

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
29. November 2012 (29.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/160089 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 22/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059590

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2012 (23.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 076 347.3 24. Mai 2011 (24.05.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.**
[DE/DE]; Hofgartenstraße 8, 80539 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **EICHELBAUM, Maik**
[DE/DE]; c/o Fritz-Haber-Institut der, Max-Planck-
Gesellschaft Abteilung für, Anorganische Chemie
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (DE). **TRUNSCHKE,**
Annette [DE/DE]; c/o Fritz-Haber-Institut der, Max-
Planck-Gesellschaft Abteilung für, Anorganische Chemie
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (DE). **SCHLÖGL, Robert**
[DE/DE]; c/o Fritz-Haber-Institut der, Max-Planck-

Gesellschaft Abteilung für, Anorganische Chemie
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (DE).

(74) Anwälte: **BACHELIN, Martin** et al.; Hoffmann Eitle,
Arabellastrasse 4, 81925 München (DE).

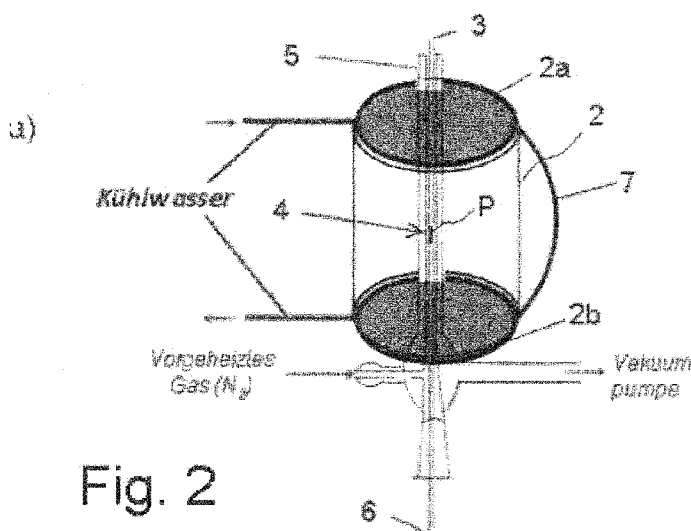
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SYSTEM FOR CONTACTLESSLY MEASURING THE CONDUCTIVITY OF HETEROGENEOUS CATALYSTS
UNDER REACTION CONDITIONS

(54) Bezeichnung : SYSTEM ZUR KONTAKTLOSEN LEITFÄHIGKEITSMESSUNG VON HETEROGENEN
KATALYSATOREN UNTER REAKTIONSBEDINGUNGEN



Kühlwasser Cooling water
Vorgeheiztes Gas Preheated gas
Vakuumpumpe Vacuum pump

(57) Abstract: A system for measuring the
conductivity of heterogeneous catalysts under
reaction conditions comprises a resonator (2, 2', 20,
20') for microwaves, within which resonator is
arranged a reactor (3) with a reception point (4) for a
heterogeneous catalyst sample (P), wherein the
resonator is connected to a microwave source (10)
and the reactor can at one end be connected to a
source for reaction gasses and at the other end be
joined to a gas analysis device (GC). A method
according to the invention for measuring the
conductivity of heterogeneous catalysts under
reaction conditions comprises steps in which a
catalyst sample is placed into a reactor and the latter
is introduced into a microwave resonator, the catalyst
sample is heated to a reaction temperature, the
catalyst sample is excited by microwaves and the
resonance spectrum of the catalyst sample is captured.

(57) Zusammenfassung: Ein System zur
Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren
unter Reaktionsbedingungen umfasst

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

einen Resonator (2, 2', 20, 20 ') für Mikrowellen, innerhalb dessen ein Reaktor (3) mit einer Aufnahmestelle (4) für eine heterogene Katalysatorprobe (P) angeordnet ist, wobei der Resonator mit einer Mikrowellenquelle (10) verbunden ist und der Reaktor an einem Ende mit einer Quelle für Reaktionsgase verbindbar und am anderen Ende an eine Gasanalysevorrichtung (GC) anschließbar ist. Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen umfasst Schritte, in denen eine Katalysatorprobe in einen Reaktor gelegt und dieser in einen Mikrowellenresonator eingebracht wird, die Katalysatorprobe auf Reaktionstemperatur erhitzt wird, die Katalysatorprobe mit Mikrowellen angeregt wird, und das Resonanzspektrum der Katalysatorprobe erfasst wird.

System zur kontaktlosen Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein System zur kontaktlosen Messung elektrischer Eigenschaften, insbesondere der komplexen Permittivität und Leitfähigkeit von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen sowie das zugehörige Verfahren.

Stand der Technik

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen sind ein wichtiges spektroskopisches Hilfsmittel in der heterogenen Katalyse, um das Verhältnis zwischen der katalytischen Leistung und den elektronischen Eigenschaften von Katalysatoren zu untersuchen. Insbesondere kann die Reaktionsrate für die selektive Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch elektronische und/oder ionische Transporteigenschaften begrenzt werden, d. h. beispielsweise durch den Transfer von Elektronen oder Löchern (in anderen Worten der Oxidation oder Reduktion der Übergangsmetall-Ionen des Katalysators), von Wasserstoff- oder Sauerstoffatomen aus der Katalysatoroberfläche (oder sogar darunter liegenden Bereichen) zum Substrat (dem Kohlenwasserstoff) und umgekehrt. Die Oxidation von n-Butan zu Maleinsäure-Anhydrid ist nur ein Beispiel einer kommerziell wichtigen und bereits auf industrieller Skala angewandten Reaktion, die in einem einzigen Durchgang den Entzug von acht Wasserstoffatomen, den Einbau von drei Sauerstoffatomen und den Transfer von 14 Elektronen erfordert (siehe zum Beispiel Millet J.M.M., *Topics on Catalysis 2006*, vol. 38, S. 83 bis 92) und stellt damit hohe Anforderungen an den Katalysator. Nimmt man als Oxidationskatalysator zum Beispiel Vanadylpyrophosphat (VPP), so gehen gegenwärtige Studien davon aus, dass die in das oxidierte Produkt eingebauten Sauerstoffatome aus dem Katalysatorgitter kommen. Daher wurde vorgeschlagen, VPP als „festen Reaktanden“ zu beschreiben, der n-Butan in

Maleinsäure-Anhydrid oxidieren kann und durch molekularen Sauerstoff wieder re-oxidiert werden muss. Daraus ergibt sich, dass diese anspruchsvolle Reaktion, welche Adsorption, Dissoziation (Oberflächenreaktion), Sauerstoffdiffusion und Ladungstransfer umfasst, einen Katalysator mit einer guten elektronischen, Sauerstoff- und selbst Protonenleitfähigkeit erfordert. Aus diesem Grund ist es notwendig, die elektronische und ionische Leitfähigkeit der Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen (*in situ*) präzise zu bestimmen und ein Verständnis für den Einfluss dieser Leitfähigkeiten auf die katalytische Leistungsfähigkeit zu entwickeln, um solche komplexen Reaktionsabläufe besser verstehen zu können.

Wie erwähnt, müssen zur Bestimmung der tatsächlichen Zusammenhänge zwischen der Leitfähigkeit (oder allgemein jeder weiteren elektronischen Eigenschaft des Katalysators) und seiner katalytischen Aktivität und Selektivität auf ein spezifisches Produkt Messungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden. Hierzu sind im Stand der Technik auf Kontakt mit dem Katalysator basierende Verfahren bekannt, bei der die Leitfähigkeit und die katalytische Leistung simultan unter tatsächlichen Arbeitsbedingungen gemessen werden. So ist aus Hermann, J.M. et al, *Journal of Catalysis* 1997, 167, 106-117 ein schematisch in Figur 1 gezeigtes Messverfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von VPP- und VPO-Katalysatoren bekannt, bei der ein pulverförmiger Katalysator 103 zwischen zwei aus Platin bestehenden Elektroden 101 einer Messzelle eingelegt und mithilfe einer Druckfeder 102 komprimiert wird, um einen ausreichenden elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen Partikeln des pulverförmigen Katalysators 103 herzustellen und gleichzeitig eine ausreichend gute Wechselwirkung zwischen den zu oxidierenden Gasen (Reaktanden) und dem Katalysator sicherzustellen. Die Leitfähigkeitszelle wird zur Durchführung des katalytischen Tests in einem Mikroreaktor 100 mit den Reaktionsgasen unter vorgegebenen Druck- und Temperaturbedingungen umströmt und die Reaktanden und

Produkte mithilfe von Gaschromatographie analysiert. Gleichzeitig werden durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung V_1 an der Messzelle elektrische Widerstände aufgezeichnet. Vom Prinzip her ähnliche Messverfahren sind auch in dem bereits genannten Fachartikel von Millet sowie in Sartoni, L. et al, *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, 4348 bis 4360 beschrieben.

Aus dem Artikel von Rouvet, F. et al, *Journal of the Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90, 1441 bis 1448 ist ein Verfahren bekannt, bei dem die elektrischen Eigenschaften von VPP- sowie VPO-Katalysatoren mit anderen physikochemischen Techniken wie *in situ* Raman-Spektroskopie oder EPR verglichen werden, wobei auch hier wieder zur Messung der Leitfähigkeit die heterogenen Katalysatoren zwischen zwei Platinelektroden unter konstantem Druck komprimiert und die Temperatur sowie die elektrische Leitfähigkeit während verschiedener Katalysezyklen der Reaktandengase gemessen wird.

Aus dem Artikel von Rihko-Struckmann L. K. et al, *Catalysis Letters*, 2006, 109, 89 bis 96 ist schließlich ein vergleichbares Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von VPO-Katalysatoren bekannt, bei dem zunächst ein Katalysatorvorläuferpulver zu Scheiben gepresst und durch PVD an den beiden flachen Oberflächen der Scheiben mit dünnen Platinelektroden beschichtet wird. Mithilfe von elektrochemischer Impedanzspektroskopie werden dann die Impedanzspektren der VPO-Scheiben bei unterschiedlichen Temperaturen und verschiedenen Gasströmungen in einem rohrförmigen elektrochemischen Membranreaktor gemessen, und die Analyse der Gase wie in den bereits genannten Schriften durch Gaschromatographie durchgeführt wird.

