergestellt und modifiziert werden. Die Untersuchung dieser im festen Aggregatzustand vorliegenden Verbindungen ist jedoch auf Methoden beschränkt, die direkt innerhalb des Zylinders eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich überwiegend um optische Verfahren, die mittels Tauchsonden oder durch das Saphirfenster an den Aufbau gekoppelt werden können. Die NMR-Spektroskopie kann im Bypass hier ausschließlich für die Untersuchung der mobilen Gas- bzw. Flüssigphase während der Bildung und des Zerfalls eingesetzt werden. Hier finden sich bereits zahlreiche Arbeiten in der Literatur, die sich mit der Synthese und der Spaltung von Methanhydraten, sowie ihrer spektroskopischen Beobachtung befassen.<sup>[128–132]</sup> Häufig wird die Raman-Spektroskopie als in-situ-Methode<sup>[133,134]</sup>, teils auch in Kombination mit der Röntgendiffraktometrie<sup>[135]</sup> eingesetzt. NMR-spektroskopische, sowie -bildgebende Untersuchungen<sup>[136]</sup> sind seltener zu finden, wobei die Methanhydrate teils auch direkt innerhalb eines Festkörper-NMR-Spektrometers synthetisiert und untersucht wurden.<sup>[137]</sup>

Für alle geplanten Versuche ist ein Versuchsaufbau zu konzipieren, der mit Hochdruckventilen und einer geeigneten Förderpumpe die Zirkulation dieser fluiden technischen Mischungen auf einem hohen Druckniveau durch das in Abschnitt 5.2.1 beschriebene System ermöglicht. Dazu ist dieser bisher bis 6 MPa verwendete Messaufbau auf die erhöhte Druckbeständigkeit vorab zu überprüfen. Neben der Anbindung an die NMR-Spektroskopie ist auch die Kopplung mit anderen analytischen Methoden möglich. Dies kann sowohl im Leitungssystem oder mit geeigneten Sonden auch direkt innerhalb der Messzelle bzw. durch das im vorderen Bereich befindliche Saphirfenster erfolgen.



## 8.2 CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Alkanolaminlösungen

Wie in Kapitel 6 erläutert war eine Validierung der entwickelten multivariaten Modelle durch Fehler in der Referenzanalytik an der Miniplant-Anlage nicht wie geplant durchführbar. Für die nächste Anlagenbetriebsstudie ist eine Optimierung der At-line-Referenzanalytik, speziell hinsichtlich der Probenahme aus der Anlage geplant, um so vertrauenswürdige Daten zur Modellvalidierung zu erhalten. Dies konnte jedoch bisher nicht realisiert werden, da die Miniplant-Anlage durch notwendige technische Änderungen für einen längeren Zeitraum außer Betrieb gehen musste.

Zukünftig soll nach der Validierung die Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung automatisiert in Echtzeit aus den Raman-Spektren erfolgen. So ist eine direkte Weitergabe des Werts an das Prozessleitsystem möglich, welcher dem Anlagenbetriebspersonal wertvolle Hinweise auf notwendige Steuereingriffe und den Betriebszustand der Anlage liefert. Bei hinreichend robustem Modellverhalten ist so auch eine direkte Verwendung dieser erhobenen Daten für schnelle automatisierte Regelaufgaben denkbar. In Verbindung mit einem Raman-Spektrometer mit Multiplexer-Einheit entfällt der bisher notwendige Positionswechsel der Sonde, sodass auch an mehreren Positionen innerhalb der Anlage sequentiell gemessen werden kann, um so den Betriebszustand bestmöglich zu erfassen.

## 8.3 Hydroformylierung im mizellaren System

Nach den vielversprechenden Ergebnissen der in Kapitel 7 diskutierten Experimente ist eine Fortsetzung der Untersuchungen in Form eines gemeinsam beantragten Forschungsprojekts zwischen BAM und TU Berlin in Vorbereitung. Übergeordnetes Ziel ist es die Online-Raman-Spektroskopie als prozessanalytische Methode für den Einsatz in mizellaren Reaktionssystemen zu etablieren. Dazu ist insbesondere die Aufklärung der beobachteten Einflüsse von Veränderungen des Emulsionszustands für die Entwicklung von robusten multivariaten Modellen unabdingbar. Diesbezüglich soll mit Hilfe von vereinfachten Modellsystemen zunächst eine separate Betrachtung dieser Effekte erreicht werden, ohne dass wie bisher eine Überlagerung mit dem Fortschritt einer chemischen Reaktion vorliegt. Durch einen Wechsel im Bereich des Tensids zu einem Reinstoff oder einer exakt spezifizierten Mischung kann die Problematik der fehlenden Signalzuordnung in der NMR-Spektroskopie gelöst werden. Somit ist nach Sicherstellung geeigneter Randbedingungen hinsichtlich der Stabilität der Emulsion innerhalb des Laborversuchsaufbaus der Einsatz der quantitativen NMR-Spektroskopie zusätzlich zu den gravimetrischen Werten als Referenzmethode möglich. Simultan soll eine Spezifizierung des Emul-



sionszustandes durch Anwendung unabhängiger Methoden wie beispielsweise Time-Domain-NMR-Spektroskopie oder Dynamische Lichtstreuung erfolgen.

Mit dem aus diesen Betrachtungen gewonnenen Verständnis können anschließend in weiteren Untersuchungen am Reaktionssystem robuste Modelle für den Prozesseinsatz entwickelt werden, welche im weiteren Verlauf im Rahmen von Anlagenbetriebsstudien auf ihre Eignung und Leistungsfähigkeit erprobt werden. In diesem Entwicklungsprozess muss auch die im Rahmen der in Kapitel 7 diskutierte Nebenproduktbildung durch die konkurrierende Isomerisierung Berücksichtigung finden. Weiterführend ist eine systematische Betrachtung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Vermeidung von Nebenreaktionen und Maximierung der Selektivität zum gewünschten Produkt Tridecanal sinnvoll.

Nach einer Erprobungs- und Validierungsphase können die Ergebnisse aus der modellbasierte Auswertung der Online-Raman-Spektroskopie mit geeigneten Interfaces in Echtzeit in das Prozessleitsystem übertragen und somit dem Anlagenbetreiber zur Verfügung gestellt werden. Dies kann sowohl in Form eines Anzeigeelements für die Entscheidungsfindung manueller Steuereingriffe, als auch als Einbindung in bereits bestehende automatisierte Regelungsprozesse erfolgen.



## Literatur

- [1] MEYER, KLAS: *Quantitative NMR-Spektroskopie für die Gasanalytik*. Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 2013.
- [2] CLARIDGE, T.D.W.: *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Band 27. Elsevier, 2 Auflage, 2008.
- [3] FRIEBOLIN, H.: *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH Weinheim, 1988.
- [4] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG (DGUV): *GESTIS-Stoffdatenbank*. <http://gestis.itrust.de> (abgerufen am: 07.07.2016).
- [5] NATIONAL INSTITUTE FOR STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST): *The NIST Mass Spectral Search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library, Version 2.0*, July 2002.
- [6] SUAREZ, CHRISTINA: *Gas-Phase NMR Spectroscopy*. The Chemical Educator, 3(2):1–18, 1998.
- [7] NARASIMHAN, P. T., N. LAINE und MAX T. ROGERS: *High-Resolution NMR Spectrum of Liquid Propane*. The Journal of Chemical Physics, 28(6):1257–1258, 1958.
- [8] EVANS, D. F.: *Anomalous Solvent Shifts in High-resolution NMR spectra*. Proc. Chem. Soc., Seiten 115–116, 1958.
- [9] BUCKINGHAM, A. D., T. SCHAEFER und W. G. SCHNEIDER: *Solvent Effects in Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. The Journal of Chemical Physics, 32(4):1227–1233, 1960.
- [10] RAYNES, W. T., A. D. BUCKINGHAM und H. J. BERNSTEIN: *Medium Effects in Proton Magnetic Resonance. I. Gases*. The Journal of Chemical Physics, 36(12):3481–3488, 1962.
- [11] RUMMENS, F. H. A. und H. J. BERNSTEIN: *Medium Effects in Nuclear Magnetic Resonance. IV. A Refined Theory for Nonpolar Gases*. The Journal of Chemical Physics, 43(9):2971–2973, 1965.
- [12] PETRAKIS, L. und H. J. BERNSTEIN: *Medium Effects in NMR. III. Fluorine Resonance in Gases*. The Journal of Chemical Physics, 38(7):1562–1568, 1963.
- [13] MOHANTY, S. und H. J. BERNSTEIN: *Medium Effects in NMR. VIII. Temperature and Pressure Dependence of  $^{19}\text{F}$  Chemical Shifts in Pure  $\text{CF}_4$ ,  $\text{SiF}_4$ , and  $\text{SF}_6$  Gases and in Gaseous Mixtures*. The Journal of Chemical Physics, 54(5):2254–2264, 1971.



- [14] MOHANTY, S. und H. J. BERNSTEIN: *Fluorine Relaxation in Mixtures of CF<sub>4</sub> and Other Gases*. The Journal of Chemical Physics, 54(9):3730–3733, 1971.
- [15] GOVIL, GIRJESH: *Nuclear Magnetic Resonance Studies in Gases*. Applied Spectroscopy Reviews, 7(1):47–78, 1973.
- [16] JAMESON, CYNTHIA J.: *Gas-phase NMR spectroscopy*. Chemical Reviews, 91(7):1375–1395, 1991.
- [17] MATTHEWS, J. S., F. H. BUROW und R. E. SNYDER: *Separation and Identification of C<sub>8</sub> Aldehydes. Use of Gas-Liquid Chromatography, Nuclear Magnetic Resonance, and Infrared Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 32(6):691–693, 1960.
- [18] ARCHER, E. D., J. H. SHIVELY und S. A. FRANCIS: *Analysis of C<sub>7</sub> Olefins by a Combination of Gas Chromatography and Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*. Analytical Chemistry, 35(10):1369–1373, 1963.
- [19] BENDORAITIS, J. G., B. L. BROWN und L. S. HEPNER: *Isoprenoid Hydrocarbons in Petroleum. Isolation of 2,6,10,14-Tetramethylpentadecane by High Temperature Gas-Liquid Chromatography*. Analytical Chemistry, 34(1):49–53, 1962.
- [20] BRAME, E. G.: *Combining Gas Chromatography with Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry*. Analytical Chemistry, 37(9):1183–1184, 1965.
- [21] TSUDA, TAKAO, YOSHIHIKO OJIKI, MORIMASA IZUDA, IWAO FUJISHIMA und DAIDO ISHII: *The combination of gas chromatography and nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Journal of Chromatography A, 69(1):194–197, 1972.
- [22] BUDDRUS, JOACHIM und HELMUT HERZOG: *Coupling of chromatography and NMR. 3—study of flowing gas chromatographic fractions by proton magnetic resonance*. Organic Magnetic Resonance, 15(2):211–213, 1981.
- [23] HERZOG, H. und J. BUDDRUS: *Coupling of chromatography and NMR part 5: Analysis of high-boiling gas-chromatographic fractions by on-line nuclear magnetic resonance*. Chromatographia, 18(1):31–33, 1984.
- [24] FISCHER, H. H.: *Quantitative Durchfluss-NMR-Spektroskopie und Anwendungen der Durchfluss-NMR-Spektroskopie in Lösung, in überkritischen Fluiden und in der Gasphase*. Doktorarbeit, Universität Tübingen, 2001.
- [25] GRYNBAUM, MARC DAVID, DIANA KREIDLER, JENS REHBEIN, ARMIN PUREA, PAUL SCHULER, WALTER SCHAAL, HARRI CZESLA, ANDREW WEBB, VOLKER SCHURIG und KLAUS ALBERT: *Hyphenation of Gas Chromatography to Microcoil 1H Nuclear*

- Magnetic Resonance Spectroscopy*. Anal. Chem., 79(7):2708–2713, 2007. PMID: 17319646.
- [26] KÜHNLE, MAXIMILIAN, DIANA KREIDLER, KARSTEN HOLTIN, HARRI CZESLA, PAUL SCHULER, WALTER SCHAAL, VOLKER SCHURIG und KLAUS ALBERT: *Online Coupling of Gas Chromatography to Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Method for the Analysis of Volatile Stereoisomers*. Analytical Chemistry, 80(14):5481–5486, 2008.
- [27] KREIDLER, D.: *Gaschromatographische Enantiomerentrennung an einfachen und binären chiralen Selektoren sowie Kopplung der Kapillar-Gaschromatographie mit der NMR-Spektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Tübingen, 2008.
- [28] EDWARDS, J.: *Webauftritt der Process NMR Associates, LLC*. [http://www.process-nmr.com/gas\\_analysis\\_and\\_btu\\_calculation.htm](http://www.process-nmr.com/gas_analysis_and_btu_calculation.htm) (abgerufen am: 03.02.2016).
- [29] BENEDEK, G. B. und E. M. PURCELL: *Nuclear Magnetic Resonance in Liquids under High Pressure*. The Journal of Chemical Physics, 22(12):2003–2012, 1954.
- [30] HAHN, E. L.: *Spin Echoes*. Phys. Rev., 80:580–594, Nov 1950.
- [31] DOUGLASS, DEAN C. und DAVID W. MCCALL: *Diffusion in Paraffin Hydrocarbons*. The Journal of Physical Chemistry, 62(9):1102–1107, 1958.
- [32] PAUL, WILLIAM und D. M. WARSCHAUER: *High Pressure Tubing*. Review of Scientific Instruments, 27(6):418–419, 1956.
- [33] PAUL, WILLIAM, G. B. BENEDEK und D. M. WARSCHAUER: *Nonmagnetic High-Pressure Vessels*. Review of Scientific Instruments, 30(10):874–880, 1959.
- [34] DOUGLASS, DEAN C., DAVID W. MCCALL und ERNEST W. ANDERSON: *Self-Diffusion of Nearly Spherical Molecules. Neopentane and Tetramethyl Silane*. The Journal of Chemical Physics, 34(1):152–156, 1961.
- [35] WADE, C. G. und J. S. WAUGH: *Temperature and Pressure Dependence of Self-Diffusion in Liquid Ethane*. The Journal of Chemical Physics, 43(10):3555–3557, 1965.
- [36] BROOKS, A. A., B. D. BOSS, E. O. STEJSKAL und V. W. WEISS: *Pressure Dependence of  $T_1$  in Benzene*. The Journal of Chemical Physics, 48(8):3826–3827, 1968.
- [37] JAMESON, A. KEITH, CYNTHIA J. JAMESON und H. S. GUTOWSKY: *Density Dependence of  $^{129}\text{Xe}$  Chemical Shifts in Mixtures of Xenon and Other Gases*. The Journal of Chemical Physics, 53(6):2310–2321, 1970.

