



Michael Maiwald (Autor)

**Hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie für das  
Reaktions- und Prozeßmonitoring Beispiele zur  
Anwendung in der Verfahrenstechnik**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6081>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Quantitative hochauflösende NMR-Spektroskopie</b>	<b>3</b>
2.1	Reaktions- und Prozeßmonitoring in der Verfahrenstechnik . . . . .	3
2.1.1	Prozeßanalytische Methoden . . . . .	3
2.1.2	Quantitative hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie als Methode der Wahl . . . . .	4
2.2	Hochauflösende NMR-Spektroskopie an technischen Mischungen . . . . .	5
2.2.1	Verzicht auf deuterierte Lösungsmittel . . . . .	6
2.2.2	Lösungsmittelunterdrückung . . . . .	7
2.2.3	Abstimmung des RF-Schwingkreises ( <i>Tuning</i> ) . . . . .	10
2.2.4	<i>Radiation Damping</i> bei hoher Probenkonzentration . . . . .	10
2.2.5	Probenkonsistenz . . . . .	14
2.3	Hochauflösende NMR-Spektroskopie an reagierenden Mischungen . . . . .	14
2.4	Grundlagen der quantitativen NMR-Spektroskopie . . . . .	15
2.4.1	Anregungsprofil und Relaxation . . . . .	16
2.4.2	Processing . . . . .	17
2.4.3	Quantifizierung von Heterokernen . . . . .	17
2.4.4	Relaxationsreagenzien . . . . .	20
2.5	Techniken zur Quantifizierung von NMR-Signalen . . . . .	20
2.5.1	Quantifizierung durch Signalvergleich mit Standards . . . . .	21
2.5.2	Elektronisch erzeugte Referenzsignale ( <i>Virtual Reference, VR</i> ) . . . . .	22
2.5.3	Quantitative Auswertung der NMR-Signale durch Integration . . . . .	25
2.6	Referenzierung von NMR-Signalen und Signalzuordnung . . . . .	28
2.6.1	Referenzstandards . . . . .	29
2.6.2	Verschiebungsinkremente . . . . .	29
2.6.3	Aufstockung (Spiken) . . . . .	30



<b>3</b>	<b>Durchfluß-NMR-Spektroskopie</b>	<b>31</b>
3.1	Entwicklung und Stand der Technik . . . . .	31
3.2	Online-Anbindung des NMR-Spektrometers . . . . .	32
3.2.1	Druck- und Temperaturbereich . . . . .	33
3.3	NMR-Spektroskopie an fließenden Medien . . . . .	34
3.3.1	Physikalische Grundlagen der Durchfluß-NMR-Spektroskopie . . . . .	34
3.3.2	Signalverstärkung durch Kombination von Fluß und erhöhter Vor- magnetisierung . . . . .	36
3.3.3	Zeitverzögerung durch Probentransport . . . . .	37
3.3.4	Messung des Durchflußverhaltens mit Hilfe des MRI . . . . .	41
3.3.5	Kapillar-NMR-Techniken . . . . .	42
3.3.6	Mehrphasiger Fluß . . . . .	43
3.4	Hochdruck-NMR-Spektroskopie . . . . .	43
3.4.1	Stand der Technik . . . . .	44
<b>4</b>	<b>NMR-Gerät und Laborinfrastruktur</b>	<b>47</b>
4.1	Spektrometer . . . . .	47
4.1.1	Kryomagnet und Laborinfrastruktur . . . . .	47
4.1.2	NMR-Probenköpfe . . . . .	49
4.1.3	Temperierung und Temperaturkalibrierung . . . . .	49
4.1.4	Ausstattung der NMR-Konsole . . . . .	51
4.2	Online-Anbindung des NMR-Spektrometers . . . . .	52
4.2.1	Grundaufbau für die Online-NMR-Spektroskopie . . . . .	52
4.2.2	Leitungsführung und -temperierung . . . . .	53
4.2.3	Zuverlässigkeit des Verfahrens für die Automation . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Untersuchungen reagierender formaldehydhaltiger Mischungen</b>	<b>55</b>
5.1	Zugang durch NMR-Spektroskopie . . . . .	55
5.2	Das System Formaldehyd–Wasser–Methanol . . . . .	56
5.2.1	Hintergrund . . . . .	56
5.2.2	Beschreibung der Reaktionen . . . . .	58
5.2.3	Benennung und Zuordnung im NMR-Spektrum . . . . .	62
5.2.4	Untersuchung der chemischen Gleichgewichte mit <sup>13</sup> C-NMR-Spektro- skopie . . . . .	64