Die genannten Verfahren messen den Gleich- oder Wechselstromwiderstand bis zu einer Frequenz von 1 Megahertz in Proben, die mit zwei bzw. vier Elektroden in Kontakt stehen. Während die Zweipunktemessung bei Katalyse-

Experimenten weit verbreitet ist, besitzt sie den schwerwiegenden Nachteil, dass sie sehr stark von der Qualität des Kontakts zwischen den Elektroden und dem Katalysatorpulver abhängt, da ein schlechter Kontakt und somit ein hoher Kontaktwiderstand die gemessenen Daten beträchtlich verfälscht. Außerdem ist besonders im Fall der typischerweise verwendeten Pulverkatalysatoren ein guter und reproduzierbarer Kontakt schwer zu erzielen, vor allem wenn das Probenvolumen und/oder die Geometrie sich unter den Reaktionsbedingungen aufgrund von Sinterung, Wasserverlust usw. ändert. Vierpunktmessungen könnten dieses Problem im Prinzip lösen, jedoch sind sie in einem katalytischen Reaktor schwer umzusetzen. Zudem würde hier die Elektrodenpolarisierung die Interpretation der Messdaten erschweren. Ein weiterer typischer Problempunkt bei der Katalyse ist die Diffusion von katalytisch aktiven oder inhibierenden Verunreinigungen aus den Metallelektroden, die nämlich zumeist aus Platin und Eisen bestehen, in die Probe.

Darstellung der Erfindung

Es ist somit eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung die gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit sowie der katalytischen Leistung von Katalysatoren, insbesondere halbleitenden heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen (*in situ*) bei hohen Temperaturen zu erlauben, ohne den Katalysator durch Anbringen von Elektroden kontaktieren zu müssen. Die Reaktionsbedingungen sind dabei solche Bedingungen, unter denen die Katalysereaktion eine nachweisbare Effizienz zeigt.

Um diese Aufgabe zu lösen, basiert die vorliegende Erfindung auf der Einsicht, dass die Leitfähigkeitsbestimmung kontaktlos durch Anregung des Katalysators mithilfe von Mikrowellen und Aufzeichnung des entsprechenden Resonanzspektrums gemessen werden kann, wobei eine derartige Messung problemlos unter Reaktionsbedingungen durchführbar

ist. In polykristallinen Halbleitern niedriger Leitfähigkeit, welche aus leitenden und isolierenden Bereichen bestehen, ist nämlich der Transport der Ladungsträger gewöhnlich durch die isolierenden Barrieren an den Korngrenzen der leitenden Körner begrenzt. Die Gleichstromleitfähigkeit wird somit hauptsächlich durch die Höhe und Breite der Barrieren an den Korngrenzen bestimmt, nicht aber durch die intrinsischen elektronischen Eigenschaften der Körner an sich. Im Gegensatz dazu werden bei Wechselstrommessungen, und somit insbesondere Mikrowellen-Messungen, die Korngrenzen mit steigender Frequenz zunehmend durch kapazitive Kopplung zwischen den leitenden Körnern überbrückt, so dass bei hohen Frequenzen die tatsächliche Leitfähigkeit der Körner bestimmt werden kann. Alternativ kann der Ladungsträgertransport mithilfe eines Hüpfmechanismus beschrieben werden, bei dem die Elektronenleitung auf atomarer Skala durch ein aktiviertes Hüpfen von Ladungsträgern zwischen lokalisierten Zuständen gekennzeichnet ist. Sowohl das Barrieremodell wie auch das Hüpfmodell beschreiben die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen mit der Gleichung

$$\sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s, \quad (1)$$

wobei s im Bereich von 0 bis 2 liegt (normalerweise in der Nähe von 1), die Konstante A geringfügig von der Temperatur abhängt und ω die Winkelgeschwindigkeit ist. Während sich die Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen der Gleichstromleitfähigkeit und somit der Leitfähigkeit zwischen den Körnern nähert, nähert sie sich im Hochfrequenzbereich der Bulk-Leitfähigkeit der leitfähigen Körner an. Somit sollten Messungen bei Mikrowellenfrequenzen ideal für die Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften von polykristallinen Materialien geeignet sein, wie zum Beispiel heterogenen Katalysatoren. Es ist dementsprechend wünschenswert, die Leitfähigkeit über einen breiten Frequenzbereich zu messen, um so ein Verständnis der elektronischen Eigenschaften der Körner, der

Korngrenzbereiche und der Oberflächen des polykristallinen Halbleiters zu verstehen. Ein großer Vorteil der Messungen bei hohen Frequenzen ist, dass die Signale drahtlos zwischen Sender und Empfänger übermittelt werden können und dementsprechend perfekt für berührungslose Verfahren geeignet sind. Im Prinzip kann die Wechselwirkung zwischen Radio- oder Mikrowellen und einem Material mit einem Messaufbau untersucht werden, der entweder eine Freifeld-Antenne oder einen Resonator einsetzt (Chen, L.-F. et al, *Microwave Electronics. Measurement and Material Characterization*, Wiley 2004, 493-530). Da das zuerst genannte nicht-resonante Verfahren nur für ebene Probengeometrien geeignet ist, während sich die Resonator-Technik durch nahezu keine Einschränkungen hinsichtlich der Form der Probe sowie durch eine sehr hohe Empfindlichkeit auszeichnet, konzentriert sich die vorliegende Erfindung auf die Messung der elektrischen Eigenschaften von Katalysatoren mithilfe der Resonator-Technik.

Während bei der sogenannten „endplate perturbation“ der Katalysator eine der Endplatten des Resonators bildet, wird zur Vermeidung einer Berührung des Katalysators dieser bei der vorliegenden Erfindung in die Mitte einer Kavität des Mikrowellenresonators gelegt (gewöhnlich an das Maximum des elektrischen Felds, siehe die Chen, L.-F. et al.). Da es bei Katalyse-Experimenten mit heterogenen Katalysatoren nicht möglich ist, die Resonatorendplatten mit dem Katalysator zu ersetzen, basiert das erfindungsgemäße System zur kontaktlosen Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen auf der sogenannten Microwave Cavity Enclosed Perturbation Technique (MCPT), bei der der Katalysator und der ihn umgebende Reaktor im Resonator angeordnet sind.

Die MCPT-Technik wurde bereits über einen weiten Frequenzbereich erfolgreich auf Leitfähigkeits- und Permittivitätsmessungen von Supraleitern, superionischen

Leitern, Metallen, Halbleitern und dielektrische Materialien angewendet. Auch kann der Oxidationszustand von Dreiwegekatalysatoren aus dem Kfz-Bereich qualitativ dadurch beobachtet werden, dass das Katalysatorgehäuse als Mikrowellenresonator benutzt und dessen Resonanzeigenschaften *in situ* bestimmt werden (Moos, R. et al., *Topics in Catalysis* 2009, 52, 2035-2040).

Jedoch war es bisher nicht möglich, die MCPT-Methode zur quantitativen Bestimmung der komplexen Permittivität und Leitfähigkeit von Katalysatoren unter Betriebsbedingungen einzusetzen, das heißt innerhalb eines Reaktors bei hohen Temperaturen in einer Mischung von Reaktionsgasen bei gleichzeitiger Bestimmung der Reaktionsprodukte. Tatsächlich ergeben sich bei der Anwendung der MCPT-Technik auf einen Katalysatorreaktor erhebliche Probleme. Während nämlich bei einem herkömmlichen MCPT-Aufbau eine kleine, in der Mitte der Kavität angeordnete Probe verwendet wird, die nur eine geringe Perturbation der Mikrowellenresonanzverhältnisse (das heißt eine Verschiebung der Resonanzfrequenz) induziert, erfordert die *in-situ* Analyse eines Katalysators das Einbringen eines vollständigen Quarzreaktors mit der katalytischen Probe in die Kavität. Gemäß der Lehre des bekannten Stand der Technik von Chen et al. bricht bei einer solch starken Perturbation des elektromagnetischen Feldes im Resonator der lineare Zusammenhang zwischen den Eigenschaften des dielektrischen Materials und der Resonanzfrequenz sowie dem Gütefaktor des gefüllten Resonators zusammen.

Die theoretische Grundlage für die Verschiebung der Resonanzfrequenz des Resonators und somit die Bestimmung der Leitfähigkeit des Katalysators bei Einbringen eines kleinen dielektrischen Materials beruht nämlich auf drei wesentlichen Annahmen. Zum einen muss für eine zuverlässige Messung die Probe in einem Bereich gleichförmigen Felds positioniert werden und zum anderen die Probe die Form eines Rotationsellipsoids oder eine andere definierte Geometrie

aufweisen . Weiterhin muss die in der Probe gespeicherte Energie klein im Vergleich zur im Resonator gespeicherten Energie sein. In anderen Worten ist gemäß der bisher herrschenden Lehre von Chen et al. zu erwarten, dass ein kompletter Quarzglas-Reaktor inklusive der katalytischen Probe in einem Mikrowellenresonator zu einer wesentlichen Perturbation des Mikrowellenfeldes führen würde und somit die hergeleitete Annäherung zur Bestimmung der Resonanzfrequenzverschiebung nicht mehr anwendbar ist.

Eine weitere Herausforderung stellt die für typische Oxidationsreaktionen notwendige hohe Temperatur dar, also die Notwendigkeit, den Katalysator zu erhitzen, während hingegen die Kavität auf Raumtemperaturniveau gehalten werden muss, um eine Alterung der Oberfläche der Resonatorwände und somit einen unwiderrufliche Verschlechterung des Gütefaktors der Kavität zu vermeiden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird somit ein System zur Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen bereitgestellt, welches einen Resonator für Mikrowellen umfasst, innerhalb dessen ein Reaktor mit einer Aufnahme für die Katalysatorprobe angeordnet ist, wobei der Resonator mit einer Mikrowellenquelle verbunden ist und der Reaktor an einem Ende mit einer Quelle für Reaktionsgase verbindbar und am anderen Ende an eine Gasanalysevorrichtung anschließbar ist. Mit diesem denkbar einfachen Aufbau ist es möglich, den heterogenen Katalysator kontaktfrei mit Mikrowellen anzuregen, dessen Resonanzspektrum am Resonator gemessen werden kann. Die im Stand der Technik auftretenden, auf den Kontakt mit Elektroden zurückführbaren Probleme wie hoher Kontaktwiderstand, Abhängigkeit von der Ausgestaltung der Korngrenzen, des Abstands zwischen den einzelnen Katalysatorpartikeln, der Partikelgröße, der Packungsdichte, Anisotropie und so weiter, welche signifikante nicht reproduzierbare Fehler einführen, werden wirkungsvoll

vermieden und dabei gleichzeitig eine hohe Sensitivität ermöglicht. Es können weiterhin anisotropische Proben und äußerst geringe Probenmengen verwendet werden, bei gleichzeitig hohem und reproduzierbarem Signal. Der heterogene Katalysator kann dabei eine polykristalline oder amorphe Struktur aufweisen, und die Proben können sowohl in Form von Pulver oder Splitt als auch zu Formkörpern (z.B. Tabletten) gepresst verwendet werden. Es ist aber ebenso denkbar, einkristalline Katalysatormaterialien zu untersuchen.

Gleichzeitig kann, soweit eine beheizbare Quelle für Reaktionsgase vorgesehen ist, die Katalysatorprobe mithilfe der Reaktionsgase erhitzt werden, sodass nur die Probe aber nicht der Resonator erhitzt wird. Alternativ ist es auch möglich, die Katalysatorprobe anstatt durch Erhitzen der Reaktionsgase direkt durch eine geeignet gewählte eingebrachte Mikrowellenleistung zu erhitzen. Da hier aber das Mikrowellenfeld selektiv auf die Dipole im Katalysator einwirkt, wird dadurch das Katalysatorverhalten geändert, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muss.