- [38] WILBUR, D. J. und J. JONAS: *NMR Fourier Transform Spectroscopy at High Pressure*. The Journal of Chemical Physics, 55(12):5840–5841, 1971.
- [39] JONAS, J.: *Nuclear Magnetic Resonance Measurements at High Pressure*. Review of Scientific Instruments, 43(4):643–649, 1972.
- [40] JOUANNE, JOERN VON und JOACHIM HEIDBERG: *High Resolution NMR under increased hydrostatic pressure: keto-enol equilibrium of acetylacetone*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 7(1):1–4, 1972.
- [41] YAMADA, HIROAKI: *Pressure resisting glass cell for high pressure, high resolution NMR measurement*. Review of Scientific Instruments, 45(5):640–642, 1974.
- [42] VANNI, H., WILLIAM L. EARL und ANDRÉE. MERBACH: *Two approaches to high-resolution high-pressure nuclear magnetic resonance*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 29(1):11–19, 1978.
- [43] DEFRIES, T.H und J JONAS: *NMR probe for high-pressure and high-temperature experiments*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 35(1):111–119, 1979.
- [44] RATHKE, JEROME W: *Toroids as NMR Detectors in Metal Pressure Probes and in Flow Systems*, 1991.
- [45] WOELK, K., J.W. RATHKE und R.J. KLINGLER: *The Toroid Cavity NMR Detector*. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 109(2):137–146, 1994.
- [46] WOELK, K. und J.W. RATHKE: *Composite 90° and 180° Pulses to Compensate for Radiofrequency Gradients in Toroid NMR Detectors*. Journal of Magnetic Resonance, Series A, 115(1):106–115, 1995.
- [47] WOELK, KLAUS: *Torus Factor: The Relationship between Radiofrequency Field and Radial Position in Toroid Cavity Probes*. Journal of Magnetic Resonance, 146(1):157–164, 2000.
- [48] ROE, D CHRISTOPHER: *Sapphire NMR tube for high-resolution studies at elevated pressure*. Journal of Magnetic Resonance (1969), 63(2):388–391, 1985.
- [49] HORVATH, ISTVAN T. und EMILIO C. PONCE: *New valve design for high-pressure sapphire tubes for NMR measurements*. Review of Scientific Instruments, 62(4):1104–1105, 1991.
- [50] HORVATH, ISTVAN T. und JOHN M. MILLAR: *NMR under high gas pressure*. Chemical Reviews, 91(7):1339–1351, 1991.

- [51] BAI, SHI, CRAIG M. TAYLOR, CHARLES L. MAYNE, RONALD J. PUGMIRE und DAVID M. GRANT: *A new high pressure sapphire nuclear magnetic resonance cell*. Review of Scientific Instruments, 67(1):240–243, 1996.
- [52] ERLACH, MARKUS BECK, CLAUDIA E. MUNTE, WERNER KREMER, RAINER HARTL, DOERTE ROCHELT, DIETER NIESNER und HANS ROBERT KALBITZER: *Ceramic cells for high pressure NMR spectroscopy of proteins*. Journal of Magnetic Resonance, 204(2):196–199, 2010.
- [53] HUMPHRIES, TERRY D., DEREK BIRKMIRE, BJORN C. HAUBACK, G. SEAN MCGRADY und CRAIG M. JENSEN: *In situ high pressure NMR study of the direct synthesis of LiAlH<sub>4</sub>*. J. Mater. Chem. A, 1:2974–2977, 2013.
- [54] HUMPHRIES, TERRY D., DEREK BIRKMIRE, BJORN C. HAUBACK, G. SEAN MCGRADY und CRAIG M. JENSEN: *In situ high pressure NMR study of the direct synthesis of NaAlH<sub>4</sub>*. Phys. Chem. Chem. Phys., 15:6179–6181, 2013.
- [55] MAIWALD, MICHAEL, HONGPING LI, THORSTEN SCHNABEL, KAY BRAUN und HANS HASSE: *On-line 1H NMR spectroscopic investigation of hydrogen bonding in supercritical and near critical CO<sub>2</sub> methanol up to 35 MPa and 403 K*. The Journal of Supercritical Fluids, 43(2):267–275, 2007. [jce:titlejSelected Papers from the 3rd International Meeting on High Pressure Chemical Engineering, Erlangen, Germany, May 10-12, 2006j/ce:titlej jce:subtitlejErlangen Special Sectionj/ce:subtitlej](#).
- [56] MAIWALD, M.: *Hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie für das Reaktions- und Prozessmonitoring. Beispiele zur Anwendung in der Verfahrenstechnik*. Cuvillier Verlag Göttingen, 2012.
- [57] FACEY, G.: *The Extremely Complicated 1H NMR Spectrum of Ethane*, March 2012. <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2012/03/extremely-complicated-1-h-nmr-spectrum.html> (abgerufen am: 23.05.2016).
- [58] BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG (BAM): *Certified Reference Materials Catalogue 2016*, April 2016.
- [59] NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (AIST): *Spectral Database for Organic Compounds*, 2015. <http://sdbs.db.aist.go.jp/> (abgerufen am: 06.01.2016).
- [60] AGUILAR, JUAN A., STEPHEN FAULKNER, MATHIAS NILSSON und GARETH A. MORRIS: *Pure Shift 1H NMR: A Resolution of the Resolution Problem?* Angewandte Chemie International Edition, 49(23):3901–3903, 2010.



- [61] ZANGGER, KLAUS: *Pure shift NMR*. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 86-87:1–20, 2015.
- [62] CHEN, CHING NIEN und LOU SING KAN: *An iterative phase corection program for nuclear magnetic resonance (NMR) spectra*. Computer Methods and Programs in Biomedicine, 26(1):81–84, 1988.
- [63] ABELE, T., W. DEMMERLE, H. DRATHEN, H. DYCKMANN, A. GASCH, M. GERLACH, M. GOTE, F. HARBACH, U. KAISER, M. KLOSKA, T. LAUBE, OCHS, M. S. MARKUS, R. PANZKE, W. SCHMIEDER und D. WESTERKAMP: *Technologie-Roadmap Prozesssensoren 2005-2015*. Technischer Bericht, VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA) und NAMUR - Interessengemeinschaft Automatisierungstechnik der Prozessindustrie, 2006.
- [64] GASCH, A., M. GERLACH, U. KAISER, M. KLOSKA, M. MAIWALD, N. MATALLA, W. MORR, R. PANZKE, S. STIELER und D. WESTERKAMP: *Prozesssensoren 2015+, Technologie-Roadmap für Prozesssensoren in der chemisch-pharmazeutischen Industrie*. Technischer Bericht, VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA) und NAMUR - Interessengemeinschaft Automatisierungstechnik der Prozessindustrie, 2009.
- [65] BLAZEK, M., M. DEILMANN, A. GASCH, M. GERLACH, F. GRUEMBEL, U. KAISER, M. KLOSKA, S. LOEBECKE, M. MAIWALD, T. POETTER, K. REBNER, E. ROOS, S. STIELER, D. STOLZ und M. THEUER: *Technologie-Roadmap Prozesssensoren 4.0*. Technischer Bericht, VDI/VDE-Gesellschaft Mess- und Automatisierungstechnik (GMA) und NAMUR - Interessengemeinschaft Automatisierungstechnik der Prozessindustrie, 2015.
- [66] FIGUEROA, JOSE D., TIMOTHY FOUT, SEAN PLASYNSKI, HOWARD MCILVRIED und RAMESHWAR D. SRIVASTAVA: *Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2(1):9–20, 2008.
- [67] ESCHE, ERIK, DAVID MÜLLER, SHANKUI SONG und GÜNTER WOZNY: *Optimization during the process synthesis: enabling the oxidative coupling of methane by minimizing the energy required for the carbon dioxide removal*. Journal of Cleaner Production, 91:100–108, 2015.
- [68] YANG, HONGQUN, ZHENGHE XU, MAOHONG FAN, RAJENDER GUPTA, RACHID B SLIMANE, ALAN E BLAND und IAN WRIGHT: *Progress in carbon dioxide separation and capture: A review*. Journal of Environmental Sciences, 20(1):14–27, 2008.



- [69] APPL, M., U. WAGNER, HANS J. HENRICI, KLAUS KUESSNER, KLAUS VOLKAMER und ERNST FUERST: *Removal of CO<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S and/or COS from Gases containing these constituents*, 1982.
- [70] GALINDO, PAULA, ANKE SCHÄFFER, KEVIN BRECHTEL, SVEN UNTERBERGER und GÜNTER SCHEFFKNECHT: *Experimental research on the performance of CO<sub>2</sub>-loaded solutions of MEA and DEA at regeneration conditions*. Fuel, 101:2–8, 2012. 8th European Conference on Coal Research and Its Applications.
- [71] AL-JUAIED, MOHAMMED, und GARY T. ROCHELLE: *Absorption of CO<sub>2</sub> in Aqueous Diglycolamine*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8):2473–2482, 2006.
- [72] LAWAL, AYANDUNTAN O., und RAPHAEL O. IDEM: *Kinetics of the Oxidative Degradation of CO<sub>2</sub> Loaded and Concentrated Aqueous MEA-MDEA Blends during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gas Streams*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8):2601–2607, 2006.
- [73] PANDYA, J.D.: *Adiabatic Gas Absorption and Stripping with Chemical Reaction in Packed Towers*. Chemical Engineering Communications, 19(4-6):343–361, 1983.
- [74] TOBIESEN, FINN ANDREW, und HALLVARD F. SVENDSEN: *Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8):2489–2496, 2006.
- [75] JASSIM, MAJEED S., und GARY T. ROCHELLE: *Innovative Absorber/Stripper Configurations for CO<sub>2</sub> Capture by Aqueous Monoethanolamine*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8):2465–2472, 2006.
- [76] SUPAP, TEERADET, RAPHAEL IDEM, PAITON TONTIWACHWUTHIKUL und CHINTANA SAIWAN: *Analysis of Monoethanolamine and Its Oxidative Degradation Products during CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gases: A Comparative Study of GC-MS, HPLC-RID, and CE-DAD Analytical Techniques and Possible Optimum Combinations*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8):2437–2451, 2006.
- [77] LEPAUMIER, H., D. PICQ und P.L. CARRETTE: *Degradation study of new solvents for CO<sub>2</sub> capture in post-combustion*. Energy Procedia, 1(1):893–900, 2009. Greenhouse Gas Control Technologies Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA.
- [78] LEPAUMIER, H., E. F. DA SILVA, A. EINBU, A. GRIMSTVEDT, J. N. KNUDSEN, K. ZAHLSEN und H. F. SVENDSEN: *Comparison of MEA degradation in pilot-scale with lab-scale experiments*. Energy Procedia, 4:1652–1659, 2011. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.

- [79] DAVIS, JASON und GARY ROCHELLE: *Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions*. Energy Procedia, 1(1):327–333, 2009. Greenhouse Gas Control Technologies 9 Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, {USA}.
- [80] RAO, ANAND B., und EDWARD S. RUBIN: *Identifying Cost-Effective CO<sub>2</sub> Control Levels for Amine-Based CO<sub>2</sub> Capture Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(8):2421–2429, 2006.
- [81] ABANADES, JUAN C., EDWARD S. RUBIN und EDWARD J. ANTHONY: *Sorbent Cost and Performance in CO<sub>2</sub> Capture Systems*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43(13):3462–3466, 2004.
- [82] WARUDKAR, SUMEDH S., KENNETH R. COX, MICHAEL S. WONG und GEORGE J. HIRASAKI: *Influence of stripper operating parameters on the performance of amine absorption systems for post-combustion carbon capture: Part I. High pressure strippers*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 16:342–350, 2013.
- [83] MORES, PATRICIA, NICOLAS SCENNA und SERGIO MUSSATI: *CO<sub>2</sub> capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: Modeling and optimization of the solvent regeneration and CO<sub>2</sub> desorption process*. Energy, 45(1):1042–1058, 2012. The 24th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy, ECOS 2011.
- [84] HAJI-SULAIMAN, M.Z., M.K. AROUA und MD ILYAS PERVEZ: *Equilibrium concentration profiles of species in CO<sub>2</sub>-alkanolamine-water systems*. Gas Separation & Purification, 10(1):13–18, 1996.
- [85] BÖTTINGER, WOLFRAM, MICHAEL MAIWALD und HANS HASSE: *Online NMR spectroscopic study of species distribution in MEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and DEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>*. Fluid Phase Equilibria, 263(2):131–143, 2008.
- [86] BÖTTINGER, WOLFRAM, MICHAEL MAIWALD und HANS HASSE: *Online NMR Spectroscopic Study of Species Distribution in MDEA-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and MDEA-PIP-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47(20):7917–7926, 2008.
- [87] VOGT, MONIKA, CHRISTOPH PASEL und DIETER BATHEN: *Characterisation of CO<sub>2</sub> absorption in various solvents for PCC applications by Raman spectroscopy*. Energy Procedia, 4:1520–1525, 2011. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.



- [88] SOUCHON, VINCENT, MARCO DE OLIVEIRA ALEIXO, OLIVIER DELPOUX, CORINNE SAGNARD, PASCAL MOUGIN, AURELIE WENDER und LUDOVIC RAYNAL: *In situ determination of species distribution in alkanolamine-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> systems by Raman spectroscopy*. Energy Procedia, 4:554–561, 2011. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies.
- [89] NATIONAL INSTITUTE FOR STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST): *Number 69: Isothermal Properties for Carbon Dioxide*. Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Data, 2014. <http://webbook.nist.gov/chemistry> (abgerufen am: 31.01.2014).
- [90] ZIENTEK, NICOLAI, CLEMENT LAURAIN, KLAS MEYER, MATTHIAS KRAUME, GISELA GUTHAUSEN und MICHAEL MAIWALD: *Simultaneous 19F-1H medium resolution NMR spectroscopy for online reaction monitoring*. Journal of Magnetic Resonance, 249:53–62, 2014.
- [91] MARTENS, HARALD und EDWARD STARK: *Extended multiplicative signal correction and spectral interference subtraction: New preprocessing methods for near infrared spectroscopy*. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 9(8):625–635, 1991. Invited Papers from the International Symposium organized by the Swedish Academy of Pharmaceutical Sciences.
- [92] CANDELORO, PATRIZIO, ELISABETTA GRANDE, RAFFAELLA RAIMONDO, DANIELE DI MASCOLO, FRANCESCO GENTILE, MARIA LAURA COLUCCIO, GERARDO PEROZZIELLO, NATALIA MALARA, MARCO FRANCARDI und ENZO DI FABRIZIO: *Raman database of amino acids solutions: a critical study of Extended Multiplicative Signal Correction*. Analyst, 138:7331–7340, 2013.
- [93] BEUMERS, PETER, THORSTEN BRANDS, HANS-JÜRGEN KOSS und ANDRE BARDOW: *Model-free calibration of Raman measurements of reactive systems: Application to monoethanolamine/water/CO<sub>2</sub>*. Fluid Phase Equilibria, 424:52–57, 2016.
- [94] ROELEN, O.: *Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen*, 1938. DE Patent 849,548.
- [95] KUIL, MARK, THERESA SOLTNER, PIET W. N. M. VAN LEEUWEN und JOOST N. H. REEK: *High-Precision Catalysts: Regioselective Hydroformylation of Internal Alkenes by Encapsulated Rhodium Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 128(35):11344–11345, 2006. PMID: 16939244.
- [96] SEMERIL, DAVID, DOMINIQUE MATT und LOIC TOUPET: *Highly Regioselective Hydroformylation with Hemispherical Chelators*. Chem. Eur. J., 14(24):7144–7155, 2008.