5.2.5	Untersuchung der Reaktionskinetik mit Online- <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	67
5.3	Bildung von Vollacetalen . . . . .	72
5.4	Gaslöslichkeiten von Ethin mit <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie . . . . .	74
5.5	Online-NMR-Spektroskopie an einem Dünnschichtverdampfer . . . . .	75
5.5.1	Ergebnisse . . . . .	76
5.6	Bildung von 1,3,5-Trioxan in stark sauren Formaldehydlösungen . . . . .	78
5.6.1	Quantitative NMR-Spektroskopie zur Beobachtung von 1,3,5-Trioxan	79
5.6.2	Ergebnisse . . . . .	81
5.7	Synthese von Methylendianilin (MDA) . . . . .	86
5.7.1	Online-DEPT-135-NMR-Spektroskopie an zweiphasigen Mischungen .	87
5.7.2	Ergebnisse . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Untersuchung homogen und heterogen katalysierten Veresterungen</b>	<b>91</b>
6.1	Reaktivdestillation . . . . .	91
6.2	Homogen katalysierte Esterbildung . . . . .	92
6.2.1	Reaktionskinetiken . . . . .	93
6.2.2	Reaktionsgleichgewichte . . . . .	94
6.3	Heterogen katalysierte Esterbildung . . . . .	94
6.3.1	Reaktionskinetiken . . . . .	94
6.3.2	Beobachtung von NMR-Spektren des Katalysatorkorns . . . . .	95
6.4	Autokatalytisch verlaufende Reaktionen . . . . .	97
6.4.1	Ergebnisse . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Untersuchung der Reaktivabsorption von CO<sub>2</sub></b>	<b>99</b>
7.1	Experimentelle Verfolgung der Reaktivabsorption von CO <sub>2</sub> in Alkanolamin- lösungen . . . . .	100
7.1.1	Hauptreaktionen . . . . .	100
7.1.2	Gleichgewichtsapparatur für Drücke bis 10 MPa . . . . .	101
7.1.3	Online- <sup>1</sup> H- und - <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Spezies- verteilung . . . . .	101
7.1.4	Ergebnisse und Modellierung . . . . .	104
7.1.5	Untersuchung von Nebenreaktionen . . . . .	105
<b>8</b>	<b>Untersuchung Ionischer Flüssigkeiten</b>	<b>107</b>
8.1	Online- <sup>1</sup> H- und - <sup>13</sup> C-NMR-Spektroskopie an Ionischen Flüssigkeiten . . . . .	108



<b>9</b>	<b>Untersuchungen überkritischer Fluide</b>	<b>111</b>
9.1	NMR-Spektroskopie an kompressiblen Fluiden . . . . .	111
9.1.1	NMR-Spektroskopie in der Gasphase und in fluiden Phasen . . . . .	111
9.2	Untersuchung von Wasserstoffbrücken mit Hilfe der NMR-Spektroskopie . . .	112
9.2.1	Wasserstoffbrücken und chemischer Austausch . . . . .	112
9.2.2	Analyse der chemischen Verschiebung . . . . .	113
9.3	Untersuchung von Wasserstoffbrücken im System CO <sub>2</sub> –Methanol . . . . .	114
9.3.1	Hintergrund . . . . .	114
9.3.2	Druckapparatur für Online-NMR-Experimente an kompressiblen Fluiden	115
9.3.3	NMR-Spektroskopie am System CO <sub>2</sub> –Methanol . . . . .	118
9.3.4	Ergebnisse . . . . .	120
<b>10</b>	<b>Untersuchung von Diffusionsvorgängen</b>	<b>125</b>
10.1	Diffusionskoeffizienten . . . . .	125
10.1.1	Intradiffusion und Transportdiffusion . . . . .	125
10.1.2	Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	126
10.2	Zugang zu Selbstdiffusionskoeffizienten mit Hilfe von NMR-Spin-Echo-Experi- menten . . . . .	126
10.3	Untersuchung der Transportdiffusion mit Hilfe der TAYLOR-Dispersion und einem NMR-Spektrometer als Detektor . . . . .	128
10.4	<i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i> , DOSY . . . . .	132
	<b>Anhang</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Grundlagen der NMR-Spektroskopie</b>	<b>135</b>
A.1	NMR-Pulssequenzen . . . . .	135
A.1.1	Eindimensionale Pulssequenzen . . . . .	135
A.1.2	Mehrdimensionale Pulssequenzen . . . . .	137
A.1.3	Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR) . . . . .	140
A.1.4	Bildgebende NMR-Spektroskopie . . . . .	140
A.2	Physikalische Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz (NMR) . . . . .	141
A.2.1	Quantenmechanik der Atomkerne . . . . .	141
A.2.2	Kernmagnetische Anregung und Signaldetektion . . . . .	145
A.2.3	Beschreibung der Relaxation . . . . .	147



A.2.4	Chemische Verschiebung . . . . .	150
A.2.5	Spinkopplung . . . . .	151
A.3	Historischer Überblick . . . . .	153
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>