Der Reaktor kann ein Probenröhrchen sein, beispielsweise aus Quarz, in welchem die Aufnahme Stelle durch geeignete Maßnahmen (beispielsweise Begrenzung durch Glaswollestopfen) definiert und die Katalysatorprobe dadurch so positioniert wird, dass sie an der erwünschten Position im Resonator zu liegen kommt. Als Reaktor kommen aber auch Flachzellen (arrays) in Frage, welche nicht nur pulverförmige Katalysatorproben, sondern auch flüssige Phasen aufnehmen können.

Die vorliegende Erfindung zeigt, dass die Änderungen in der Resonanzfrequenz und dem Gütefaktor aufgrund der Perturbation durch den Quarzreaktor mit Probe weiterhin linear von den elektronischen Eigenschaften abhängen, das heißt, es ist möglich, die komplexe Permittivität und die Leitfähigkeit der

untersuchten Probe zu bestimmen und somit quantitative Messungen unter Reaktionsbedingungen, das heißt insbesondere hohen Temperaturen wie sie für Katalyse-Reaktionen notwendig sind, durchzuführen. Dabei kommt zugute, dass das elektrische Feld (E-Feld) in dem aus einem Dielektrikum wie beispielsweise Quarz bestehenden Reaktor konzentriert und somit im Bereich der Probe verstärkt wird.

Der Resonator kann entsprechend der verwendeten Mode ausgestaltet sein. So ist es bevorzugt, dass der Resonator ein zylindrischer X-Band TM_{nm0} -Resonator ist ($n=0, 1, 2, \dots$; $m=1, 2, \dots$), und die Probenaufnahmestelle des Reaktors in der Mitte (entlang der Mittelachse) der Resonatorkavität angeordnet ist. Bevorzugt ist dabei $n=m=1$, wobei sich die Probenaufnahmestelle so zwischen den lokalen Maxima des E-Felds befindet. Dadurch, dass die Probe zwischen den Gegenknoten (Maxima) in einem lokalen Minimum des E-Felds zu liegen kommt, wird zwar die Gesamtempfindlichkeit des Systems etwas verringert, jedoch kann dies durch Verwendung größerer Probenvolumen kompensiert werden, welche zudem einfacher zu handhaben und zu analysieren sind. Entsprechend der Größe (des Volumens) des zylindrischen Resonators können andere TM-Moden eingesetzt werden, z.B. bei großen Resonatoren ($r > 5$ cm) TM_{0n0} -Moden ($n=1, 2, 3$). Andererseits ist es auch denkbar, rechteckige Resonatoren einzusetzen, bei denen dann statt TM-Moden TE-Moden zur Anregung eingesetzt werden, wobei auch hier die Moden in der Resonatormitte E-Feld-Minima aufweisen können. Allerdings ist bei gleichem Volumen die Güte des rechteckigen Resonators geringer als jene des zylindrischen Resonators. Ebenfalls denkbar ist der Einsatz von Split-Ring-Resonatoren. Obwohl prinzipiell Resonatoren für Frequenzbereiche von 300 MHz bis 300 GHz einsetzbar sind, ist in der Praxis für die Leitfähigkeitsmessung der Bereich von 1 bis 30 GHz und dabei insbesondere jener von 8-12 GHz (X-Band) bevorzugt. Durch geeignete Wahl der Resonanzfrequenz kann zudem der Einfluss bestimmter molekularer Spezies auf die Katalysatoreffizienz untersucht werden, wie zum Beispiel der

Einfluss von Wasser durch Messung bei 20 GHz, an der Wassermoleküle bzw. OH-Gruppen ihre Absorptionsmaxima besitzen, oder bei 18 GHz für NH₃-Gruppen. Durch Auswahl der Frequenz kann aber auch der intrinsische Ort der Messung variiert werden, wobei bei niedrigen Frequenzen die intergranulären Eigenschaften, also die elektronischen Eigenschaften zwischen einzelnen Körnern (an den Korngrenzen) messbar sind, und mit steigender Frequenz der Beitrag zur Permittivität und damit Leitfähigkeit innerhalb der Körner zunimmt. Eine entsprechende Anpassung der Resonanzfrequenz durch geeignete Skalierung des Resonators und des Reaktors ist ebenfalls denkbar.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das System eine evakuierte doppelwandige Ummantelung, welche um den Reaktor herum angeordnet ist und mit einer Vakuumquelle verbindbar ist, sowie eine Heizvorrichtung, welche mit dem Reaktor verbunden ist und Heizgas in es einleitet. Auf diese Weise kann die Katalysatorprobe separat beheizt werden, das heißt ohne durch die Reaktionsgase erhitzt werden zu müssen, wobei gleichzeitig die evakuierte doppelwandige Ummantelung dafür sorgt, dass nur die Proben, nicht jedoch der Resonator erwärmt werden. Die Ummantelung ist dabei zweckmäßigerweise für Mikrowellen durchlässig, und besteht zum Beispiel aus Quarz- oder Saphirglas. Eine allgemeine Anforderung an die Ummantelung sind geringe dielektrische Verluste, in anderen Worten muss der Imaginärteil ϵ_2 ihrer komplexen Permittivität sehr klein sein. Eine mögliche Bauform der Ummantelung sind die als Dewar bekannten Anordnungen.

Als Mikrowellenquellen kommen beispielsweise Klystrons, GaN-Dioden oder Vektornetzwerkanalysatoren zum Einsatz, wobei diese auch das Mikrowellenspektrum des angeregten Katalysators erfassen können.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Resonator eine Kühlvorrichtung, welche die Wände der Resonatorkavität

zusätzlich kühlt und im Wesentlichen auf Raumtemperatur hält. Dadurch wird eine Degradation der Resonatorwände besonders wirksam verhindert, was wesentlich zur Funktionsfähigkeit und Lebensdauer des Resonators beiträgt, da insbesondere die Oberflächen der Resonatorwände empfindliche Auswirkungen auf das im Resonator entstehende Mikrowellenfeld besitzen. In anderen Worten kann die Güte des Resonators über sehr lange Zeiträume konstant gehalten werden, was besonders lange Messzyklen zur Bestimmung der elektrischen Katalysatoreigenschaften ermöglicht.

Die Kühlvorrichtung umfasst dabei beispielsweise einen Kühlwasserkreislauf, der gegebenenfalls über zusätzliche Kühlplatten Wärme vom Resonator abführt. Alternativ oder zusätzlich ist aber auch eine Luftkühlung des Resonators, beispielsweise unter Verwendung großer Kühlkörper wie zum Beispiel Kupfermassen denkbar. Zur Vermeidung von Kondenswasser ist auch eine Innenbelüftung des Resonators möglich. Die Kühlvorrichtung kann aber nicht nur zur Kühlung des Resonators bei hohen Katalysatortemperaturen eingesetzt werden, sondern auch um Messungen unter niedrigen Temperaturen durchzuführen, wobei hierzu die Heizvorrichtung entsprechend geregelt wird. Somit können durch geeignete Kombination von Heiz- und Kühlvorrichtungen beliebige Temperaturverhältnisse sowie zeitliche Temperaturprofile eingestellt werden, unter denen die Katalysereaktion untersucht werden soll.

Schließlich ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße System weiter eine Quelle für Reaktionsgase sowie eine Gasanalysevorrichtung aufweist, welche jeweils an dem einem bzw. dem anderen Ende des Reaktors angeschlossen ist. Diese Analysevorrichtung kann beispielsweise ein Gaschromatograph, aber auch ein Quadrupol-Massenspektrograph oder einfach Lösungen zur Analyse der Reaktanden- und Produktgase sein.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße System ferner einen Magnetfeldgenerator, der im Resonator ein Magnetfeld erzeugt, wobei der Resonator eine bimodale Kavität besitzt, bei welcher ein- und ausgehende Wellenleiter unter einem Winkel von 90° zueinander an den Resonator angeschlossen sind und die Probe im Reaktor in der Kavität derart angeordnet ist, dass sie von beiden Moden angeregt werden kann. Bevorzugt ist dabei der Reaktor in der Resonatorkavität unter einem Winkel von 45° zu beiden Wellenleitern in deren Ebene angeordnet. Mit diesem Aufbau ist es möglich, den Mikrowellen-Hall-Effekt in der Katalysatorprobe zu induzieren. Bei ausgeschaltetem Magnetfeld ergibt sich nämlich aufgrund der orthogonalen Anordnung der primären und sekundären Moden keine Transmission von Mikrowellenleistung durch den Resonator, während bei eingeschaltetem Magnetfeld (das magnetische Gleichfeld ist hierbei senkrecht zum elektrischen Mikrowellenfeld) eine Kopplung der beiden orthogonalen Moden erzeugt wird und somit Mikrowellenleistung durch den Resonator transmittiert wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Ladungsträgermobilitäten in der Katalysatorprobe zu bestimmen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Im Folgenden wird die Erfindung anhand der beigegeführten Zeichnungen beschrieben, welche beispielhafte und die Erfindung nicht einschränkende Ausführungsformen beschreiben.

Figur 1 ist eine schematische Ansicht eines herkömmlichen, auf Kontakt basierenden Systems zur Bestimmung der Leitfähigkeit eines pulverförmigen Katalysators in einem Durchflussreaktor;

Figur 2 zeigt zwei Darstellungen einer ersten Ausführungsform des Systems der Erfindung, bei dem das Reaktorröhrchen koaxial zur Resonatorachse angeordnet ist, wobei Figur 2a die

Details des Kühlsystems und der Gasanschlüsse zeigt und Figur 2b zur Verdeutlichung der Gasflüsse durch die katalytische Probe nur schematisch das Probenröhrchen im Resonator zeigt;

Figur 3 ist eine schematische Ansicht einer zweiten Ausführungsform der Erfindung, bei welcher das Proberöhrchen senkrecht zur Resonatorachse angeordnet ist, wobei hier außerdem die Mikrowellenquelle und -analysevorrichtung dargestellt sind;

Figur 4 ist eine schematische Ansicht der elektrischen Feldverteilung des zylindrischen X-Band-Resonators der Figur 3, wobei Figur 4a die Feldverteilung in Abhängigkeit des Winkels Φ zeigt und Figur 4b die Feldverteilung im Verhältnis zum Proberöhrchen und der Probe darstellt, während in Figur 4c die Maxima des elektrischen Felds im Resonator verdeutlicht sind;

Figur 5 zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung des Systems der Figur 3 mit verschiedenen monokristallinen Permittivitätsstandards, wobei Figur 5a die Kurve zur Kalibrierung von ϵ_1 zeigt, und Figuren 5b und c zwei Kurven zur Kalibrierung von ϵ_2 zeigen;

Figur 6 zeigt die Ergebnisse der Kalibrierung des Systems der Figur 3 mit verschiedenen pulverförmigen Permittivitätsstandards verschiedener Packungsdichte δ , wobei Figur 6a wieder die ϵ_1 -Kalibrierung und Figur 6b die ϵ_2 -Kalibrierung zeigt;

Figur 7 zeigt die Ergebnisse der Messung der komplexen Permittivität (Figur 7a) sowie der Katalyseeffizienz (Figur 7b) eines pulverförmigen Nb^{5+} -dotierten VPO-Katalysators *in situ* bei Reaktionsbedingungen;

Figur 8 zeigt die logarithmische Darstellung der Messergebnisse der Mikrowellen-Leitfähigkeit des

pulverförmigen VPO-Katalysators *in situ* bei Reaktionsbedingungen, aufgetragen gegen die inverse Temperatur zur Bestimmung der dynamischen Aktivierungsenergien;

Figur 9 ist eine schematische Darstellung einer rechteckigen bimodalen Resonatorkavität zur Bestimmung der Ladungsträgermobilität und -dichte gemäß einer weiteren Ausführungsform des Systems der Erfindung; und

Figur 10 veranschaulicht schematisch den Mikrowellen-Hall-Effekt, der von der Ausführungsform der Figur 9 genutzt wird.