- [97] BREIT, BERNHARD: *Synthetic Aspects of Stereoselective Hydroformylation*. Accounts of Chemical Research, 36(4):264–275, 2003. PMID: 12693924.
- [98] GLEICH, DIETER, ROCHUS SCHMID, und WOLFGANG A. HERRMANN: *A Molecular Model To Explain and Predict the Stereoselectivity in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation*. Organometallics, 17(11):2141–2143, 1998.
- [99] CORNILS, BOY, WOLFGANG A. HERRMANN und MANFRED RASCH: *Otto Roelen als Wegbereiter der industriellen homogenen Katalyse*. Angewandte Chemie, 106(21):2219–2238, 1994.
- [100] MASON, RONALD F., RUPERT C. MORRIS und JOHN L. VAN WINKLE: *Single-stage hydroformylation of olefins to alcohols*, 1969.
- [101] CORNILS, BOY, WOLFGANG A. HERRMANN, CHI-HUEY WONG und HORST-WERNER ZANTHOFF (Herausgeber): *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [102] CORNILS, BOY und EMILE G. KUNTZ: *Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes*. Journal of Organometallic Chemistry, 502(1-2):177–186, 1995.
- [103] BURAUER, STEFAN, THOMAS SACHERT, THOMAS SOTTMANN und REINHARD STREY: *On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant*. Phys. Chem. Chem. Phys., 1:4299–4306, 1999.
- [104] KALYANASUNDARAM, K. und J. K. THOMAS: *The conformational state of surfactants in the solid state and in micellar form. A laser-excited Raman scattering study*. The Journal of Physical Chemistry, 80(13):1462–1473, 1976.
- [105] ROSENHOLM, J. B., K. LARSSON und N. DINH-NGUYEN: *A Raman spectroscopy study of micellar structures in ternary systems of water-sodium octanoate-pentanol/decanol*. Colloid and Polymer Science, 255(11):1098–1109, 1977.
- [106] LI, QUAN, SHIFU WENG, JINGUANG WU und NAIFU ZHOU: *Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/n-Heptane and Water/NaDEHP/n-Heptane Systems*. The Journal of Physical Chemistry B, 102(17):3168–3174, 1998.
- [107] WONG, P. T. T. und H. H. MANTSCH: *Pressure effects on the Raman spectra of micelles: Pressure induced phase transition and structural changes in aqueous sodium oleate*. The Journal of Chemical Physics, 78(12):7362–7367, 1983.

- [108] GAN-ZUO, LI, LI YING, LI LI-XIA und LU YON-HAI: *Raman Scattering Studies of Surfactant Association (I) Vibrational Characteristics of Micelles and Liquid Crystals*. Journal of Dispersion Science and Technology, 17(4):379–389, 1996.
- [109] REIS, M. M., M. ULIANA, C. SAYER, P. H. H. ARAUJO und R. GIUDICI: *Monitoring emulsion homopolymerization reactions using FT-Raman spectroscopy*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 22:61–74, 03 2005.
- [110] GALIULLINA, L. F., I. Z. RAKHMATULLIN, E. A. KLOCHKOVA, A. V. AGANOV und V. V. KLOCHKOV: *Structure of pravastatin and its complex with sodium dodecyl sulfate micelles studied by NMR spectroscopy*. Magnetic Resonance in Chemistry, 53(2):110–114, 2015.
- [111] XIE, YIQIAO, JISHENG CHEN, SHU ZHANG, KAIYAN FAN, GANG CHEN, ZERONG ZHUANG, MINGYING ZENG, DE CHEN, LONGGUI LU, LINLIN YANG und FAN YANG: *The research about microscopic structure of emulsion membrane in O/W emulsion by NMR and its influence to emulsion stability*. International Journal of Pharmaceutics, 500(1-2):110–119, 2016.
- [112] VODA, M.A. und J. VAN DUYNHOVEN: *Characterization of food emulsions by PFG NMR*. Trends in Food Science & Technology, 20(11-12):533–543, 2009.
- [113] WADA, HARUNA, YU KITAZAWA, SHIGEKI KUROKI, YASUYUKI TEZUKA und TAKUYA YAMAMOTO: *NMR Relaxometry for the Thermal Stability and Phase Transition Mechanism of Flower-like Micelles from Linear and Cyclic Amphiphilic Block Copolymers*. Langmuir, 31(32):8739–8744, 2015. PMID: 26230670.
- [114] BERNEWITZ, R., F. DALITZ, K. KÖHLER, H.P. SCHUCHMANN und G. GUTHAUSEN: *Characterisation of multiple emulsions by NMR spectroscopy and diffusometry*. Microporous and Mesoporous Materials, 178:69–73, 2013. Proceedings of the 11th Internatioanl Bologna Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (MRPM11).
- [115] HOFFMAN, ROY E., ELIEZER DARMON, ABRAHAM ASERIN und NISSIM GARTI: *High accuracy NMR chemical shift corrected for bulk magnetization as a tool for structural elucidation of dilutable microemulsions. Part 1 - Proof of concept*. Journal of Colloid and Interface Science, 463:349–357, 2016.
- [116] HOFFMAN, ROY E., ELIEZER DARMON, ABRAHAM ASERIN und NISSIM GARTI: *High accuracy NMR chemical shift corrected for bulk magnetization as a tool for structural elucidation of microemulsions. Part 2 - Anionic and nonionic dilutable microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 463:358–366, 2016.



- [117] BRITTON, DAVID, FRANK HEATLEY, und PETER A. LOVELL: *Chain Transfer to Polymer in Free-Radical Bulk and Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Studied by NMR Spectroscopy*. *Macromolecules*, 31(9):2828–2837, 1998.
- [118] VARGAS, MARIA A., MARKUS CUDAJ, KIDIST HAILU, KERSTIN SACHSENHEIMER und GISELA GUTHAUSEN: *Online Low-Field <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy: Monitoring of Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate*. *Macromolecules*, 43(13):5561–5568, 2010.
- [119] GRAFF, ROBERT W., XIAOFENG WANG und HAIFENG GAO: *Exploring Self-Condensing Vinyl Polymerization of Inimers in Microemulsion To Regulate the Structures of Hyperbranched Polymers*. *Macromolecules*, 48(7):2118–2126, 2015.
- [120] TUUK OPEDAL, NILS VAN DER, GEIR SORLAND und JOHAN SJÖBLUM: *Emulsion Stability Studied by Nuclear Magnetic Resonance (NMR)*. *Energy & Fuels*, 24(6):3628–3633, 2010.
- [121] GARCIA-OLVERA, GRISELDA, TERESA REILLY, TERESA E. LEHMANN, LEILEI ZHANG und VLADIMIR ALVARADO: *Surfactant Behavior Analysis in Enhanced Oil Recovery Blends Using One-Dimensional Proton Nuclear Magnetic Resonance*. *Energy & Fuels*, 30(1):63–71, 2016.
- [122] HENTSCHEL, BENJAMIN, HANNSJÖRG FREUND und KAI SUNDMACHER: *Modellbasierte Ermittlung der optimalen Reaktionsführung für integrierte Mehrphasenprozesse*. *Chemie Ingenieur Technik*, 86(7):1080–1087, 2014.
- [123] PAUL, A., K. MEYER, J.-P. RUIKEN, M. ILLNER, D. MÜLLER, E. ESCHE, G. WOZNY, F. WESTAD und M. MAIWALD: *Process Spectroscopy in Microemulsions: Raman spectroscopy for Online Monitoring of a Homogeneous Hydroformylation Process*. *Meas. Sci. Technol.*, 2016. to be submitted.
- [124] MÜLLER, DAVID, MARKUS ILLNER, ALEXANDER FLECK, ERIK ESCHE, TILMAN BARZ, REINHARD SCHOMÄCKER und GÜNTER WOZNY: *Enabling Online-Optimization for a Multiphase System in a Hydroformylation Mini-Plant*. *Process Engineering and Chemical Plant Design*, 2014.
- [125] ALBERT, KLAUS: *On-line use of NMR detection in separation chemistry*. *Journal of Chromatography A*, 703:123–147, 1995.
- [126] ALBERT, KLAUS: *Supercritical fluid chromatography-proton nuclear magnetic resonance spectroscopy coupling*. *Journal of Chromatography A*, 785:65–83, 1997.

- [127] KNEZ, Z., E. MARKOCIC, M. LEITGEB, M. PRIMOZIC, M. KNEZ HRNCIC und M. SKERGET: *Industrial applications of supercritical fluids: A review*. Energy, 77:235–243, 2014.
- [128] SUM, AMADEU K., ROBERT C. BURRUSS, und JR. E. DENDY SLOAN: *Measurement of Clathrate Hydrates via Raman Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 101(38):7371–7377, 1997.
- [129] E. DENDY SLOAN, JR.: *Gas Hydrates: Review of Physical/Chemical Properties*. Energy & Fuels, 12(2):191–196, 1998.
- [130] HIRAI, HISAKO, TADASHI KONDO, MASASHI HASEGAWA, TAKEHIKO YAGI, YOSHITAKA YAMAMOTO, TAKESHI KOMAI, KAZUSHIGE NAGASHIMA, MAMI SAKASHITA, HIROYUKI FUJIHISA, und KATSUTOSHI AOKI: *Methane Hydrate Behavior under High Pressure*. The Journal of Physical Chemistry B, 104(7):1429–1433, 2000.
- [131] SCHICKS, J.M., J. ERZINGER und M.A. ZIEMANN: *Raman spectra of gas hydrates—differences and analogies to ice 1h and (gas saturated) water*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 61(10):2399–2403, 2005.
- [132] CHAZALLON, BERTRAND, CRISTIAN FOCSA, JEAN-LUC CHARLOU, CHRISTOPHE BOURRY und JEAN-PIERRE DONVAL: *A comparative Raman spectroscopic study of natural gas hydrates collected at different geological sites*. Chemical Geology, 244(1–2):175–185, 2007.
- [133] YOON, JI-HO, TARO KAWAMURA, YOSHITAKA YAMAMOTO, und TAKESHI KOMAI: *Transformation of Methane Hydrate to Carbon Dioxide Hydrate: In Situ Raman Spectroscopic Observations*. The Journal of Physical Chemistry A, 108(23):5057–5059, 2004.
- [134] KOMAI, TAKESHI, SEONG-PIL KANG, JI-HO YOON, YOSHITAKA YAMAMOTO, TARO KAWAMURA, und MICHIKA OHTAKE: *In Situ Raman Spectroscopy Investigation of the Dissociation of Methane Hydrate at Temperatures Just below the Ice Point*. The Journal of Physical Chemistry B, 108(23):8062–8068, 2004.
- [135] LUZI, MANJA, JUDITH M. SCHICKS, RUDOLF NAUMANN und JOERG ERZINGER: *Systematic kinetic studies on mixed gas hydrates by Raman spectroscopy and powder X-ray diffraction*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 48:28–35, 2012.
- [136] GAO, SHUQIANG, WAYLON HOUSE, und WALTER G. CHAPMAN: *NMR/MRI Study of Clathrate Hydrate Mechanisms*. The Journal of Physical Chemistry B, 109(41):19090–19093, 2005. PMID: 16853461.



- [137] GUPTA, ARVIND, STEVEN F. DEC, CAROLYN A. KOH, und JR. E. D. SLOAN: *NMR Investigation of Methane Hydrate Dissociation*. The Journal of Physical Chemistry C, 111(5):2341–2346, 2007.



## Publikationsliste

Im Rahmen der Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fachbereichs 1.4 Prozessanalytik der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wurde an zahlreichen Zeitschriftenartikeln mitgewirkt. Teilbereiche dieser Arbeit wurden zusätzlich im Rahmen von Vorträgen und Posterpräsentationen auf wissenschaftlichen Tagungen präsentiert.

### Zeitschriftenartikel

N. Zientek, C. Laurain, K. Meyer, M. Kraume, G. Guthausen, M. Maiwald: Simultaneous  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$  medium resolution NMR spectroscopy for online reaction monitoring, *J. Magn. Res.* **2014**, *249*, 53–62.

N. Zientek, C. Laurain, K. Meyer, A. Paul, D. Engel, G. Guthausen, M. Kraume, M. Maiwald: Automated data evaluation and modelling of simultaneous  $^{19}\text{F}$ - $^1\text{H}$  medium-resolution NMR spectra for online reaction monitoring, *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54(6)*, 513–520.

N. Zientek, K. Meyer, S. Kern, M. Maiwald: Quantitative Online NMR Spectroscopy in a Nutshell, *Chemie Ingenieur Technik* **2016**, *88(6)*, 698–709.

K. Meyer, S. Kern, N. Zientek, G. Guthausen, M. Maiwald: Process control with compact NMR, *Trends Anal. Chem.* **2016**, *83*, 39–52.

K. Meyer, K. Rademann, U. Panne, M. Maiwald: Quantitative NMR spectroscopy for gas analysis within production of primary reference gas mixtures, *J. Magn. Res.* **2016**, submitted.

K. Meyer, B. Kraemer, E. Esche, D. Müller, N. Zientek, A. Paul, G. Wozny, M. Maiwald: Combined Online NMR and Raman spectroscopic study and chemometric model of species distribution in MEA- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ , *Fluid Phase Equilibria* **2016**, to be submitted.

K. Meyer, J.-P. Ruiken, M. Illner, A. Paul, D. Müller, E. Esche, G. Wozny, M. Maiwald: Process Spectroscopy in Microemulsions – Set-up and Multi-Spectral Approach for Reaction Monitoring of a Homogeneous Hydroformylation Process, *Meas. Sci. Technol.* **2016**, submitted.

A. Paul, K. Meyer, J.-P. Ruiken, M. Illner, D. Müller, E. Esche, G. Wozny, F. Westad, M. Maiwald: Process Spectroscopy in Microemulsions – Raman spectroscopy for Online Monitoring of a Homogeneous Hydroformylation Process, *Meas. Sci. Technol.* **2016**, to be submitted.



## Vorträge und Posterpräsentationen

K. Meyer, M. Maiwald, U. Panne: Quantitative NMR-Spektroskopie für die Gasanalytik. Anakon 2013, 04.–07.03.2013, Essen – Poster.

K. Meyer, H. Kipphardt, M. Maiwald: Quantitative NMR spectroscopy for gas analysis. 7th International Gas Analysis Symposium, 05.–07.06.2013 Rotterdam, Niederlande – Vortrag.

K. Meyer, M. Maiwald, U. Panne: Quantitative NMR-Spektroskopie für die Gasanalytik. Adlershofer Forschungsforum, 12.11.2013, Berlin – Poster.

K. Meyer, M. Maiwald: NMR spectroscopy of fluids and gases from moderate to high pressure. 9. Kolloquium des AK Prozessanalytik, 28./29.11.2013, Ludwigshafen a. Rhein – Poster.

K. Meyer, M. Maiwald, U. Panne, K. Rademann: NMR spectroscopy at elevated pressure – Applications on fluids and gases. Practical Applications of NMR in Industry Conference (PANIC), 03.–05.02.2014, Charlotte, USA – Poster.

K. Meyer, U. Panne, K. Rademann, M. Maiwald: Quantitative NMR Spektroskopie unter Druck – Anwendungen an fluiden und gasförmigen technischen Mischungen. 8. Interdisziplinäres Doktorandenseminar, 23.–25.02.2014, Berlin – Vortrag.

K. Meyer, M. Maiwald, U. Panne, K. Rademann: Quantitative NMR Spectroscopy in the Gas Phase – Applications for Gas Industry and Metrology. 3rd European Conference on Process Analytics and Control Technology (EuroPACT), 06.–09.05.2014, Barcelona – Poster.

K. Meyer, N. Zientek, M. Maiwald, B. Kraemer, E. Esche, D. Müller, G. Wozny: Eine robuste Prozessanalytik für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung industrieller Gasströme basierend auf Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie. ProcessNet-Jahrestagung 2014, 30.09.–02.10.2014, Aachen – Vortrag.

K. Meyer, B. Kraemer, N. Zientek, E. Esche, D. Müller, G. Wozny, M. Maiwald: Eine robuste Prozessanalytik für die Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> aus industriellen Gasströmen basierend auf Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie. 10. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik, 25.11.–26.11.2014, Gerlingen – Poster.

