



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, Website: <https://cuvillier.de>



Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Quantitative hochauflösende NMR-Spektroskopie	3
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 Signалуordnung	28
2.6.1	Referenzstandards	29
2.6.2	Verschiebungsinkremente	29
2.6.3	Aufstockung (Spiken)	30



3	Durchfluß-NMR-Spektroskopie	31
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
4	NMR-Gerät und Laborinfrastruktur	47
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
5	Untersuchungen reagierender formaldehydhaltiger Mischungen	55
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 ¹³ C-NMR-Spektro- skopie	64



5.2.5	Untersuchung der Reaktionskinetik mit Online- ¹ H-NMR-Spektroskopie	67
5.3	Bildung von Vollacetalen	72
5.4	Gaslöslichkeiten von Ethin mit ¹ 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
6	Untersuchung homogen und heterogen katalysierten Veresterungen	91
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
7	Untersuchung der Reaktivabsorption von CO₂	99
7.1	Experimentelle Verfolgung der Reaktivabsorption von CO ₂ in Alkanolamin- lösungen	100
7.1.1	Hauptreaktionen	100
7.1.2	Gleichgewichtsapparatur für Drücke bis 10 MPa	101
7.1.3	Online- ¹ H- und - ¹³ C-NMR-Spektroskopie zur Bestimmung der Spezies- verteilung	101
7.1.4	Ergebnisse und Modellierung	104
7.1.5	Untersuchung von Nebenreaktionen	105
8	Untersuchung Ionischer Flüssigkeiten	107
8.1	Online- ¹ H- und - ¹³ C-NMR-Spektroskopie an Ionischen Flüssigkeiten	108



9	Untersuchungen überkritischer Fluide	111
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 ₂ –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 ₂ –Methanol	118
9.3.4	Ergebnisse	120
10	Untersuchung von Diffusionsvorgängen	125
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
	Anhang	133
A	Grundlagen der NMR-Spektroskopie	135
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
	Literaturverzeichnis	155