Detaillierte Beschreibung

Eine erste Ausführungsform des erfindungsgemäßen Systems zur Bestimmung der Leitfähigkeit eines heterogenen Katalysators unter Reaktionsbedingungen ist in Figuren 2a) und b) gezeigt. Das System umfasst einen zylindrischen Resonator 2, welcher zwei den Zylinder abschließende und die Resonatorkavität bildende scheibenförmige Endplatten 2a, 2b umfasst. Entlang der Längsachse des Zylinders ist ein Reaktorröhrchen 3 angeordnet, welches eine in der Mitte zwischen den Endplatten 2a, 2b positionierte Probenaufnahmeestelle 4 aufweist. In der Figur 2 nicht gezeigt ist, dass die Endplatten 2a, 2b mit einem Mikrowellenhohleiter und weiter mit geeigneten Koaxialkabeln an eine Mikrowellenquelle sowie einen Frequenzanalysator angeschlossen sind.

Die Probenaufnahmeestelle 4 wird dabei beispielsweise durch Glaswollestopfen (nicht gezeigt) von oben und von unten begrenzt, welche einerseits die pulverförmige Katalysatorprobe P in der Mitte des Resonators 2 halten und andererseits den Durchtritt von Reaktionsgasen durch das Probenröhrchen 3 erlauben. Das Probenröhrchen 3 befindet sich im Inneren eines doppelwandigen Quarz-Dewars 5, durch dessen Innenvolumen zum Einen ein vorgewärmtes Heizgas (N₂) um das

Reaktorröhrchen herumgeleitet wird und der zum Anderen durch Anschluss an eine Vakuumpumpe für eine thermische Isolierung des beheizten Inneren des Dewars von der Resonatorkavität sorgt. Zur Messung der Reaktionstemperatur ist weiterhin ein Thermoelement 6 vorgesehen, das durch das Probenröhrchen 3 bis zum Bereich der Katalysatorprobe P eingeführt werden kann.

Da es für die Funktion des Systems vorteilhaft ist, die Resonatorkavität auf konstanter Temperatur zu halten und so temperaturbedingte Änderungen der Resonanzbedingungen in der Kavität zu verhindern, ist ein Kühlwasserkreislauf 7 vorgesehen, welcher in thermischem Kontakt mit den Endplatten 2a, 2b beziehungsweise dem Resonatorgehäuse steht und von der Probe beziehungsweise dem Heizgas trotz Dewar an den Resonator (hauptsächlich radiativ) abgegebene Wärme abführt.

Im Betrieb werden Reaktionsgase (in Figur 2b von unten) durch das Probenröhrchen 3 eingeführt, umströmen den auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Katalysator P und unterlaufen dabei die katalytische Reaktion. Die Produktgase sowie verbleibende Reaktanden werden dann (in Figur 2b oben) aus dem Röhrchen in einen Gaschromatographen (nicht gezeigt) eingeführt, welcher die verschiedenen molekularen Spezies analysiert, wobei hieraus dann die Effizienz der katalytischen Reaktion berechnet werden kann. Gleichzeitig werden in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe (gemessen durch das Thermoelement 6) Mikrowellenresonanzspektren der Katalysatorprobe P aufgezeichnet und mit den Effizienzdaten in Bezug gesetzt.

Figur 3 zeigt schematisch eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei welcher ein zylindrischer X-Band-Resonator 2' mit einer TM_{110} -Kavität und einer Höhe von 19,5 mm sowie einem Durchmesser von 38,5 mm zum Einsatz kommt. Ein derartiger Resonator ist beispielsweise bei Bruker BioSpin erhältlich. In der Mitte zwischen den Endplatten 2a' und 2b'

des zylindrischen Resonators 2' ist, diesmal in radialer Richtung, ein mit der ersten Ausführungsform vergleichbares Reaktorröhrchen 3 durch die Resonatorkavität geführt, wobei das Reaktorröhrchen 3 wiederum von einem Quarz-Dewar 5 umgeben ist, welcher wie in der ersten Ausführungsform durch entsprechende Anschlüsse 5a, 5b an eine Vakuumabsaugung (äußeres Dewarvolumen) sowie eine Quelle mit Heizgas (inneres Dewarvolumen) angeschlossen ist. An der Heizgaszuleitung ist entsprechend eine Heizquelle (Ofen) 8 vorgesehen, welche das eingeführte Stickstoffgas N_2 und dadurch die im Stickstoffgasstrom gehaltene Probe P auf Reaktionstemperatur bringt.

Das Reaktorröhrchen 3 besitzt einen Innendurchmesser von 3 mm und einen Außendurchmesser von 4 mm und enthält an seiner Probenaufnahme Stelle 4 die pulverförmige Katalysatorprobe P, welche wiederum durch zwei Glaswollestopfen (nicht gezeigt) in einer Position auf der Längsachse des Resonators gehalten wird. Die Höhe der pulverförmigen Probe beträgt in diesem Ausführungsbeispiel etwa 10 mm. Der Quarz-Dewar, genauer gesagt sein in den Resonator eingeführter rohrförmiger Teil, besitzt einen äußeren Durchmesser von 10 mm und ist, zusammen mit dem Probenröhrchen in seinem Inneren, senkrecht zum an die Resonatorkavität angeschlossenen Wellenleiter positioniert.

Das Reaktorröhrchen ist stromaufwärts an einen Reaktionsgaszufuhranschluss 5c mit Massenfluss-Controllern (Bronkhorst El-Flow) sowie stromabwärts an einen on-line Gaschromatographen GC (Agilent 7890A) angeschlossen. Zur quantitativen Analyse wird der Gasstrom in einen ersten Gasstrom zur Analyse von CO_2 , H_2O , n-Butan, N_2 , O_2 und CO sowie einen zweiten Gasstrom zur Analyse von Maleinsäure-Anhydrid (Produkt) aufgeteilt. Die Trennung der einzelnen Gase im ersten Gasstrom erfolgt durch eine Poraplot-Säule (CO_2 , H_2O , C_4H_{10}) sowie ein Molekularsieb (N_2 , O_2 und CO), die Messung mithilfe eines Wärmeleitfähigkeitssensors. Das

Maleinsäure-Anhydrid im zweiten Gasstrom wurde von der Reaktionsmischung durch eine DB1-Säule getrennt und durch einen Flammenionisationsdetektor erfasst.

Der Ofen 8 ist als Widerstandsofen (Sylvania Tungsten Serie I) ausgeführt und lieferte acht Liter pro Minute vorgeheizten Stickstoff zum Erhitzen der Katalysatorprobe P auf Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 500°C. Weitere Maßnahmen wie die Vermeidung von Kondensflüssigkeit sowie die Evakuierung des Quarz-Dewars auf 10^{-7} mbar (mithilfe einer Pfeiffer HiCube 80 Eco-Pumpe) sowie die bereits zuvor beschriebene Wasserkühlung (mithilfe eines Zwei-Kreis-Kühlsystems über an den Resonatorendplatten angebrachte Kupferplatten) wurden ebenfalls implementiert.

Die Resonatorkavität wurde über eine Apertur mit einem Wellenleiter 11 gekoppelt, der über Koaxialkabel 10 an einen Vektornetzwerkanalysator 9 (VNA, Agilent PNA-L N5230C-225 mit Betriebsbereich zwischen 10 MHz und 20 GHz) angeschlossen ist, um die Resonanzspektren der sogenannten S11-Parameter im Reflexionsmodus (reflektierte Leistung in Funktion der Frequenz) aufzuzeichnen. Die Mikrowellenausgangsleistung betrug 11 dBm und die Resonanzfrequenz wurde direkt durch Bestimmung der Frequenz am Minimum des S11-Parameterspektrums gemessen. Der Q-Faktor (Güte) wurde durch Messung des Frequenzunterschieds der Resonanzpeaks bei einem 3 dB-Leistungsabsorptionsniveau (FWHM) und Multiplizieren der bestimmten reziproken Bandbreite mit der Resonanzfrequenz bestimmt. Die kritische Einkopplung der Mikrowelle in den Resonator wurde durch Phasenschieber 12 eingestellt und über die Smith-Chart-Darstellung des VNA 9 kontrolliert. Zur unabhängigen Überprüfung der Frequenz der Mikrowellenquelle im VNA 9 ist ferner ein Referenzresonator 13 an den Wellenleiter 11 angeschlossen.