K. Meyer, N. Zientek, B. Kraemer, M. Maiwald: Quantitative Online NMR Spectroscopy of Technical Mixtures and Gases. Agilent NMR-Seminar, 20.05.2014, Waldbronn – Vortrag.

K. Meyer, B. Kraemer, N. Zientek, E. Esche, D. Müller, G. Wozny, M. Maiwald: A robust method for process monitoring of reactive absorption of CO<sub>2</sub> in industrial gas streams based on Online-NMR- and -Raman spectroscopy. Symposium: Quantitative NMR Methods for Reaction and Process Monitoring (NMRPM), 15.–16.01.2015, Kaiserslautern – Poster.

K. Meyer, B. Kraemer, N. Zientek, E. Esche, D. Müller, G. Wozny, M. Maiwald: Eine robuste Prozessanalytik für die Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> aus industriellen Gasströmen basierend auf Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie. 9. Interdisziplinäres Doktorandenseminar, 22.–24.02.2015, Berlin – Poster.

K. Meyer, K. Rademann, M. Maiwald: High-pressure qNMR studies of fluids and gases. 3rd Annual Practical Applications of NMR in Industry Conference (PANIC), 09.–12.02.2015, San Diego, CA, USA – Poster.

K. Meyer, B. Kraemer, N. Zientek, E. Esche, D. Müller, G. Wozny, M. Maiwald: Vom Labor zum Prozess – Eine robuste Prozessanalytik für die Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub> mittels Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie. ANAKON 2015, 23.–26.03.2015, Graz, AT – Vortrag.

K. Meyer, U. Panne, K. Rademann, M. Maiwald: NMR-Spektroskopie unter Druck – Anwendungen an Fluiden und in der Gasphase. ANAKON 2015, 23.–26.03.2015, Graz, AT – Poster.

K. Meyer, K. Rademann, M. Maiwald: High-pressure NMR spectroscopy in condensed- and gas-phase. 8th International Gas Analysis Symposium, 10.–12.06.2015, Rotterdam, NL – Vortrag.

K. Meyer, J.-P. Ruiken, M. Illner, D. Müller, E. Esche, A. Paul, G. Wozny, M. Maiwald: Online Spectroscopy in Microemulsions - A Process Analytical approach for Hydroformylation Miniplant I – Experimental setup and NMR Reaction Monitoring. 11. Kolloquium des Arbeitskreises Prozessanalytik der GDCh und DECHEMA, 30.11.–02.12.2015, Wien, Österreich – Poster.

K. Meyer, J.-P. Ruiken, M. Illner, D. Müller, E. Esche, A. Paul, G. Wozny, M. Maiwald: Online Spectroscopy in Microemulsions - A Process Analytical approach for Hydroformylation Miniplant I – Experimental setup and NMR Reaction Monitoring. Pro2NMR Autumn School, 08.–09.12.2015, Aachen – Poster.

K. Meyer, J.-P. Ruiken, B. Kraemer, N. Zientek, M. Illner, D. Müller, E. Esche, G. Wozny, M. Maiwald: Online NMR spectroscopy as a reference tool for model developments – Successful approaches in Process Analytical Technology. 4th Annual Practical Applications of NMR in Industry Conference (PANIC), 15.–18.02.2016, Houston, TX, USA – Vortrag.

K. Meyer, K. Rademann, M. Maiwald: qNMR under pressure – Applications on liquefied gases and mixtures. 4th Annual Practical Applications of NMR in Industry Conference (PANIC), 15.–18.02.2016, Houston, TX, USA – Poster.

K. Meyer, J.-P. Ruiken, B. Kraemer, M. Illner, D. Müller, E. Esche, A. Paul, G. Wozny, M. Maiwald: Quantitative NMR spectroscopy of technical mixtures and gases from elevated to high-pressure. Internes Seminar, 27.05.2016, Statoil Forschungszentrum Trondheim, Norwegen – Vortrag.

K. Meyer, J.-P. Ruiken, M. Illner, D. Müller, E. Esche, A. Paul, J.-U. Repke, M. Maiwald: Prozessanalytik für die moderne Verfahrenstechnik – Online-NMR- und -Raman-Spektroskopie im mizellaren Stoffsystem. ProcessNet-Jahrestagung, 12.–15.09.2016, Aachen – Vortrag.

Berlin, den 27.09.2016



## Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbstständig und nur unter der Verwendung der von mir gemäß §7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 17/2012 am 27.06.2012 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 27.09.2016



## A Anhang

### A.1 Eingesetzte NMR Spektrometer

Alle Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden auf einem hochauflösenden 500-MHz-NMR-Spektrometer der Fa. Varian mit einer Protonenfrequenz von 499,91 MHz (entspricht 125,71 MHz für den  $^{13}\text{C}$ -Kern) durchgeführt. Neben einem Standard-Probenkopf („OneNMR“) für die Verwendung von standardisierten NMR-Röhrchen mit einem Außendurchmesser von 5 mm steht zusätzlich ein Durchflussprobenkopf (Interchangeable Flow Cell, IFC) zur Verfügung. Dieser ist mit einer Durchflusszelle aus Borosilikatglas mit einer optimierten Flussgeometrie und einem Innenvolumen von 95  $\mu\text{L}$  ausgerüstet. Durch diese Konfiguration wird die Anwendung der Online-NMR-Spektroskopie an fließenden technischen Mischungen im Temperaturbereich bis 130 °C und einem Druck bis zu 3 MPa möglich. In der Anwendung der Hydroformylierung wurde die Durchflusszelle durch einen durchgehenden Polymerschlauch mit 1/16" Außendurchmesser und einem Innendurchmesser von 1 mm ersetzt. Durch die Vermeidung von Verbindungsstellen wird somit die Lecksicherheit des Systems erhöht. Die Empfindlichkeit ist jedoch aufgrund der geringeren Probenmenge innerhalb des aktiven Volumens vermindert.

Beide Probenköpfe sind mit einem variablen Temperiersystem (VT) auf Basis eines durch ein elektrisches Heizelement temperierbaren Luft- bzw. Stickstoffstroms ausgestattet. Dies ermöglicht eine aktive Temperierung innerhalb des Messvolumens des Spektrometers in einem Probenkopf-spezifischen Temperaturbereich. Weiterhin sind mit diesem System unter Verwendung eines Wärmeüberträgers und eines entsprechenden Kältemittels auch sehr niedrige Temperaturen zugänglich.

Zusätzlich zum beschriebenen hochauflösenden NMR-Spektrometer ist im Fachbereich 1.4 der BAM ein permanentmagnetbasiertes Benchtop-NMR-Spektrometer der Fa. Magritek im Betrieb. Dieses Kompaktgerät arbeitet bei einer Protonenfrequenz von 43,23 MHz und ist für den Betrieb mit 5-mm-NMR-Röhrchen vorgesehen. Für Anwendungen im Durchfluss bestehen zwei Konzepte mit unterschiedlichen Einsatzbereichen. Durch die starke Temperaturabhängigkeit des Magnetfelds des Permanentmagneten und eine interne Temperierung auf 28,5 °C ist die Messung von Proben bei erhöhter Temperatur problematisch. In diesem Fall ist eine Wärmeisolierung unabdingbar, sodass ein evakuiertes Glasdewar mit 5 mm Außendurchmesser verwendet wird. Dieses bietet die Möglichkeit eine 1/16"-Polymerleitung aufzunehmen und so den Wärmeübergang in das Magnetsystem zu verringern. Ist aufgrund der Proben-temperatur eine thermische Isolierung nicht notwendig, so kann die Empfindlichkeit durch Maximierung der Probenmenge im aktiven Bereich des Spektrometers unter Verwendung eines PTFE-Schlauches mit 5,00 x 4,00 mm (A.D. x I.D.) optimiert werden.





## A.2 Reinheitsuntersuchungen an Flüssigkomponenten

### A.2.1 Details zu Untersuchungen an *iso*-Pentan

Eine Signaluordnung mit Identifizierung auftretender Artefakte ist in Tab. A.1 gegeben. Da hier eine Abhängigkeit von zwei Signalen besteht wurde auf die Angaben zur relativen Verschiebung der „echten“ Signale verzichtet.

Tabelle A.1: Signaluordnung und Identifikation von Artefakten im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des *iso*-Pentan

$\delta/\text{ppm}$	Zuordnung	$\Delta\delta/\text{ppm}$
132,53	<i>p</i> -Xylen?	
126,64	<i>p</i> -Xylen?	
38,92	<i>n</i> -Pentan	
36,75	unbek. Verb. 1	
36,23	<i>iso</i> -Pentan	
35,68	unbek. Verb. 1	
34,43	<i>iso</i> -Pentan	
32,58	Artefakt	6,21
32,17	<i>p</i> -Xylen?	
29,47	Artefakt	3,11
28,44	Artefakt	2,07
26,99	<i>n</i> -Pentan	
26,36	<i>iso</i> -Pentan	0,00
26,06	unbek. Verb. 1	
25,91	unbek. Verb. 2	
24,29	Artefakt	2,07
23,25	Artefakt	3,11
22,08	Artefakt	6,21
20,15	Artefakt	6,21
18,14	<i>n</i> -Pentan	
17,94	Artefakt	2,07
15,87	<i>iso</i> -Pentan	0,00
13,80	Artefakt	2,07
9,66	Artefakt	6,21
5,52	unbek. Verb. 2	
-1,06	unbek. Verb. 3	

In Tab. A.1 wird ersichtlich, dass rein durch die NMR-Daten für einige Signale keine genaue Zuordnung möglich ist. Dennoch war eine Korrelation der verbleibenden Signale auf Basis ihrer relativen Flächenverhältnisse zu insgesamt drei „unbekannten“ Verbindungen möglich. Weiterhin konnte die Annahme der Anwesenheit von *p*-Xylen nicht abschließend bestätigt werden. Es handelt sich demnach zum gegenwärtigen Zeitpunkt um eine Vermutung auf Basis der Verschie-

bung und Flächenverhältnisse der drei beobachteten Signale bei 132,53, 126,64 und 32,17 ppm. Durch diese Annahmen entsprechender zugrundeliegender Anzahl Kohlenstoffkerne zu den Signalen ist eine Quantifizierung nach der 100%-Methode möglich.

Analog zu den vorherigen Betrachtungen wurde auch anhand des Spektrums der zweiten Charge (Abb. 3.4) eine Signalzuordnung und Identifizierung auftretender Artefakte durchgeführt (Tab. A.2). Neben der erwarteten Verunreinigung mit der isomeren Komponente *n*-Pentan konnten zwei weitere Signale detektiert werden, die nach Abgleich mit den Ergebnisse der GC-MS Untersuchungen eindeutig der Verbindung *neo*-Pentan zugeordnet werden konnten.

Tabelle A.2: Signalzuordnung und Identifikation von Artefakten im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des *iso*-Pentan (neue Charge)

$\delta/\text{ppm}$	Zuordnung	$\Delta\delta/\text{ppm}$
38,97	<i>n</i> -Pentan	
36,77	Artefakt	10,35
36,28	<i>iso</i> -Pentan	
35,73	<i>neo</i> -Pentan	
34,48	<i>iso</i> -Pentan	
32,63	Artefakt	6,21
32,22	<i>neo</i> -Pentan	
29,52	Artefakt	3,11
28,48	Artefakt	2,07
27,04	<i>n</i> -Pentan	
26,41	<i>iso</i> -Pentan	0,00
24,34	Artefakt	2,07
23,31	Artefakt	3,11
22,13	Artefakt	6,21
20,20	Artefakt	6,21
18,19	<i>n</i> -Pentan	
17,99	Artefakt	2,07
15,92	<i>iso</i> -Pentan	0,00
13,85	Artefakt	2,07
9,70	Artefakt	6,21
5,56	Artefakt	10,36

## A.2.2 Details zu Untersuchungen an *neo*-Pentan

Tabelle A.3: Signalzuordnung und Identifikation von Artefakten im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des *neo*-Pentan

$\delta/\text{ppm}$	Zuordnung	$\Delta\delta/\text{ppm}$
63,94	Artefakt	27,96
57,72	Artefakt	21,74
46,33	Artefakt	10,36
42,19	Artefakt	6,21
41,16	Artefakt	5,18
39,08	Artefakt	3,11
38,05	Artefakt	2,07
35,98	<i>neo</i> -Pentan	0,00
33,91	Artefakt	2,07
32,87	Artefakt	3,11
32,43	<i>neo</i> -Pentan	3,54
30,80	Artefakt	5,18
29,76	Artefakt	6,21
27,27	cycl. KW	8,71
25,62	Artefakt	10,36
14,23	Artefakt	21,75
8,02	Artefakt	27,96

Nach der Identifizierung aller Artefakte verbleibt das Singulett-Signal bei 27,27 ppm, welches auf die Anwesenheit einer weiteren Komponente zurückzuführen ist. Aufgrund der relativen Verschiebung der Signale und der Tatsache, dass sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum nur ein einziges Singulett-Signal vorliegt, wird als Verunreinigung eine zyklische Kohlenwasserstoffverbindung mit hoher Symmetrie vermutet. Diese konnte im weiteren Verlauf durch Korrelation mit GC-MS-Untersuchungen als Cyclobutan identifiziert werden.

### A.2.3 Details zu Untersuchungen an *n*-Hexan

Tabelle A.4: Signalzuordnung und Identifikation von Artefakten im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum des *n*-Hexan

$\delta/\text{ppm}$	Zuordnung	$\Delta\delta/\text{ppm}$
38,41	3-Methylpentan	22,70
36,75	Methylcyclopentan	21,05
33,87	<i>n</i> -Hexan	18,17
31,24	3-Methylpentan	15,53
27,27	Methylcyclopentan	11,57
24,80	<i>n</i> -Hexan	9,10
22,27	Methylcyclopentan	6,56
21,92	Artefakt	6,22
20,38	3-Methylpentan	4,68
18,81	Artefakt	3,10
17,78	Artefakt	2,07
15,71	<i>n</i> -Hexan	0,00
13,03	3-Methylpentan	2,68
12,60	Artefakt	3,11
9,49	Artefakt	6,22
5,35	Artefakt	10,36

### A.2.4 Vergleich mit Ergebnissen früherer Chargen

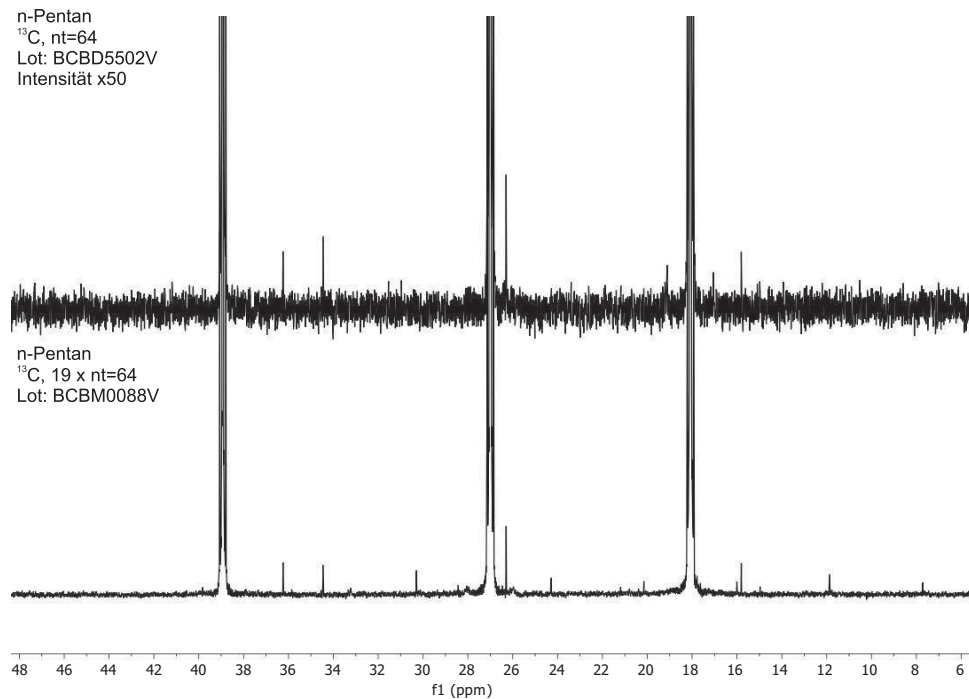


Abbildung A.1: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwei unterschiedlicher Chargen des *n*-Pentan aus damaligen<sup>[1]</sup> und heutigen Untersuchungen.