Wie bereits eingangs erwähnt, basiert das MCPT-Verfahren auf einer geringfügigen Perturbation der Resonanzbedingungen

einer Kavität, wenn eine Probe mit einer vorgegebenen komplexen Permittivität und/oder elektrischen Leitfähigkeit in die Kavität eingeführt wird. In einer derartigen Kavität können sich stehende Wellen ausbilden, deren Moden durch eine charakteristische Resonanzfrequenz ν_0 (abhängig von der Geometrie der Kavität) sowie der Resonatorgüte Q_0 (abhängig von der Geometrie und der Leitfähigkeit der Resonatorwandung) gekennzeichnet sind. Die Güte steht dabei mit der Resonanzfrequenz ν_0 durch die sogenannte Halbwertsbreite Γ_0 in Verbindung.

$$Q_0 = \frac{\nu_0}{\Gamma_0}, \quad (2)$$

Nach Einführen einer kleinen Probe in die Kavität ändern sich Resonanzfrequenz und die Güte der Kavität auf die Werte ν_1 und Q_1 , und die zugehörige Verschiebung („shift“) der Werte kann mit der Permittivität und dem Volumen der Probe und der Kavität in Verbindung gesetzt werden:

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_0, \quad (3)$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = A(\varepsilon_1 - 1) \frac{V_s}{V_c}, \quad (4)$$

In der quasi-statischen Näherung, bei der die Eindringtiefe der Mikrowellen in die Oberfläche der Probe wesentlich größer ist als die Abmessungen der Probe, können die Verschiebung der Frequenz und der Güte direkt mit der komplexen Permittivität $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ der Probe in Bezug gesetzt werden.

$$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} = 2B\varepsilon_2 \frac{V_s}{V_c}, \quad (5)$$

$$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} = \frac{\Gamma_1}{\nu_1} - \frac{\Gamma_0}{\nu_0}.$$

(6)

wobei A und B Resonatorkonstanten darstellen, die von der Resonatorgeometrie und der Mode abhängen und V_s und V_c das Volumen der Probe beziehungsweise der Kavität darstellen. Zwar können die Konstanten A und B prinzipiell direkt berechnet werden, wenn die Feldverteilung in der Kavität bekannt ist und sich durch die Einführung der Probe nicht wesentlich ändert. Aus praktischen Gründen werden die Resonatorkonstanten jedoch bevorzugt durch Messung geeigneter Kalibrationssubstanzen mit bekannten komplexen Permittivitäten bestimmt, die im Folgenden näher besprochen werden. Zu beachten ist noch, dass die quasi-statische Näherung für isolierende beziehungsweise schlecht leitende (halbleitende) Materialien, wie sie für die vorliegend interessierenden Katalysatoren verwendet werden, eine sehr gute Näherung ist, für metallische Leiter jedoch die Effekte an der Oberfläche im sogenannten „Skin-Depth“-Regime berücksichtigt werden müssen.

Wie bereits erwähnt, wurde bisher angenommen, dass eine Leitfähigkeitsmessung, bei der eine Probe in einem Reaktor ins elektrische Feld eingeführt wird (beispielsweise an die Gegenknoten eines X-Band-Resonators einer TE_{011} -Kavität), schwierig ist, wenn der Reaktor nicht stark miniaturisiert werden kann und Gasflussraten von Millilitern pro Minute (statt Mikrolitern pro Minute) eingesetzt werden können. In der vorliegenden Ausführungsform der Erfindung wird jedoch überraschenderweise deutlich, dass auch bei Verwendung eines zylindrischen, mit einer TM_{110} -Mode arbeitenden Resonators mit 38,5 mm Durchmesser und einer Höhe von 19,5 mm eine reproduzierbare und empfindliche Messung der Leitfähigkeit durchgeführt werden kann und dabei die erwähnte Näherung beibehalten werden kann. Im Falle der im vorliegenden Ausführungsbeispiel verwendeten TM_{110} -Mode ist lediglich die longitudinale Komponente E_z des elektrischen Felds

verschieden von 0 und dabei unabhängig von der Resonatorlänge L . Die entsprechende elektrische Feldverteilung für einen Resonator mit einem Radius von $R=2\text{cm}$ ist in Figur 4a (als Funktion des Winkels) gezeigt, während aus der axialen Darstellung der Figur 4b erkennbar ist, dass die Probe direkt zwischen die Gegenknoten des elektrischen Felds platziert wird. Die Gegenknoten sind in Figur 4c nochmal schematisch innerhalb des Resonators in ihrem Verhältnis zum Quarzreaktorröhrchen und der Probe P dargestellt.

Die Katalysatorprobe P bestand aus einem pulverförmigen, heterogenen Nb-dotierten Vanadylpyrophosphat-Katalysator (VNbPO mit $\text{Nb/V} = 0,08$), der zu einem Pulver von 100 bis 200 μm großen Partikeln gemahlen wurde. Als Permittivitätsstandards wurden Einkristalle von Saphir (0001), Saphir (11-20) Rutil (001), Rutil (100), Lanthanaluminat (100) und Strontiumtitanat (100), erhältlich von der Crystal GmbH Berlin, eingesetzt. Die Permittivitätsstandards wurden sowohl zu pulverförmigen Proben gemahlen als auch in ihrer einkristallinen Form zu 1,2 bzw. 5 mm langen Zylindern mit 3 mm Durchmesser zugeschnitten. Die Form der zugeschnittenen Einkristallproben entspricht dabei weitestgehend jener der später analysierten Katalysatorprobe.

Die Kalibrierung wurde an den Einkristallen sowohl parallel als auch senkrecht zu deren optischen Achsen (c-Achsen) durchgeführt, das heißt die optischen Achsen waren abwechselnd parallel beziehungsweise senkrecht zum Vektor des elektrischen Felds im Resonator. Die oben in Gleichungen (5) und (6) genannten Frequenz- und Güteverschiebungen wurden gemessen und gegen die bekannten reellen und imaginären Teile der Permittivität aufgetragen. Ein lineares Fitting dieser Kalibrierung ist in Figur 5a) für ϵ_1 gezeigt. Es zeigte sich jedoch, dass insbesondere die Güte stark von der Probengeometrie abhängt, was durch die nicht-homogenen Felder entlang der langen Zylinderachsen der Proben bedingt ist.

Daher wurden zwei Kalibrationskonstanten B für die jeweils unterschiedlich langen zylindrischen Permittivitätsstandards bestimmt (Figuren 5b und c) und mithilfe dieser Kalibrationskonstanten die komplexe Permittivität jeder Einkristallprobe unter Verwendung der tatsächlich erhaltenen Resonanzfrequenz- und Güteverschiebungen berechnet. Die ermittelten Werte wurden mit in der Literatur gefundenen und unter ähnlichen Bedingungen (bei ungefähr 10 GHz und Raumtemperatur) gemessenen Werten sowie den von den Herstellern der Einkristalle angegebenen Werten verglichen. Somit konnte festgestellt werden, dass der MCPT-Reaktor des erfindungsgemäßen Systems tatsächlich eine lineare Beziehung zwischen den komplexen Permittivitäten und der Verschiebung der Resonanzfrequenz bzw. der Güte liefert.

Auf Grundlage dieser linearen Abhängigkeit wurde dann eine Kalibrationskurve für pulverförmige Proben ermittelt. Der Zusammenhang der dielektrischen Eigenschaften von Einkristallen und pulverförmigen Proben wurde mithilfe der von Landau und Lifshitz (Landau/Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*; Pergamon Press, London, 1960) abgeleiteten Formel berechnet:

$$\varepsilon_p^{1/3} - 1 = \delta(\varepsilon_s^{1/3} - 1), \quad (7)$$

wobei ε_s und ε_p die komplexe Permittivität des Einkristalls und des Pulvers bei einer gegebenen Packungsdichte δ darstellen. Mithilfe dieser Gleichung können dann die Gleichungen (2) und (3) wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = A_p(\varepsilon_{1,p}^{1/3} - 1) \frac{V_s}{V_c}. \quad (8)$$

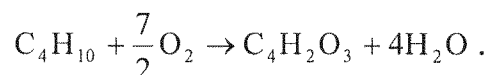
$$\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} = 2B_p \varepsilon_{2,p}^{1/3} \frac{V_s}{V_c}.$$

(9)

Die Gültigkeit dieser beiden Gleichungen (8) und (9) wurde auch durch Messung unterschiedlicher Packungsdichten der Kalibrationsproben und damit einer größeren Breite an Permittivitäten bestätigt. Die Ergebnisse sind in Figuren 6a) und 6b) jeweils für die Verschiebung der Resonanzfrequenz (Kalibrationskonstante $A_p = -0,115 \pm 0,005$) und die Verschiebung der Güte (Kalibrationskonstante $B_p = 0,067 \pm 0,003$) gezeigt.

Mit Ausnahme von Saphir, bei dem insbesondere die gemessene imaginäre Permittivität um bis zu 50% vom Referenzwert abweicht, können die Permittivitäten mit einer Fehlermarge von 5 bis 20% bestimmt werden, sodass das erfindungsgemäße System in der Tat zur quantitativen Bestimmung der komplexen Permittivitäten sowohl von Einkristallen als auch Pulvern geeignet ist.

Mit der erfolgten Kalibrierung kann nun eine in-situ Messung der Permittivität und der elektrischen Leitfähigkeit eines Vanadium-Phosphor-Oxid-Katalysators (VPO-Katalysator) durchgeführt werden. VPO-Katalysatoren sind als äußerst gute industrielle Katalysatoren zur selektiven Oxidation von n-Butan zu Maleinsäure-Anhydrid bekannt (siehe zum Beispiel Millet, *op. cit.*):



Die einzigen (unerwünschten) Nebenprodukte, die in signifikanten Mengen auftreten, sind CO und CO₂. Gewöhnlich wird die aktive Phase von VPO, das heißt Vanadylpyrophosphat (VPP) nur nach Aktivierung unter Reaktionsbedingungen gebildet (zum Beispiel 2% n-Butan, 20% O₂, Rest N₂ bei 400°C), sodass das Katalysatormaterial für die vorliegende Messung 60 Stunden lang im Gasstrom aktiviert wurde. Mithilfe

von Röntgen-Diffraktometrie wurde sichergestellt, dass die in der Probe enthaltene kristalline Hauptphase VPP ist.

Für die MCPT-Messungen wurden 75mg einer siebgängigen Fraktion von Partikeln des VPO-Katalysators mit 100 bis 200µm Größe bis zu einer Probenfüllhöhe von 10mm in das Quarz-Reaktorrohrchen eingefüllt. Dann wurde die Temperaturabhängigkeit der komplexen Permittivität gemessen, wozu der Katalysator mit einer Heizrate von 10 Kelvin pro Minute von Raumtemperatur auf 416°C erhitzt wurde, während die Probe mit 5 ml/min Reaktionsgasmischung (2% n-Butan, 20% O₂ und Rest N₂) umspült wurde. Gleichzeitig wurde bei verschiedenen Temperaturen nach einer isothermen Haltezeit von jeweils 10 min die Resonanzfrequenz und Güte sowie die katalytische Leistungsfähigkeit durch Analyse der ausströmenden Gase mithilfe eines multidimensionalen Online-Gaschromatographen festgestellt. Die Ergebnisse dieser katalytischen in-situ MCPT/GC-Untersuchung sind in Figur 7a (komplexe Permittivität als Funktion der Temperatur) und Figur 7b (Konzentration der Reaktanden- und Produktgase bzw. der Butanumsatz als Funktion der Temperatur) gezeigt.

Mit zunehmender Temperatur konnte sowohl ein Anstieg des reellen als auch des imaginären Teils der Permittivität beobachtet werden (Figur 7a). ϵ_1 erhöht sich nur geringfügig von einem Wert von etwa 9 bei Raumtemperatur auf 11 bei 416°C. Daher können keine signifikanten Phasenänderungen erster Ordnung im untersuchten Temperaturbereich beobachtet werden, was in Anbetracht der 60-stündigen Aktivierung und Vorbereitung der Probe unter ähnlichen Bedingungen zu erwarten war. Bei ϵ_2 konnte hingegen ein wesentlicher Anstieg von etwa 0,2 bei Raumtemperatur bis 0,77 bei 416°C festgestellt werden.

Um aus der Temperaturabhängigkeit der Daten ein Mechanismus zur Bestimmung der Leitfähigkeit abzuleiten, wurde der Logarithmus der Mikrowellenleitfähigkeit σ ($\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon_2$) als

Arrhenius-Plot gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen (Figur 8a). Aus dieser Analyse lassen sich zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen erkennen. Indem man für die elektrische Leitfähigkeit die exponentielle Abhängigkeit von dem Kehrwert der Temperatur berücksichtigt,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c}{k_B T}\right), \quad (10)$$

wobei σ_0 eine Konstante ist, E_c die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit ist und k_B die Boltzmann-Konstante ist, kann die Aktivierungsenergie E_c aus der Steigung der linearen Regression der Figur 8a berechnet werden (vgl. Herrmann J.M., *Catalysis Today*, 2006, 112, 73-77). Ein linearer Fit im Bereich zwischen 200 bis 416°C gibt ein Aktivierungsenergie E_c von 140 meV (14 kJ/mol). Dieser Wert liegt unterhalb der Gleichstrom-Aktivierungsenergien, die für Vanadiumphosphate (38,1 bis 82,1 kJ/mol, siehe Rouvet, F. et al., *op.cit.*) und Vanadylpyrophosphate (73,2 bis 138,1 kJ/mol; siehe Hermann, J.M. et al., *Journal of Catalysis* 1997, 167, 106-117) in der Literatur gemessen wurden. Da Gleichstrommessungen hauptsächlich durch die Berührung zwischen den Körnern bestimmt werden, erscheint es vernünftig, dass die von der Leitfähigkeit innerhalb der Körner bestimmte Mikrowellenaktivierungsenergie niedriger ist.

Jedoch wurde im Arrhenius-Plot fast keine Temperaturabhängigkeit im Bereich unterhalb von etwa 200°C beobachtet. Ein ähnlicher Trend wurde bereits von Herrmann et al. (*op. cit.*) beim Studium der Gleichstromleitfähigkeit von Vanadylpyrophosphat beobachtet, nämlich eine schwache Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen. Die ermittelten „Übergangstemperaturen“ zwischen den beiden Regimen reichen abhängig von der Vorbehandlung von 121 bis 348°C. Weiter wurde berichtet, dass Vanadiumphosphate, wie zum Beispiel $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches sich als Nebenphase in den

Vorläufern unseres VPO-Katalysators finden lässt, ein gemischter Protonen-Elektronen-Leiter ist und dass Protonen die dominierenden Ladungsträger bei Raumtemperatur sind. Die ionische Leitfähigkeit kann im Allgemeinen durch die Nernst-Einstein-Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma = \frac{D(ze)^2c}{k_B T}, \quad (11)$$

wobei D die Diffusionskonstante, c die Konzentration der Ionen mit Ladung z , und e die Ladung des Elektrons ist. Wenn sowohl D als auch c thermisch aktiviert sind, kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit geschrieben werden als:

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_\sigma}{kT}\right), \quad (12)$$

wobei E_σ die Aktivierungsenergie für die Ionen-(Protonen-) Leitfähigkeit ist. Die graphische Darstellung von $\ln(\sigma T)$ in Funktion von $1/T$ ergibt wieder zwei Bereiche (Figur 8b), wobei nun im unteren Temperaturbereich eine positive Aktivierungsenergie von 50meV ermittelt wurde, die durch Protonenleitung an der Oberfläche und/oder durch die elektrische Relaxation von an der Oberfläche adsorbiertem Wasser oder Hydroxylgruppen erklärt werden kann. Der Beitrag von physisorbiertem Wasser, Hydroxylgruppen und/oder Protonen zur Mikrowellenadsorption bei niedrigeren Temperaturen wird durch thermogravimetrische/massenspektroskopische Messungen gestützt. Es konnte nämlich von den Erfindern gezeigt werden, dass die untersuchte Probe ungefähr 0,5 Gewichtsprozent Wasser enthält, welches unterhalb von 200°C größtenteils desorbiert ist. Im Bereich hoher Temperatur konnte eine sehr viel höhere Aktivierungsenergie von 190meV ermittelt werden. In diesem Bereich sollte die Leitung durch Elektronen

überwiegen. Wenn die Elektronenleitung durch das Hüpfen von Elektronen beziehungsweise Löchern zwischen den Positionen unterschiedlicher Valenz der Vanadium Atome bedingt ist (hauptsächlich V^{4+} und V^{5+} in VPO), wie es durch die Theorie kleiner Polaronen beschrieben wird, sollte sich dieselbe lineare Abhängigkeit von $\ln(\sigma T)$ von $1/T$ gemäß Gleichung (12) ergeben (Mott, N.F.; Davis, E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2. Auflage, Clarendon Press, Oxford, 1979). Die genaue Zuweisung der verschiedenen möglichen Leitungsmechanismen und der Einfluss der Gasphase (hauptsächlich Sauerstoff, n-Butan, Dampf, Wasserstoff) auf die Leitfähigkeit können somit in zukünftigen Studien mithilfe des erfindungsgemäßen Systems und Verfahrens untersucht werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung, die schematisch in den Figuren 9 und 10 dargestellt ist, kann das erfindungsgemäße System auch den Mikrowellen-Hall-Effekt nutzen, um die Ladungsträgermobilitäten und -dichten in der Katalysatorprobe zu bestimmen. Hierzu umfasst das System der Erfindung einen Magnetfeldgenerator (nicht gezeigt) und einen Mikrowellenresonator 20 mit bimodaler Kavität, wobei die an dessen Enden über Iris-Aperturen angeschlossenen Wellenleiter 21A, 21B unter 90° zueinander angeordnet sind. Der Resonator kann dabei sowohl rechtwinklig (Figur 9) wie auch zylindrisch (Figur 10a, Bezugsziffer 20') ausgestaltet sein. Die hier benutzten Resonatoren wurden bereits von Na, B.K. et al., *Meas. Sci. Technol.* **1991**, 2, 770-779 beschrieben. Der Reaktor 3 ist in der Resonator-kavität unter einem Winkel von 45° zu beiden Wellenleitern angeordnet und ist ansonsten wie in den zuvor beschriebenen Ausführungsformen aufgebaut. Die Aufnahmestelle mit der Probe P ist dabei am Kreuzungspunkt der Achsen der beiden rechtwinklig zueinander liegenden Wellenleiteranschlüsse 21a, 21b positioniert. Das vom Generator erzeugte Magnetfeld B (DC-Magnetfeld, Gleichfeld) ist dabei senkrecht zur Ebene des Resonators (d.h. der Ebene, die durch die beiden Wellenleiteranschlüsse und die Probe

gebildet wird). Die Impedanz der bimodalen Kavität 20 kann mithilfe von Irisschrauben 22a, 22b, welche die Irisaperturen 21a, 21b selektiv vergrößern/verkleinern, an die Wellenleiter 21A, 21B angepasst werden. Die Resonatorkavität umfasst außerdem Tuning-Schrauben aus Messing, die wie in Figur 9 gezeigt angeordnet sind. Mithilfe der Schrauben 23a und 23b kann die Mode eingestellt werden, mit der die Kavität angeregt wird, während die Resonanzfrequenz jeder Mode mithilfe der Tuning-Schrauben 24a und 24b eingestellt und abgeglichen wird.

Die bimodale Kavität ist mit senkrecht zueinander stehenden primären und sekundären Moden konzipiert. Das bedeutet, dass bei abgeschaltetem Magnetfeld ($B=0$) keine Mikrowellenleistung durch den Resonator 3 fließen sollte. In anderen Worten wird im Idealfall sämtliche Mikrowellenleistung der primären Mode reflektiert und am Anschluss 21a erfasst, während die transmittierte Mikrowellenleistung der sekundären Mode verschwindet (Anschluss 21b). Jedoch wird aufgrund der nicht-idealen Kavität (geometrische Abweichungen, Unreinheiten im Wandmaterial und Iris-bedingte Aberrationen) dennoch eine geringe transmittierte Mikrowellenleistung in der sekundären Mode gemessen, die in der Größenordnung vergleichbar mit dem gesuchten Hall-Signal ist. Aus diesem Grund wird in das Messsystem zusätzlich ein Löschkanal zwischen die beiden Wellenleiter-Anschlüsse geschaltet, der bei $B=0$ mithilfe eines Phasenschiebers die von der sekundären Mode transmittierte Leistung auf nahe Null herabregelt (Kopplung der primären und sekundären Mode gleicher Amplitude, aber mit um 180° zueinander verschobener Phase).

Das Einschalten des magnetischen Gleichfelds B führt nun zu leicht erfassbaren Änderungen der Mikrowellenleistung der sekundären Mode am Anschluss 21b, bedingt durch die Modenkopplung aufgrund des senkrecht zum elektrischen Mikrowellenfeld stehenden DC-Magnetfelds. Wie in Figur 10 gezeigt ist, induziert das stationäre Magnetfeld B aufgrund

der Lorentz-Kraft eine Hallspannung im Probenmaterial P , welche entsprechend dem oszillierenden elektrischen Feld E_x („Driving mode“) der anregenden Mikrowellen ihr Vorzeichen wechselt und so die sogenannte MHE-Mode E_H („Microwave Hall Effect mode“) erzeugt, die senkrecht zur Anregungsmode E_x steht. Die Überlagerung der beiden Moden bewirkt eine ellipsoidale Bewegung der jeweiligen Ladungsträger, die in Figur 10 eingezeichnet ist. Die Hall-Mobilität der Ladungsträger kann nun aus der in die primäre Mode eingespeisten Mikrowellenleistung P_1 und der in der sekundären Mode gemessenen (transmittierten) Mikrowellenleistung P_H wie folgt bestimmt werden (Chen, L.F. et al., *Microwave Electronics* 2004, John Wiley & Sons):

$$\mu = K_{NA} \cdot \frac{10^8}{B} \cdot \frac{Q_0}{Q_0 - Q_L} \cdot \left(\frac{P_H}{P_1} \right)^{1/2}$$

wobei Q_0 und Q_L die Gütefaktoren des leeren und mit Probe beladenen Resonators sind und B das magnetische Gleichfeld ist.