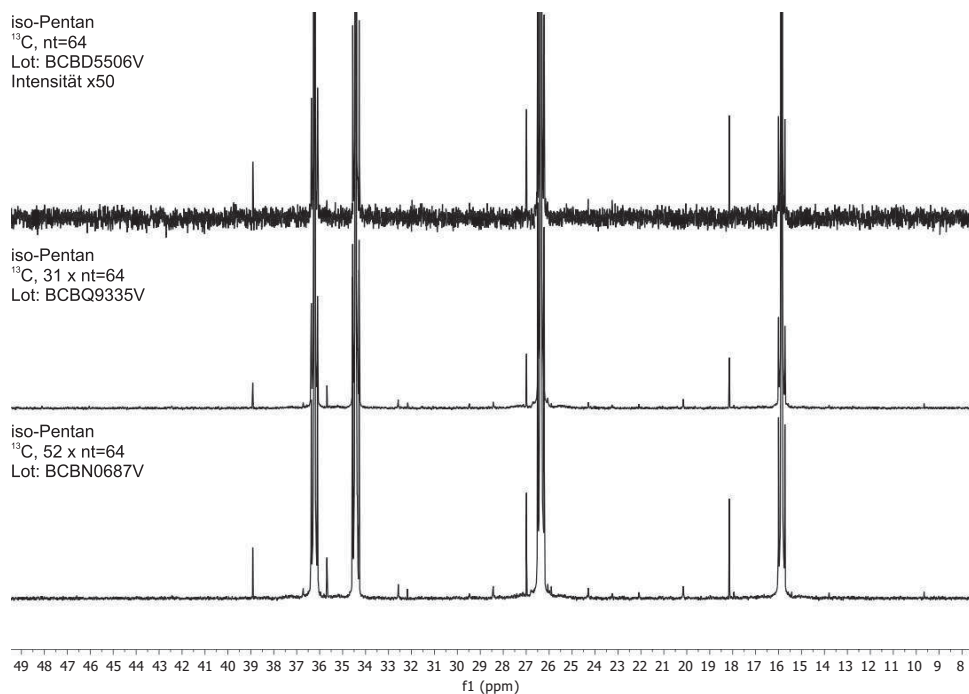


Abbildung A.2: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwei unterschiedlicher Chargen des *iso*-Pentan aus damaligen<sup>[1]</sup> und heutigen Untersuchungen.

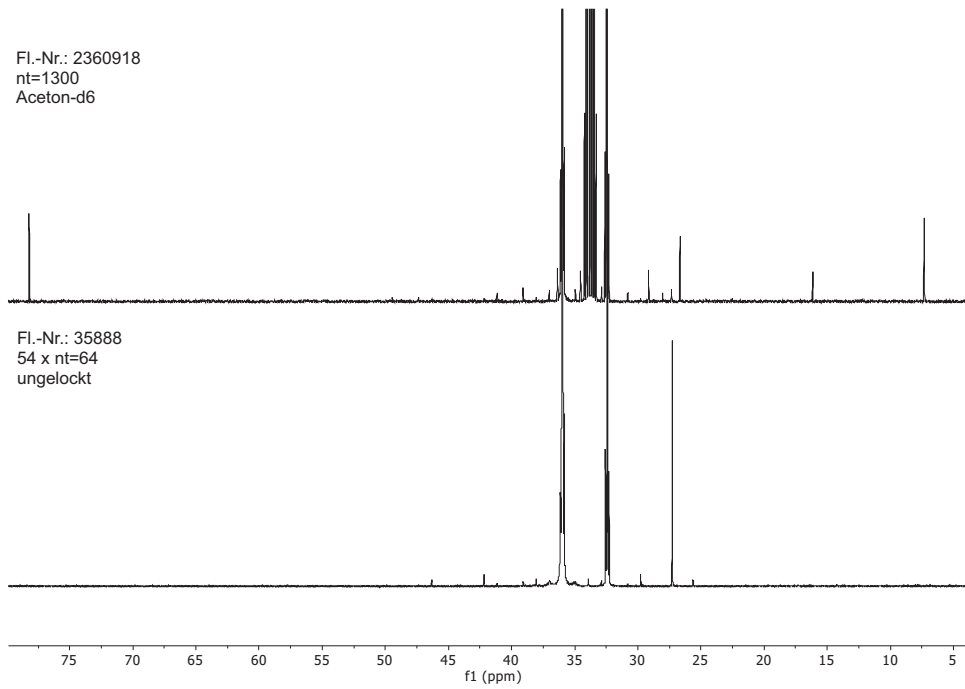


Abbildung A.3: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwei unterschiedlicher Chargen des *neo*-Pentan aus damaligen<sup>[1]</sup> und heutigen Untersuchungen.

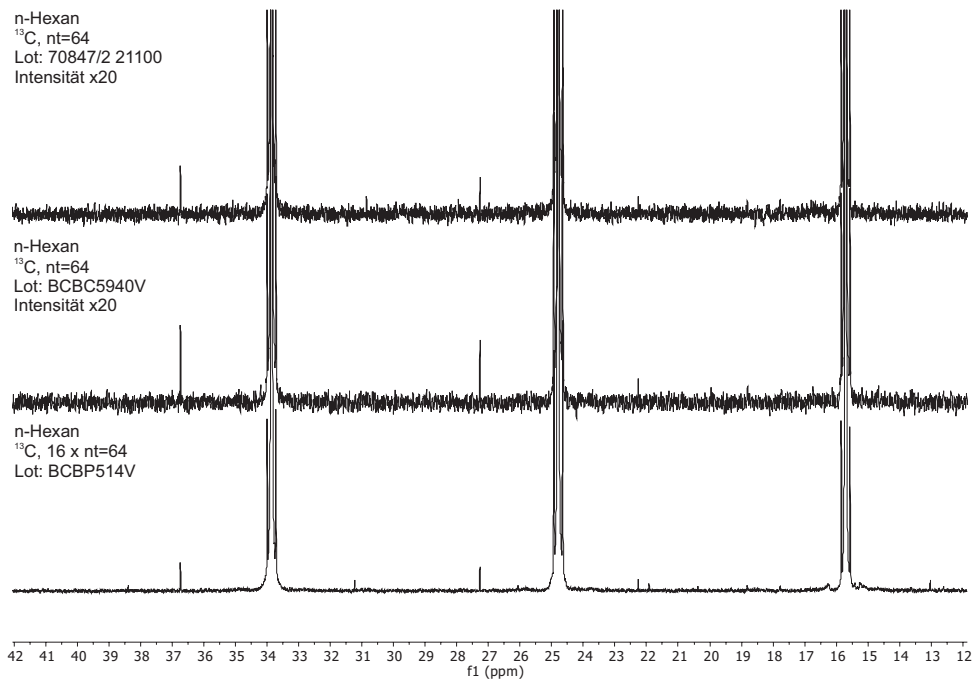


Abbildung A.4: Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zwei unterschiedlicher Chargen des *n*-Hexan aus damaligen<sup>[1]</sup> und heutigen Untersuchungen.

### A.3 NMR-Spektroskopie in der Gasphase

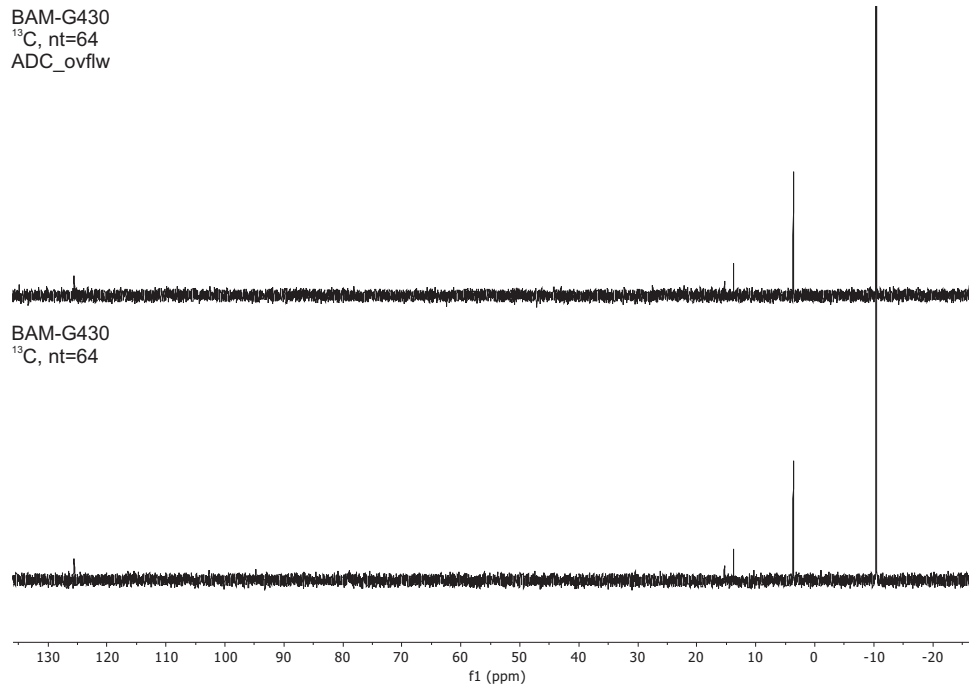


Abbildung A.5: Vergleich von zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Gasgemischs BAM-G430 zur Untersuchung des Einflusses eines Überlaufens des Analog-Digital-Konverter.



## A.4 Experimente an druckverflüssigten Gasmischungen

Tabelle A.5: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchprobe (Zylinder #39855) vom 24.06.2016 bestehend aus 26  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,845	71,484	8,453	9,973	4,200	3,203	0,841
2	2,034	70,878	8,194	10,052	4,407	3,129	1,306
3	2,080	70,644	8,306	10,084	4,400	3,183	1,303
4	1,919	71,486	8,243	10,142	4,210	3,025	0,976
5	1,921	71,376	8,410	10,062	4,169	3,037	1,024
6	1,960	71,850	8,227	10,058	4,058	2,873	0,973
7	1,998	71,220	8,302	10,106	4,323	3,115	0,936
8	1,990	71,316	8,322	10,075	4,311	2,846	1,140
9	1,888	71,570	8,469	10,072	4,059	2,967	0,976
10	1,875	71,534	8,441	10,025	4,115	3,120	0,890
11	1,854	71,273	8,491	10,074	4,228	3,001	1,078
12	1,735	71,687	8,375	10,040	4,149	3,246	0,768
13	2,020	70,962	8,340	10,131	4,331	3,062	1,154
14	1,849	71,277	8,370	10,117	4,398	3,042	0,948
15	1,961	71,370	8,217	10,133	4,326	3,101	0,891
16	1,961	71,231	8,359	10,032	4,305	3,191	0,920
17	1,952	70,954	8,375	10,115	4,163	3,349	1,092
18	1,886	71,567	8,250	10,064	4,245	3,057	0,932
19	1,869	71,263	8,249	10,201	4,269	3,112	1,037
20	1,973	71,494	8,335	10,200	4,200	3,085	0,713
21	1,877	71,253	8,448	10,101	4,137	3,308	0,875
22	1,769	71,170	8,572	10,209	4,147	3,216	0,918
23	1,877	71,040	8,295	10,206	4,220	3,254	1,109
24	1,789	71,167	8,235	10,313	4,197	3,126	1,173
25	1,803	71,544	8,381	10,230	4,171	3,055	0,818
26	2,050	71,139	8,248	10,111	4,437	3,008	1,007
$x_{\text{Mittel}}$	<b>1,913</b>	<b>71,298</b>	<b>8,343</b>	<b>10,113</b>	<b>4,237</b>	<b>3,104</b>	<b>0,992</b>
$u_{x_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0349</b>	<b>0,1057</b>	<b>0,0382</b>	<b>0,0299</b>	<b>0,0416</b>	<b>0,0472</b>	<b>0,0579</b>

Tabelle A.6: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchprobe (Zylinder #39855) vom 27.06.2016 bestehend aus sieben  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,868	71,498	8,542	9,981	4,188	3,061	0,862
2	1,916	71,520	8,428	9,904	4,131	3,059	1,043
3	1,923	71,603	8,338	10,022	4,047	3,103	0,964
4	1,969	71,302	8,533	9,887	4,282	3,127	0,900
5	2,039	71,385	8,481	9,900	4,217	3,011	0,967
6	1,977	71,407	8,487	9,839	4,292	3,026	0,973
7	2,043	71,458	8,389	9,932	4,128	3,067	0,983
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>1,962</b>	<b>71,453</b>	<b>8,457</b>	<b>9,923</b>	<b>4,184</b>	<b>3,065</b>	<b>0,956</b>
$u_{\bar{x}_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0490</b>	<b>0,0745</b>	<b>0,0570</b>	<b>0,0463</b>	<b>0,0668</b>	<b>0,0305</b>	<b>0,0444</b>

Tabelle A.7: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchprobe (Zylinder #39855) vom 28.06.2016 bestehend aus neun  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,740	71,320	8,401	10,089	4,277	3,122	1,051
2	1,899	71,256	8,570	10,077	4,106	3,108	0,985
3	1,934	71,118	8,373	10,134	4,219	3,174	1,048
4	1,933	70,974	8,371	10,101	4,260	3,345	1,015
5	1,911	71,084	8,522	10,134	4,185	3,037	1,126
6	2,002	71,083	8,525	10,073	4,283	3,050	0,984
7	1,909	71,116	8,447	10,064	4,221	3,201	1,043
8	1,919	71,047	8,347	10,136	4,241	3,131	1,179
9	1,921	71,006	8,457	10,047	4,293	3,094	1,182
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>1,908</b>	<b>71,112</b>	<b>8,446</b>	<b>10,095</b>	<b>4,232</b>	<b>3,140</b>	<b>1,068</b>
$u_{\bar{x}_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0465</b>	<b>0,0745</b>	<b>0,0527</b>	<b>0,0223</b>	<b>0,0391</b>	<b>0,0620</b>	<b>0,0510</b>