Somit stellt die vorliegende Erfindung basierend auf der Microwave Cavity Perturbation Technique (MCPT) sowohl eine kontaktlose Messmethode zur Bestimmung der Leitfähigkeit wie auch der Ladungsträgermobilität und -dichte zur Verfügung, welche auf die Untersuchung von Pulverkatalysatoren unter absolut realistischen Arbeitsbedingungen kalibriert werden kann. Die MCPT beruht auf den adiabatischen Änderungen der Eigenschaften (Resonanzfrequenz, Güte) eines Mikrowellenresonators (Kavität) bei Einführen der untersuchten Probe, was eine direkte Berechnung der komplexen Permittivität und der Mikrowellenleitfähigkeit der Probe ermöglicht. Das erfindungsgemäße System umfasst einen Resonator für Mikrowellen, der bevorzugt im X-Band und mit TM_{nm0} -Moden ($n, m > 0$) arbeitet, innerhalb dessen ein Reaktor mit einer Aufnahmestelle für die heterogene Katalysatorprobe angeordnet ist. Der Resonator ist dabei mit einer

Mikrowellenquelle verbunden und der Reaktor ist an einem Ende mit einer Quelle für Reaktionsgase verbindbar und am anderen Ende an eine Gasanalysevorrichtung anschließbar. Die Vorrichtung wurde mit verschiedenen Einkristallen und Pulvern bekannter komplexer Permittivitäten kalibriert und das Verfahren erfolgreich zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der komplexen Permittivität und der elektrischen Leitfähigkeit eines Nb^{5+} -dotierten Vanadylpyrophosphat Katalysators zur selektiven Oxidation von n-Butan zu Maleinsäure-Anhydrid in einer Reaktionsgasmischung eingesetzt. Als Ergebnisse konnten zwei Leitfähigkeitsregime mit einem Temperaturgrenzwert von 200°C zwischen den beiden Regimen ermittelt werden, wobei in einem Bereich keine oder eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Temperaturen und eine Arrhenius-Abhängigkeit bei hohen Temperaturen festgestellt werden konnte.

Ansprüche

1. System zur Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen, welches einen Resonator (2, 2', 20, 20') für Mikrowellen umfasst, innerhalb dessen ein Reaktor (3) mit einer Aufnahmestelle (4) für eine heterogene Katalysatorprobe (P) angeordnet ist, wobei der Resonator mit einer Mikrowellenquelle (10) verbunden ist und der Reaktor an einem Ende mit einer Quelle für Reaktionsgase verbindbar und am anderen Ende an eine Gasanalysevorrichtung (GC) anschließbar ist.
2. System nach Anspruch 1, wobei der Resonator (2') ein zylindrischer X-Band TM_{nm0} -Resonator ist ($n=0,1, 2, \dots$; $m=1, 2, \dots$), und die Probenaufnahme­stelle (4) des Reaktors (3) entlang der Mittelachse der Resonatorkavität angeordnet ist, wobei bevorzugt $n=m=1$ ist, so dass sich die Probenaufnahme­stelle (4) zwischen den lokalen Maxima des E-Felds befindet.
3. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei das System weiter eine evakuierbare doppelwandige Ummantelung (5) umfasst, welche um den Reaktor (3) herum angeordnet ist und mit einer Vakuumquelle verbindbar ist, sowie eine Heizvorrichtung (8) umfasst, welche mit dem Reaktor verbunden ist und Heizgas (N_2) in ihn einleitet.
4. System nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei der Resonator eine Kühlvorrichtung (7) aufweist, welche die Wände der Resonatorkavität (2, 2', 20, 20') kühlt und im Wesentlichen auf Raumtemperatur hält.
5. System nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das System weiter eine Quelle für Reaktionsgase sowie eine Gasanalysevorrichtung (GC) aufweist, welche jeweils an dem einem bzw. dem anderen Ende des Reaktors (3) angeschlossen sind, wobei die Gasanalysevorrichtung insbesondere ein

Gaschromatograph (GC) zur Bestimmung der Reaktanden- und Produktgase ist.

6. System nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das System ferner einen Magnetfeldgenerator umfasst, der im Resonator (20, 20') ein Magnetfeld (B) erzeugt, wobei der Resonator eine bimodale Kavität besitzt, bei welcher ein- und ausgehende Mikrowellenleiter (21A, 21B) unter einem Winkel von 90° zueinander an den Resonator angeschlossen sind und die Probe im Reaktor (3) in der Kavität derart angeordnet ist, dass sie von beiden Moden angeregt werden kann.

7. Verfahren zur Leitfähigkeitsmessung von heterogenen Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen, wobei
eine Katalysatorprobe in einen Reaktor gelegt und dieser in einen Mikrowellenresonator eingebracht wird,
die Katalysatorprobe auf Reaktionstemperatur erhitzt wird,
die Katalysatorprobe mit Mikrowellen angeregt wird, und
das Resonanzspektrum der Katalysatorprobe erfasst wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Mode der Mikrowellenstrahlung eine TM_{nm0} -Mode ist ($n=0,1, 2, \dots$; $m=1, 2, \dots$), und die Katalysatorprobe des Reaktors entlang der Mittelachse der Resonator Kavität angeordnet ist, wobei bevorzugt $n=m=1$ ist, so dass sich die Katalysatorprobe zwischen den lokalen Maxima des E-Felds befindet.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Katalysatorprobe bei Erreichen der Reaktionstemperatur im Reaktor mit Reaktionsgasen umströmt und die Reaktanden- und Produktgase aus dem Reaktor geführt und analysiert werden.

10. Verfahren nach Anspruch 7, 8 oder 9, wobei die Katalysatorprobe durch geeignete Wahl der Mikrowellenleistung, durch Erhitzen der Reaktionsgase oder

durch Heizgas aus einer Heizvorrichtung auf Reaktionstemperatur erhitzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei vor Einbringen der Katalysatorprobe der Reaktor leer in den Mikrowellenresonator eingebracht, auf Reaktionstemperatur erhitzt, mit Mikrowellen angeregt und das erfasste Resonanzsignal des leeren Reaktors vom Resonanzspektrum der Katalysatorprobe abgezogen wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, wobei das Resonanzsignal der Katalysatorprobe durch geeignete Phaseneinstellung des anregenden Mikrowellenfelds maximiert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei senkrecht zum elektrischen Mikrowellenfeld ein magnetisches Gleichfeld angelegt wird und die Resonanzspektren der Katalysatorprobe unter 90° zur Anregungsrichtung des Mikrowellenfelds erfasst werden.