Tabelle A.8: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchsprobe (Zylinder #39855) vom 30.06.2016 bestehend aus zehn  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,965	71,136	8,532	10,133	4,130	3,086	1,017
2	2,017	70,956	8,421	10,166	4,317	3,026	1,095
3	1,920	71,183	8,328	10,216	4,215	3,188	0,950
4	1,988	70,857	8,299	10,208	4,257	3,310	1,080
5	2,073	71,060	8,375	10,146	4,217	3,196	0,933
6	2,025	71,141	8,367	10,149	4,088	3,252	0,976
7	1,981	71,206	8,336	10,209	4,286	3,034	0,949
8	1,917	71,291	8,394	10,072	4,254	3,046	1,026
9	2,060	70,937	8,569	10,048	4,235	3,188	0,963
10	1,880	71,002	8,749	10,069	4,242	3,137	0,922
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>1,983</b>	<b>71,077</b>	<b>8,437</b>	<b>10,142</b>	<b>4,224</b>	<b>3,146</b>	<b>0,991</b>
$u_{\bar{x}_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0402</b>	<b>0,0869</b>	<b>0,0883</b>	<b>0,0390</b>	<b>0,0434</b>	<b>0,0614</b>	<b>0,0385</b>

 Tabelle A.9: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchsprobe (Zylinder #39856) vom 01.07.2016 bestehend aus sechs  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	2,038	71,421	8,176	10,198	4,116	3,124	0,928
2	1,878	71,324	8,295	10,121	4,095	3,244	1,043
3	1,973	71,588	8,301	10,279	3,970	3,103	0,786
4	1,913	71,380	8,309	10,243	4,149	3,075	0,931
5	1,919	71,088	8,341	10,269	4,196	3,169	1,019
6	1,970	71,737	8,272	10,171	3,980	2,972	0,897
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>1,949</b>	<b>71,423</b>	<b>8,282</b>	<b>10,213</b>	<b>4,084</b>	<b>3,114</b>	<b>0,934</b>
$u_{\bar{x}_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0464</b>	<b>0,1824</b>	<b>0,0464</b>	<b>0,0501</b>	<b>0,0745</b>	<b>0,0747</b>	<b>0,0750</b>

Tabelle A.10: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchprobe (Zylinder #39856) vom 04.07.2016 bestehend aus sieben  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,992	71,333	8,195	10,195	4,116	3,226	0,942
2	1,903	71,519	8,219	10,150	4,184	3,118	0,908
3	1,976	71,099	8,421	10,121	4,072	3,231	1,080
4	1,893	71,364	8,221	10,266	4,050	3,183	1,023
5	1,908	71,079	8,440	10,197	4,060	3,361	0,955
6	2,023	71,452	8,340	10,171	4,161	2,975	0,878
7	1,872	71,288	8,417	10,275	4,151	3,043	0,953
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>1,938</b>	<b>71,305</b>	<b>8,322</b>	<b>10,196</b>	<b>4,113</b>	<b>3,163</b>	<b>0,963</b>
$u_{x_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0438</b>	<b>0,1255</b>	<b>0,0816</b>	<b>0,0432</b>	<b>0,0405</b>	<b>0,0977</b>	<b>0,0517</b>

Tabelle A.11: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchprobe (Zylinder #39856) vom 05.07.2016 bestehend aus neun  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	1,932	71,578	8,373	9,955	4,041	3,115	1,006
2	1,928	71,775	8,466	9,927	3,992	3,112	0,800
3	1,949	71,677	8,452	10,030	3,997	3,092	0,803
4	1,946	71,804	8,478	9,946	3,924	3,075	0,826
5	2,080	71,683	8,344	10,020	3,985	3,089	0,798
6	2,061	71,461	8,452	9,930	3,944	3,240	0,912
7	2,051	71,359	8,579	9,928	3,899	3,326	0,858
8	2,049	71,692	8,491	9,899	3,997	3,017	0,854
9	2,054	71,426	8,516	9,945	4,015	3,155	0,889
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>2,006</b>	<b>71,606</b>	<b>8,461</b>	<b>9,953</b>	<b>3,977</b>	<b>3,163</b>	<b>0,861</b>
$u_{x_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0429</b>	<b>0,1058</b>	<b>0,0469</b>	<b>0,0291</b>	<b>0,0304</b>	<b>0,0624</b>	<b>0,0451</b>

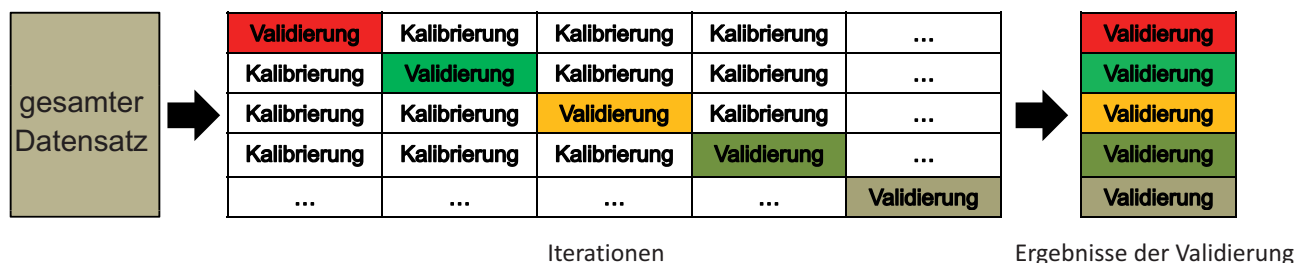
Tabelle A.12: Stoffmengenanteile aus der quantitativen Untersuchung der CCQM-K119 Ringversuchprobe (Zylinder #39856) vom 06.07.2016 bestehend aus acht  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit je 64 Scans

#	Stoffmengenanteil/%						
	Ethan	Propan	Propen	<i>n</i> -Butan	<i>iso</i> -Butan	But-1-en	<i>iso</i> -Pentan
1	2,023	71,414	8,158	10,143	4,116	3,236	0,910
2	1,966	71,619	8,424	10,011	4,038	3,023	0,920
3	1,899	71,603	8,373	10,024	4,181	2,945	0,973
4	1,976	71,325	8,486	10,075	4,112	3,030	0,997
5	1,976	71,513	8,318	10,098	4,099	3,068	0,929
6	2,062	71,362	8,363	10,114	4,040	3,048	1,010
7	1,959	71,539	8,171	10,120	3,988	3,192	1,031
8	2,003	71,460	8,389	9,958	4,095	3,228	0,866
$\bar{x}_{\text{Mittel}}$	<b>1,983</b>	<b>71,479</b>	<b>8,335</b>	<b>10,068</b>	<b>4,084</b>	<b>3,096</b>	<b>0,955</b>
$u_{\bar{x}_{\text{Mittel}}}$ ( $k=2$ )	<b>0,0340</b>	<b>0,0764</b>	<b>0,0821</b>	<b>0,0451</b>	<b>0,0422</b>	<b>0,0764</b>	<b>0,0403</b>

## A.5 CO<sub>2</sub>-Absorption in wässrigen Aminlösungen

### A.5.1 Vergleich einer internen und externen Validierungsmethode

**Kreuzvalidierung:** Validierung am gleichen Datensatz, z.B. leave-1-out Algorithmus



**Externe Validierung:** Validierung an separatem Datensatz

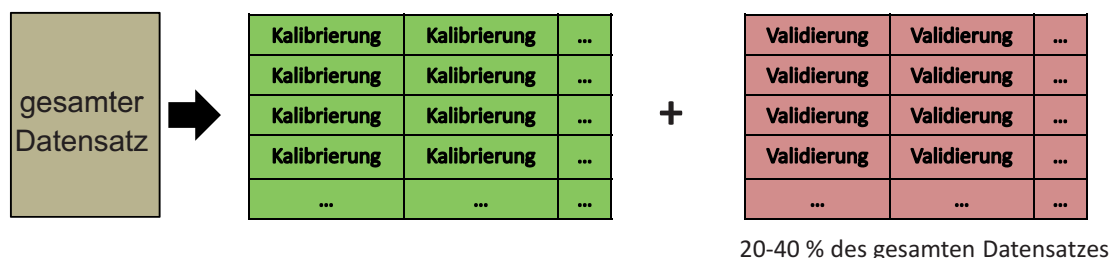


Abbildung A.6: Schematischer Vergleich einer Kreuzvalidierung nach dem leave-1-out Algorithmus und einer externen Validierung anhand eines unabhängigen Datensatzes.

### A.5.2 Details zur Modellentwicklung für die Raman-Spektroskopie

In Modell A wurden die Spektren in erster Ableitung zunächst mit einem Savitzky-Golay-Filter mit einem Umfang von 21 Datenpunkten geglättet. Anschließend erfolgte eine sog. Range-Normierung, sodass alle Spektren in einem Intensitätsbereich liegen. Nach der Modellbildung des PLS1-Modells konnte aus der Kreuzvalidierung ein RMSECV von 0,0265 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA, bei einem Offset von 0,0067 mol CO<sub>2</sub>/mol MEA erhalten werden. Für dieses Modell wird nur ein einzelner Faktor benötigt, der 98,83% der Varianz dieses Datensatzes abdeckt. Die in Abb. A.7 graphisch dargestellten Scores und Loadings des Modells zeigen eine adäquate Beschreibung der pauschalen CO<sub>2</sub>-Beladung durch den ersten Faktor.

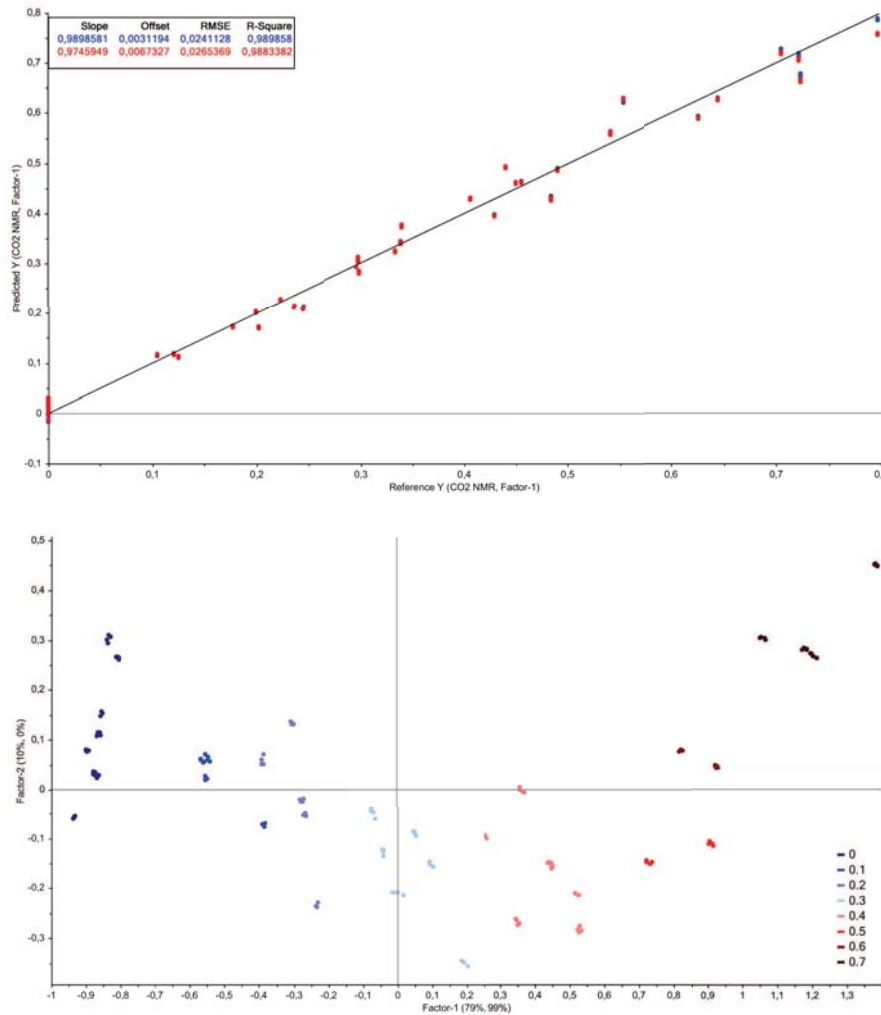


Abbildung A.7: Graphische Darstellung der Scores (oben) und Loadings (unten) aus der Modellentwicklung des Modells A.

Im Gegensatz zu Modell A wurde in Modell B zunächst die Normierung der Intensität durchgeführt. Dies erfolgte hier nicht über einen Spektralbereich sondern basierend auf einem einzelnen Peak. Voruntersuchungen haben ergeben, dass auftretende Banden bei 418, 577, 751 und  $1080\text{ cm}^{-1}$  auf das in der Sonde zur optischen Kontaktierung verwendete Saphirmaterial zurückzuführen sind. Diese bieten somit eine gute Möglichkeit der Intensitätsnormierung, da sie weitgehend unabhängig vom betrachteten System sind. Dies kann jedoch zeitgleich einen Nachteil darstellen, da bestimmte Einflüsse wie Druck- und Temperaturänderungen hier nicht berücksichtigt werden können. In diesem Modell wurde der Peak bei  $418\text{ cm}^{-1}$  zur Normierung des Datensatzes verwendet. Anschließend erfolgte analog zu Modell A eine Savitzky-Golay-Glättung in erster Ableitung mit einer im Vergleich vergrößerten Anzahl von 31 Datenpunkten. Die Ergebnisse der PLS1-Modellbildung weisen dem Modell A ähnliche Werte eines RMSECV von  $0,0269\text{ mol CO}_2/\text{mol MEA}$  und eines Offsets von  $0,0076\text{ mol CO}_2/\text{mol MEA}$  auf. Auch in diesem Fall ist ein Faktor ausreichend für die Erklärung von 98,80% der Varianz innerhalb



des Datensatzes. Während der Scores-Plot eine gute Beschreibung der CO<sub>2</sub>-Beladung im ersten Faktor zeigt, ist die Streuung innerhalb der Loadings verglichen zu Modell A geringer (Abb. A.8). Der beobachtete Verlauf innerhalb der Loadings über den zweiten Faktor lässt darauf schließen, dass hier noch weitere Informationen in den Daten enthalten sind. Möglicherweise wird eine Information über einzelne Spezies durch diesen Faktor repräsentiert.

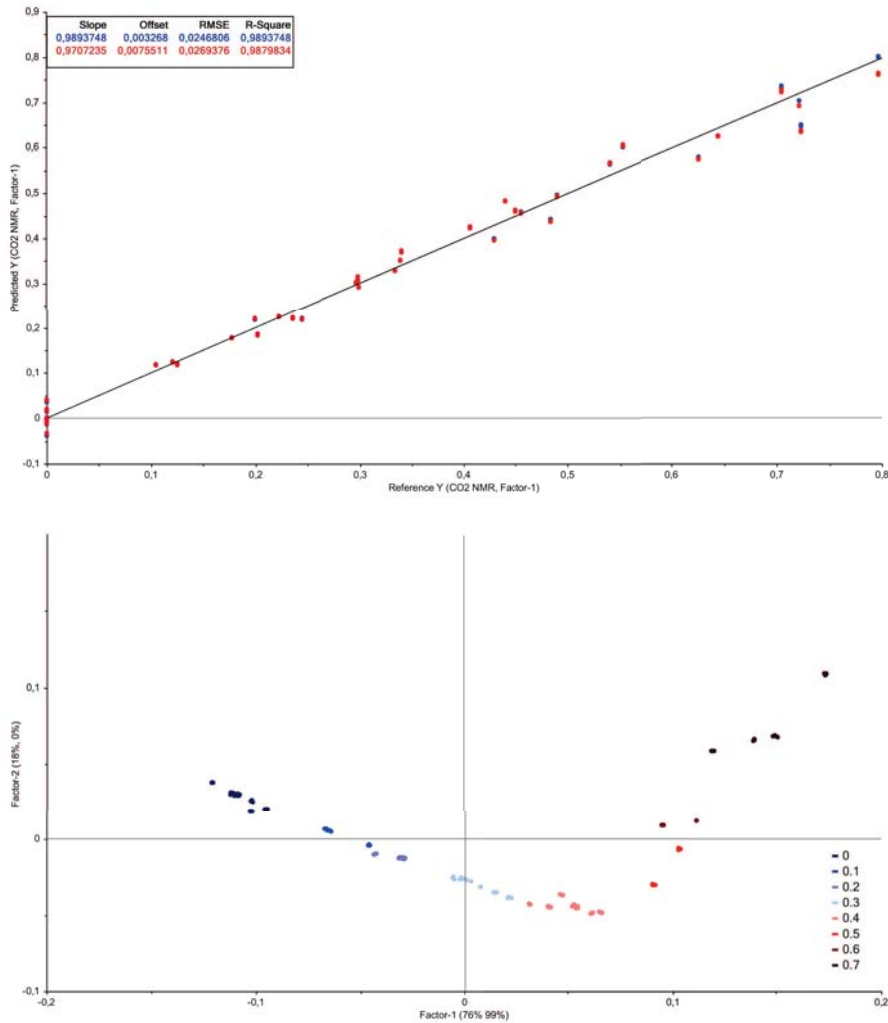


Abbildung A.8: Graphische Darstellung der Scores (oben) und Loadings (unten) aus der Modellentwicklung des Modells B.

Das dritte Modell C basiert auf der Anwendung eines Algorithmus zur erweiterten multiplikativen Streukorrektur (EMSC). Diese Methode ermöglicht die Kompensation von Effekten wie Gasblasen oder streuenden Partikel, wie sie innerhalb eines technischen Systems auftreten können. Sie basiert auf der Definition von Referenzspektren, in diesem Fall die der Laborversuche und passt den spektralen Datensatz durch Minimierung der Differenz bezogen auf diese Spektren an. Die Auswirkungen der Anwendung der EMSC sind in Abb. A.9 anhand des gleichen Datensatzes wie in Abb. 6.11 gezeigt.

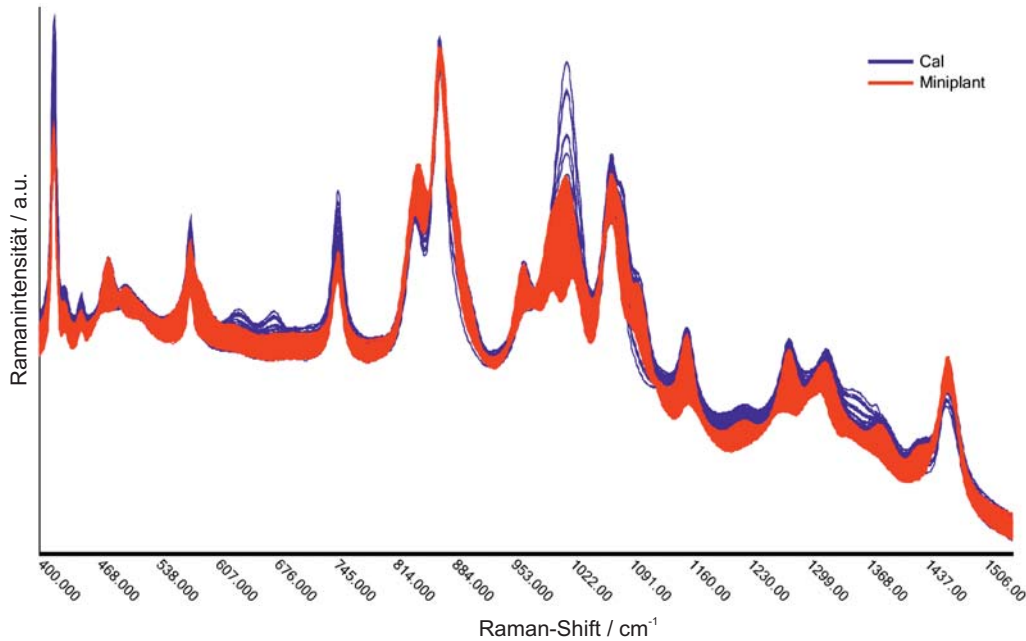


Abbildung A.9: Raman-Spektren aus Laborkalibration (blau) und Miniplant-Applikation (rot) nach Anwendung des EMSC-Algorithmus.

Weiterhin umfasst Modell C analog zu Modell B eine Peaknormierung auf die Saphirbande bei  $418\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zu den Modellen A und B beschreibt hier der erste Faktor nur 88,95 % der Gesamtvarianz, weshalb hier ein zweiter Faktor zur Erklärung von 98,36 % notwendig ist. Die Werte für den RMSECV liegt mit  $0,0197\text{ mol CO}_2/\text{mol MEA}$  und den Offset mit  $0,0022\text{ mol CO}_2/\text{mol MEA}$  liegen etwas unterhalb der Beobachtungen aus den Modellen A und B. In der graphischen Darstellung der Loadings zeigt sich ein deutlich von den Modellen A und B abweichender Verlauf, jedoch bestätigt die Auftragung der Scores auch hier eine gute Beschreibung der  $\text{CO}_2$ -Beladung durch das Modell (vergl. Abb. A.10 oben).

Ein weiteres Auswertemodell unter Verwendung des Spektralbereiches der höheren Raman-Shifts von  $2804\text{--}3136\text{ cm}^{-1}$  wurde für die Informationsgewinnung über den MEA-Anteil der wässrigen Lösung entwickelt. Dazu erfolgte eine eigene Versuchsreihe unter Variation des MEA-Anteils über einen Bereich von  $0,1\text{--}0,5\text{ g MEA/g Lösung}$ . Im späteren Anlagenbetrieb ist die Information über den MEA-Gehalt insofern wertvoll, da an den Köpfen der Absorptions- und Desorptionskolonne Verdampfungsverluste auftreten, die mit Hilfe dieser Daten durch Zugabe von Wasser bzw. Monoethanolamin kompensiert werden können. Als Vorbehandlungsroutine dient hier analog zu Modell A eine Savitzky-Golay Glättung in erster Ableitung mit 21 Datenpunkten, sowie eine Range-Normierung.

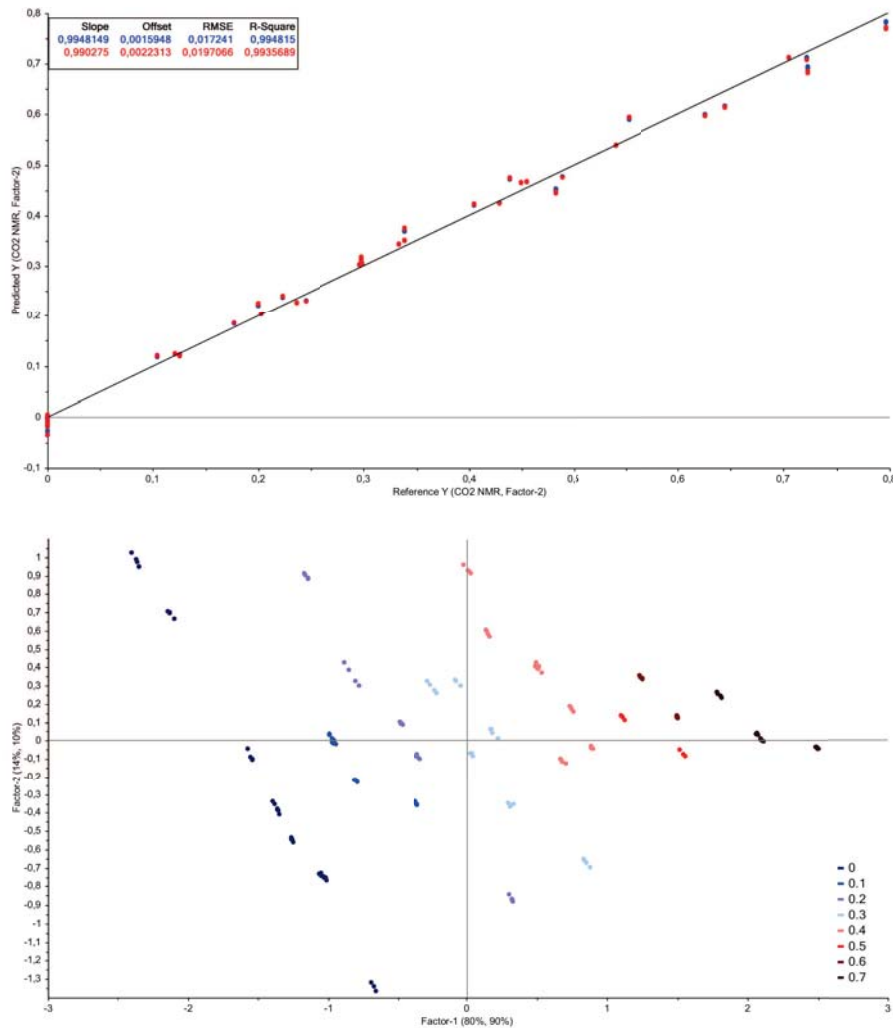


Abbildung A.10: Graphische Darstellung der Scores (oben) und Loadings (unten) aus der Modellentwicklung des Modells C

Das erhaltene PLS1-Modell basiert auf der Verwendung von drei Faktoren und liefert mit einem RMSECV von 0,099 g MEA /g Lösung ein vielversprechendes Ergebnis, jedoch zeigen sich in der Verteilung der Loadings über den ersten Faktor deutliche Ausreißer, die einer weiteren Klärung bedürfen (Abb. A.11). Für die Validierung dieses Modells werden die Ergebnisse der Kalibrationsversuche zur CO<sub>2</sub>-Beladung verwendet. Dabei konnte ein signifikanter Einfluss des Beladungszustands der Lösung auf die Vorhersage des Modells festgestellt werden. Dies limitiert die Anwendbarkeit dieses Modells zunächst auf Sondenpositionen mit geringer CO<sub>2</sub>-Beladung, wie sie beispielsweise am Auslass der Desorptionskolonne vorliegen.

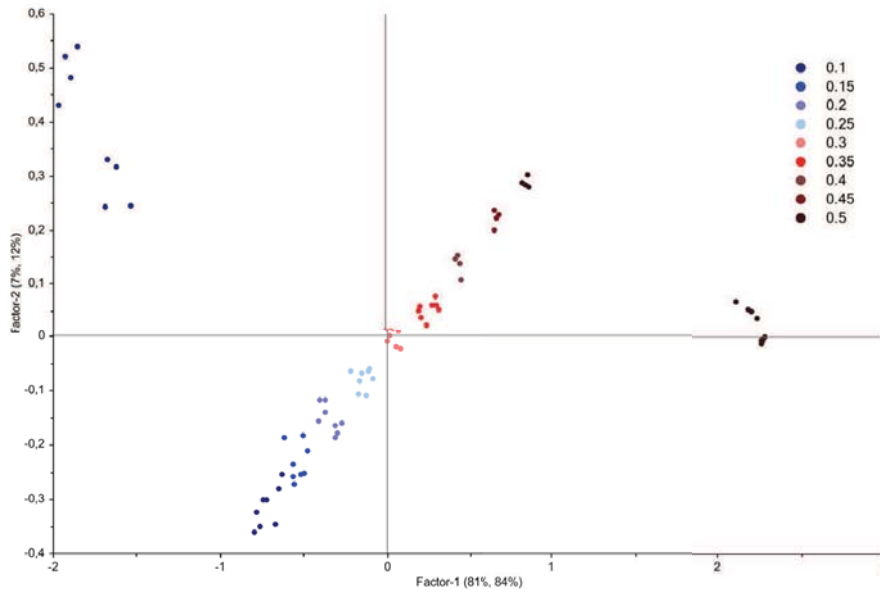


Abbildung A.11: Graphische Darstellung der Loadings des Modells für die Vorhersage des Aminmassengehalts

### A.5.3 Weiterführende Daten der Miniplant-Anlagenbetriebsstudie

Ähnlich wie der in Abb. 6.12 erhaltene Verlauf zeigt sich auch am zweiten Betriebstag (Abb. A.12) eine stabile Vorhersage der CO<sub>2</sub>-Beladung durch die PLS-Modelle.

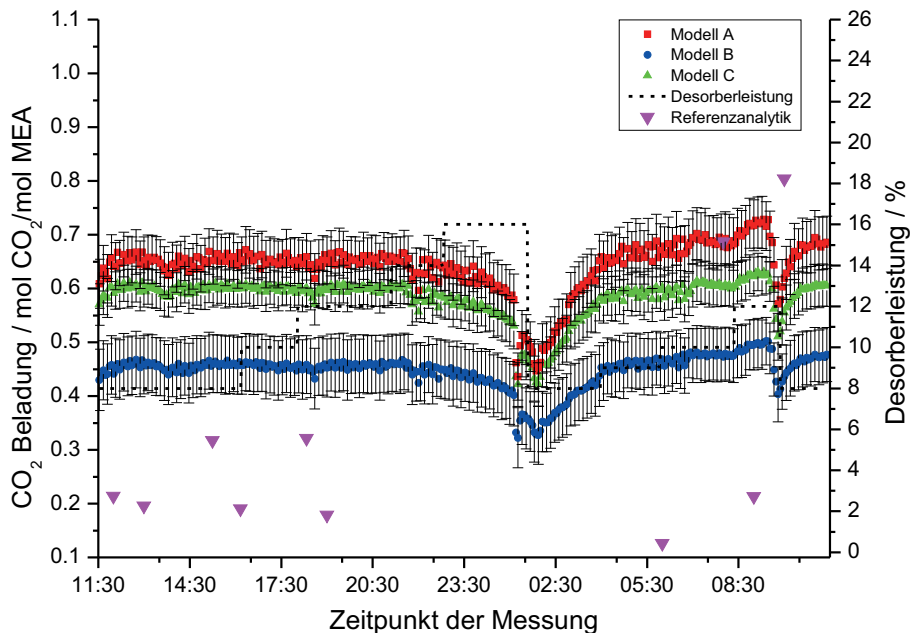


Abbildung A.12: Vorhersagen der Modelle A–C für die Messtelle am Auslass des Flashs anhand Daten des Zeitraums vom 05.–06.03.2014 im Vergleich mit der Referenzanalytik, sowie der prozentualen Desorberleistung.

Der Trend eines positiven Offsets der Modelle A und C im Vergleich zu Modell B setzt sich auch hier fort. Aus dem Verlauf der Vorhersagewerte lässt sich eine vergleichsweise stationäre Betriebsphase bis zu einem Betriebspunktwechsel unter Verringerung der Desorberleistung um 01:34 Uhr erkennen. Hier weisen die Modelle A und C einen mittleren Vorhersagefehler von 6,5–7,5 % auf, welcher im Fall des Modells B mit im Mittel 12,8 % erheblich höher ausfällt. Die Problematik der unzureichenden Referenzanalytik stellt sich hier noch deutlicher heraus, sodass in diesem konkreten Fall kein einziger zuverlässiger Referenzwert zur Verfügung steht. Nach zwei Tagen Betrieb in der Messposition am Flash wurde die Sonde an die Einbauposition am Desorberauslass montiert, um die Anwendbarkeit der Modelle unter unterschiedlichen Bedingungen zu überprüfen (Abb. A.13).

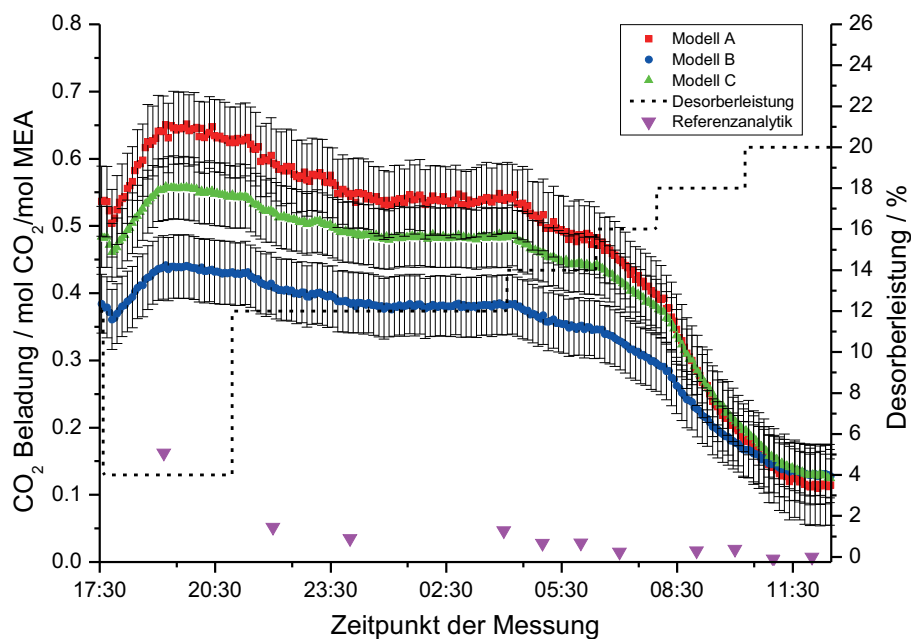


Abbildung A.13: Vorhersagen der Modelle A–C für die Messstelle am Auslass der Desorptionskolonne anhand Daten des Zeitraums vom 06.–07.03.2014 im Vergleich mit der Referenzanalytik, sowie der prozentualen Desorberleistung.

Erwartungsgemäß zeigt sich an dieser Position eine höhere Dynamik in Bezug auf Veränderungen in der Desorberleistung. In Folge der Reduktion von 12 % auf 4 % zu Beginn dieser Betrachtung lässt sich ein Anstieg in der Vorhersage der  $\text{CO}_2$ -Beladung bei allen Modellen erkennen. Der bereits beobachtete Offset zwischen den Modellen ist hier noch stärker ausgeprägt, sodass nun auch zwischen den Vorhersagewerten der Modelle A und C ein deutlicher Unterschied auftritt. In Folge der ab 04:04 Uhr stufenweisen Erhöhung der Desorberleistung bis zu einem Maximalwert von 20 % ist ein deutlicher Rückgang der  $\text{CO}_2$ -Beladung gemäß der erwarteten Dynamik zu verzeichnen. Der beobachtete Offset zwischen den Modellen sinkt mit sinkender Beladung deutlich, sodass alle Vorhersagen am Ende des betrachteten Zeitraums sehr ähnliche Werte liefern. Die mittleren relativen Vorhersagefehler aller Modelle liegen hier zwischen 9 und

11%. Da die absoluten Vorhersagefehler über den gesamten Zeitraum ähnlich sind kommt es gegen Ende der Betrachtung zu einem erheblichen Anstieg des relativen Fehlers in Zusammenhang mit dem geringeren Absolutwert der Vorhersage. Analog zu den Beobachtungen des vorherigen Tages liefert die Referenzanalytik auch hier keine plausiblen Daten und ist somit unbrauchbar. Am folgenden Betriebstag wurde die Sondenposition erneut gewechselt, sodass sich diese nun am Auslass der Absorberkolonne befand. Somit war eine Abdeckung aller drei möglichen Einbaupositionen während dieser Betriebsstudie möglich.

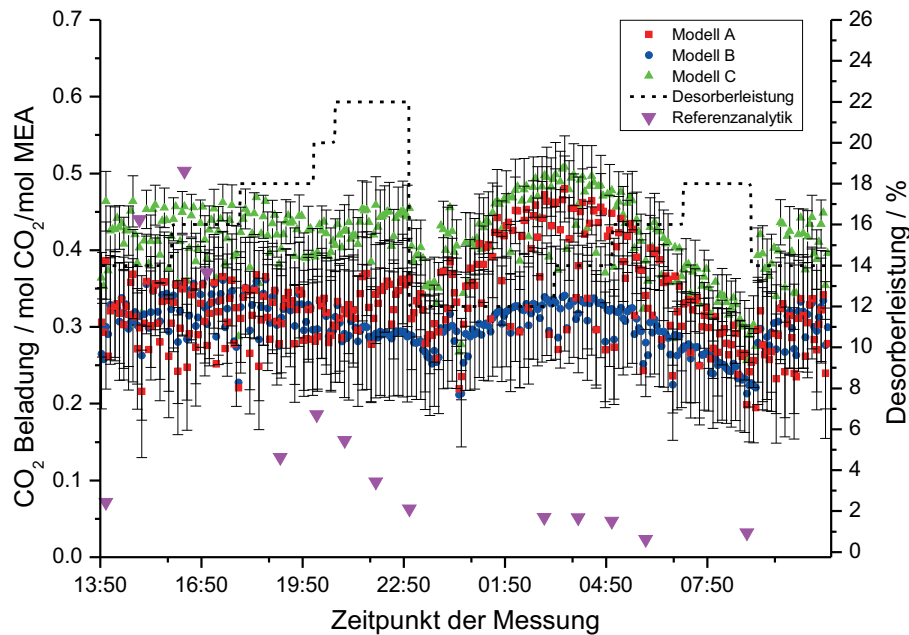


Abbildung A.14: Vorhersagen der Modelle A–C für die Messstelle am Auslass der Absorptionskolonne anhand Daten des Zeitraums vom 07.–08.03.2014 im Vergleich mit der Referenzanalytik, sowie der prozentualen Desorberleistung.

Die Vorhersagewerte zeigen in Abb. A.14 im Vergleich zu den vorherigen Beobachtungen eine erheblich höhere Streuung. Offensichtlich herrschen an dieser Einbauposition deutlich veränderte Bedingungen verglichen zu der Bestimmung am Flash bzw. am Desorber. Diskussionen mit den Kollegen von der TU Berlin ergaben hier unter anderem die Möglichkeit des Auftretens von Gasblasen, welche eine mögliche Erklärung für diese Effekte darstellen. Unabhängig von dieser Beobachtung zeigen alle drei Modelle erneut den gleichen Trend hinsichtlich der Dynamik. Verglichen mit den Modellen A und C zeigt sich bei Modell B visuell die geringste Streuung, sodass angenommen wird, dass es am robustesten auf die zugrundeliegenden Effekte reagiert. Trotz der erhöhten Streuung können im betrachteten Zeitraum zwei Betriebspunktwechsel der Anlage um 23:40 und 09:12 Uhr in Form von abrupten Veränderungen des Trends festgestellt werden. Auch in diesem Fall zeigen die Werte der Referenzanalytik bezogen auf den Anlagenbetrieb viel zu geringe Werte und sind somit nicht verwendbar.

Tabelle A.13: Versuchsübersicht über alle im Rahmen der Laborkalibration durchgeführten Beladungsexperimente

Versuchstag	Datenpunkt	$\omega_{\text{MEA}}/\%$	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}/\text{mol CO}_2/\text{mol MEA}$
23.01.2014	1	30,04	0,1120
	2	30,04	0,2177
	3	30,04	0,3394
	4	30,04	0,4804
	5	30,04	0,6168
	6	30,04	0,7043
29.01.2014	7	30,10	0,1177
	8	30,10	0,3007
	9	30,10	0,4834
30.01.2014	10	30,02	0,1137
	11	30,02	0,2147
	12	30,02	0,3397
	13	30,02	0,4807
	14	30,02	0,6297
	15	30,02	0,7433
31.01.2014	16	30,02	0,8272
	17	30,01	0,2808
	18	30,01	0,5354
	19	30,01	0,7267
	20	30,01	0,8376
06.02.2014	21	25,06	0,2170
	22	25,06	0,4806
07.02.2014	23	35,04	0,2147
	24	35,04	0,3398
11.02.2014	25	30,02	0,1602
	26	30,02	0,3798
	27	30,02	0,4320
	28	30,02	0,5386
12.02.2014	29	30,06	0,2936
13.02.2014	30	35,37	0,1948
	31	35,37	0,4408



Tabelle A.14: CO<sub>2</sub>-Beladung und Stoffmengenanteile der Speziesverteilung aus der Methode der numerischen Integration

T/ K	$\omega_{\text{MEA}}/$ g/g	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}/$ mol CO <sub>2</sub> /mol MEA	$x_{\text{MEA/MEA}^{\text{H}^+}}/$ mol/mol	$x_{\text{MEACOO}^-}/$ mol/mol	$x_{\text{HCO}_3^-}/$ mol/mol
313,15	0,3	0,125	0,0981	0,0140	0,0000
		0,244	0,0848	0,0274	0,0000
		0,334	0,0747	0,0374	0,0000
		0,455	0,0611	0,0510	0,0000
		0,626	0,0798	0,0324	0,0233
		0,723	0,0891	0,0230	0,0337
		0,121	0,0990	0,0136	0,0000
		0,299	0,0789	0,0337	0,0000
		0,450	0,0620	0,506	0,0000
		0,104	0,1005	0,0117	0,0000
		0,236	0,0857	0,0264	0,0000
		0,339	0,0741	0,0381	0,0000
		0,489	0,0656	0,0465	0,0056
		0,645	0,0767	0,0355	0,0224
		0,721	0,0923	0,0198	0,0355
		0,297	0,0788	0,0333	0,0000
		0,540	0,0705	0,0416	0,0123
		0,705	0,0886	0,0236	0,0325
		0,796	0,1073	0,0048	0,0470
		0,177	0,0923	0,0199	0,0000
		0,405	0,0667	0,0455	0,0000
		0,439	0,0629	0,492	0,0000
		0,552	0,0732	0,0390	0,0148
		0,299	0,0786	0,0335	0,0000

Tabelle A.15: CO<sub>2</sub>-Beladung und Stoffmengenanteile der Speziesverteilung aus der Methode der Bandenanpassung

T/ K	$\omega_{\text{MEA}}/$ g/g	$\tilde{m}_{\text{CO}_2}/$ mol CO <sub>2</sub> /mol MEA	$x_{\text{MEA/MEA}^{\text{H}^+}}/$ mol/mol	$x_{\text{MEACOO}^-}/$ mol/mol	$x_{\text{HCO}_3^-}/$ mol/mol
313,15	0,3	0,124	0,0982	0,0139	0,0000
		0,233	0,0860	0,0261	0,0000
		0,347	0,0733	0,0389	0,0000
		0,456	0,0610	0,0512	0,0000
		0,652	0,0806	0,0316	0,0252
		0,760	0,0970	0,0152	0,0389
		0,117	0,0995	0,0131	0,0000
		0,296	0,0793	0,0333	0,0000
		0,448	0,0622	0,0504	0,0000
		0,101	0,1008	0,0114	0,0000
		0,216	0,0879	0,0242	0,0000
		0,342	0,0738	0,0383	0,0000
		0,497	0,0639	0,0483	0,0050
		0,658	0,0804	0,0318	0,0253
		0,782	0,0943	0,0179	0,0392
		0,299	0,0786	0,0335	0,0000
		0,567	0,0690	0,0432	0,0130
		0,774	0,0934	0,0187	0,0384
		0,186	0,0913	0,0208	0,0000
		0,405	0,0668	0,0454	0,0000
		0,448	0,0620	0,0502	0,0000
		0,593	0,0736	0,0385	0,0175
		0,309	0,0775	0,0346	0,0000

## A.6 Hydroformylierung im mizellaren System

Tabelle A.16: Versuchsübersicht über die Kalibrationsexperimente am Laborversuchsaufbau mit Angabe der Zusammensetzung und Informationen über die Qualität der Hochfeld-NMR-Spektren

Bezeichnung Experiment	Spektren- qualität	Daten- auswertung	Nachweis Isomere	$\omega_{\text{Ö1}}/$ Gew-%	$\omega_{\text{Tensid}}/$ Gew-%	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}/$ Gew-%
Vert06	++	ja	nein	58,01	12,00	29,99
Edge02	++	ja	nein	29,12	12,47	58,41
Vert09	--	ja	nein	65,99	4,00	30,01
Vert10	++	ja	nein	35,99	4,01	60,00
Cp01	--	nein	—	48,65	8,19	43,15
Cp04	--	nein	—	46,76	7,89	45,35
Vert07	-	ja	nein	35,96	4,05	60,00
Face01	+	ja	nein	58,00	12,01	29,99
Face02	--	nein	—	45,55	8,11	46,34
Axial01	--	nein	—	41,30	5,92	52,78
Vert01	-	ja	nein	30,03	9,99	59,98
Vert03	-	nein	—	28,00	12,03	59,97
Edge04	+	ja	nein	61,99	8,05	29,96
Cp03	-	ja	nein	46,42	7,84	45,74
Edge03	-	ja	ja	61,83	8,26	29,91
Vert04	++	ja	ja	58,00	12,01	29,99
Vert08	-	ja	nein	35,99	4,00	60,01
Vert05	--	nein	—	50,99	4,00	45,01
Edge01	++	ja	ja	43,01	11,99	45,00
Cp02	-	ja	nein	43,01	11,99	45,00
Edge06	--	nein	—	49,01	12,00	38,99
Vert05	--	nein	—	28,01	11,99	60,00
Edge07	--	nein	—	53,00	3,99	43,01
Vert11	--	nein	—	65,87	4,28	29,85
Vert02	+	ja	ja	59,99	10,00	30,01

Tabelle A.17: Versuchsübersicht der Kalibrationsexperimente mit exakter Anfangszusammensetzung aus der gravimetrischen Kontrolle

<b>Bezeichnung Experiment</b>	$\omega_{1\text{-Dodecen}}$ / Gew-%	$\omega_{\text{Tridecanal}}$ / Gew-%	$\omega_{\text{Dodecan}}$ / Gew-%	$\omega_{\text{Marlipal 24/70}}$ / Gew-%	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ / Gew-%
Vert06	48.01	0.00	10.00	12.00	29.99
Edge02	23.89	0.00	5.23	12.47	58.41
Vert09	59.98	0.00	6.00	4.00	30.01
Vert10	26.00	0.00	10.00	4.01	60.00
Cp01	27.25	16.51	4.89	8.19	43.15
Cp04	26.18	15.88	4.70	7.89	45.35
Vert07	35.96	0.00	0.00	4.05	60.00
Face01	37.99	15.00	5.01	12.01	29.99
Face02	19.19	16.38	9.99	8.11	46.34
Axial01	25.98	7.98	7.34	5.92	52.78
Vert01	0.00	30.03	0.00	9.99	59.98
Vert03	0.00	28.00	0.00	12.03	59.97
Edge04	32.01	29.98	0.00	8.05	29.96
Cp03	25.97	15.75	4.69	7.84	45.74
Edge03	51.86	0.00	9.97	8.26	29.91
Vert04	58.00	0.00	0.00	12.01	29.99
Vert08	0.00	29.99	5.99	4.00	60.01
Edge05	20.99	29.99	0.00	4.00	45.01
Edge01	43.01	0.00	0.00	11.99	45.00
Cp02	43.01	0.00	0.00	11.99	45.00
Edge06	8.99	30.00	10.01	12.00	38.99
Vert05	0.00	18.01	10.00	11.99	60.00
Edge07	13.00	29.99	10.00	3.99	43.01
Vert11	25.90	30.02	9.95	4.28	29.85
Vert02	59.99	0.00	0.00	10.00	30.01