1/9

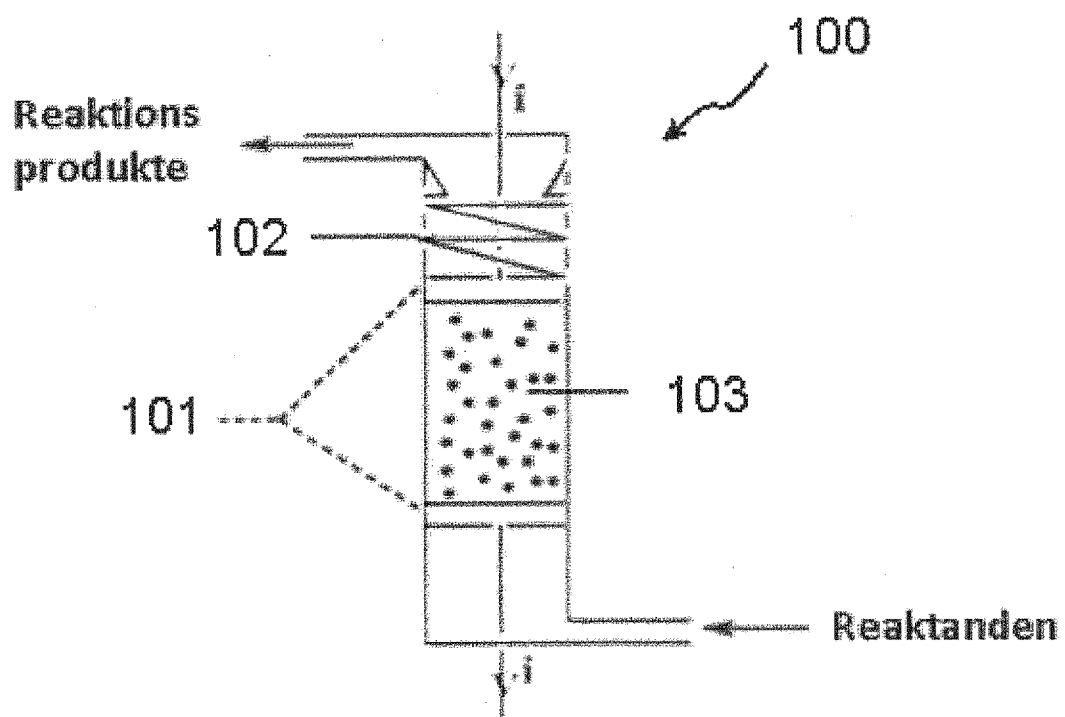


Fig. 1

2/9

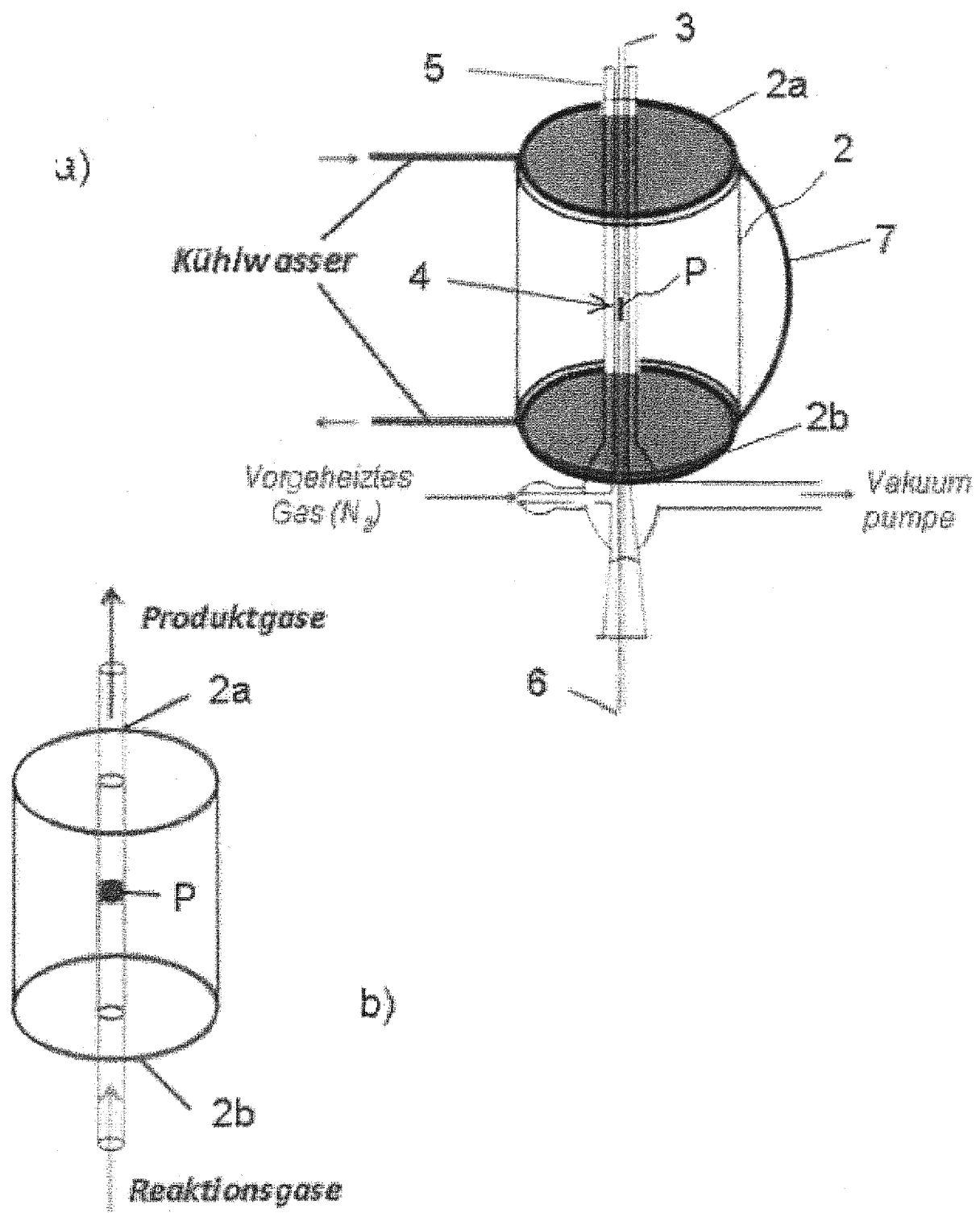


Fig. 2

3/9

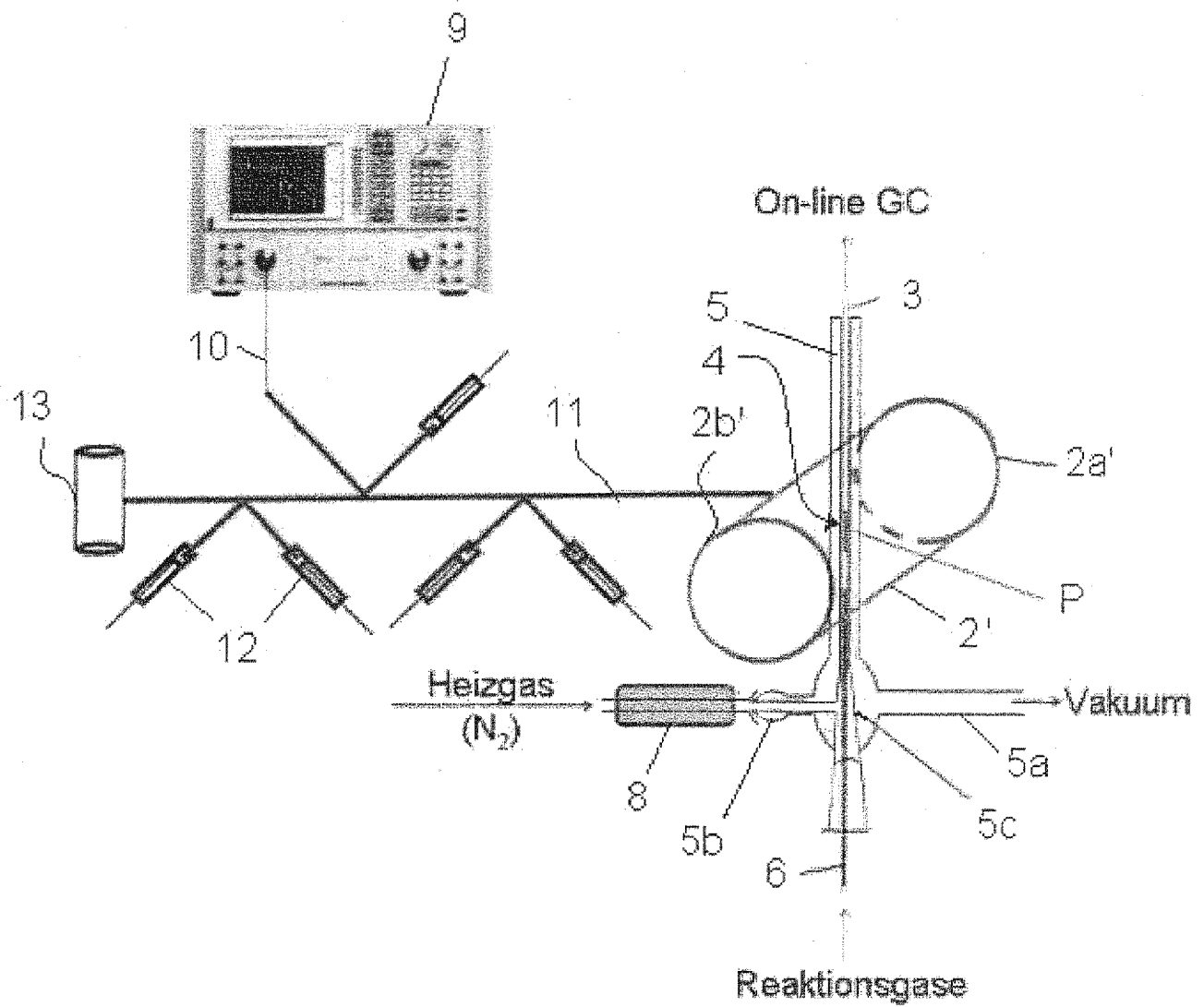


Fig. 3

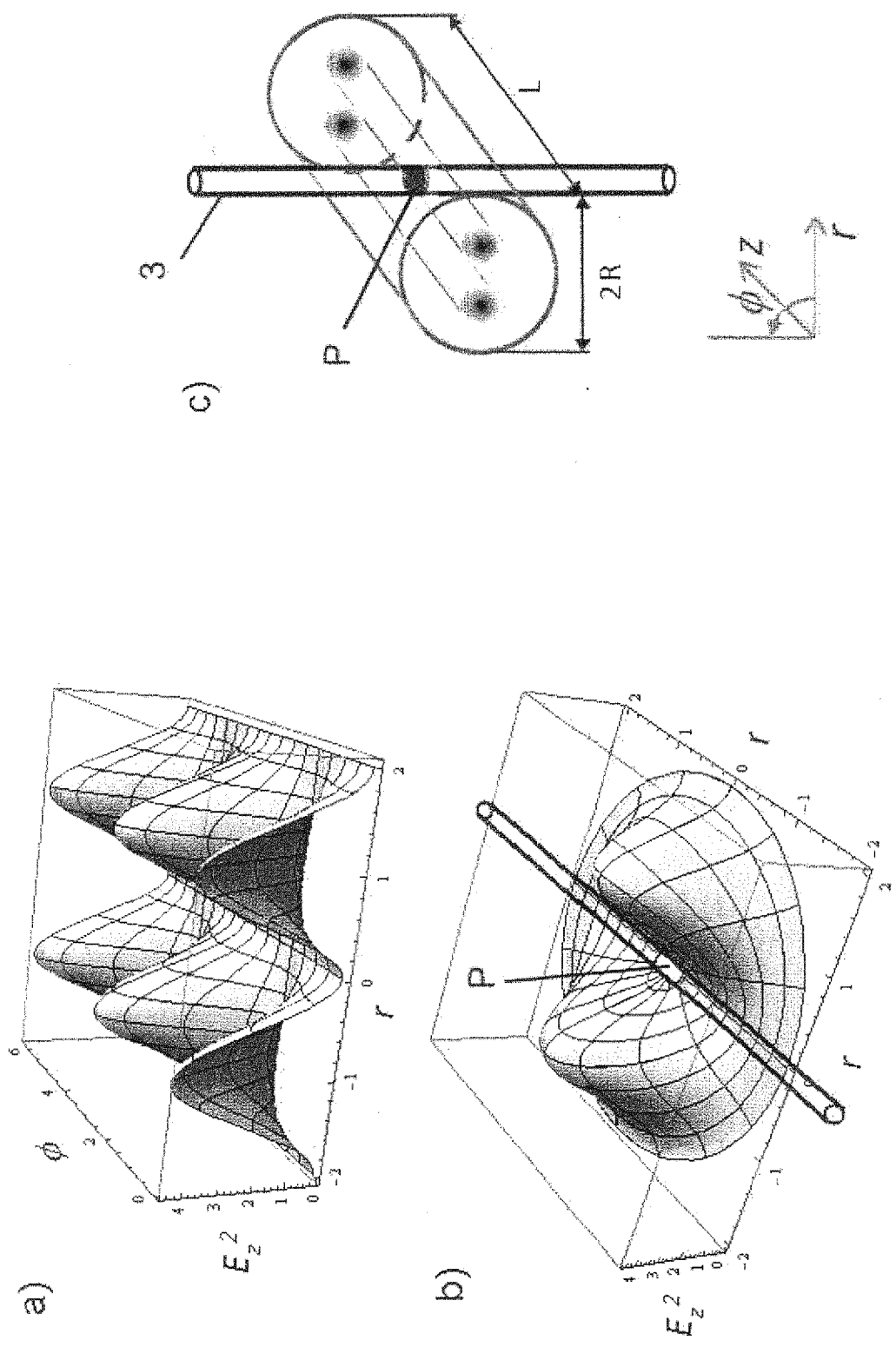
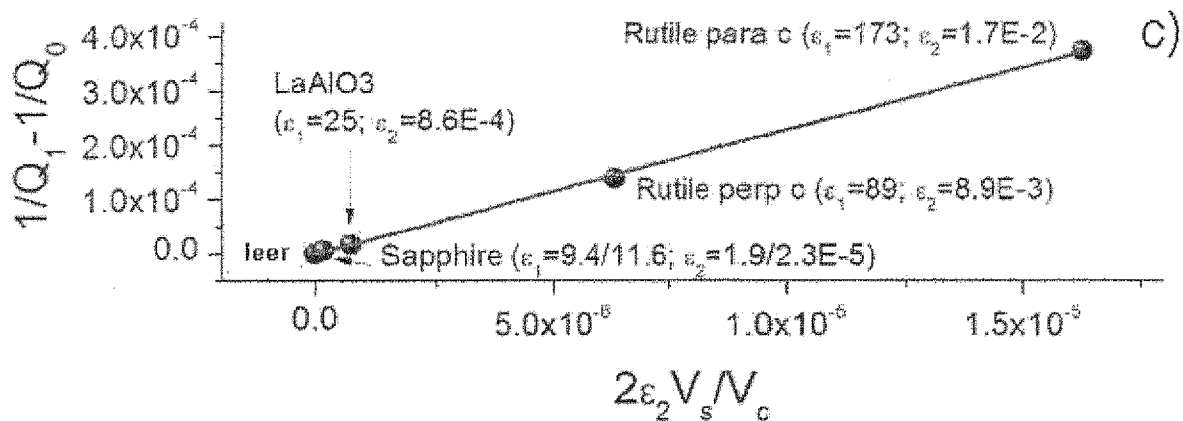
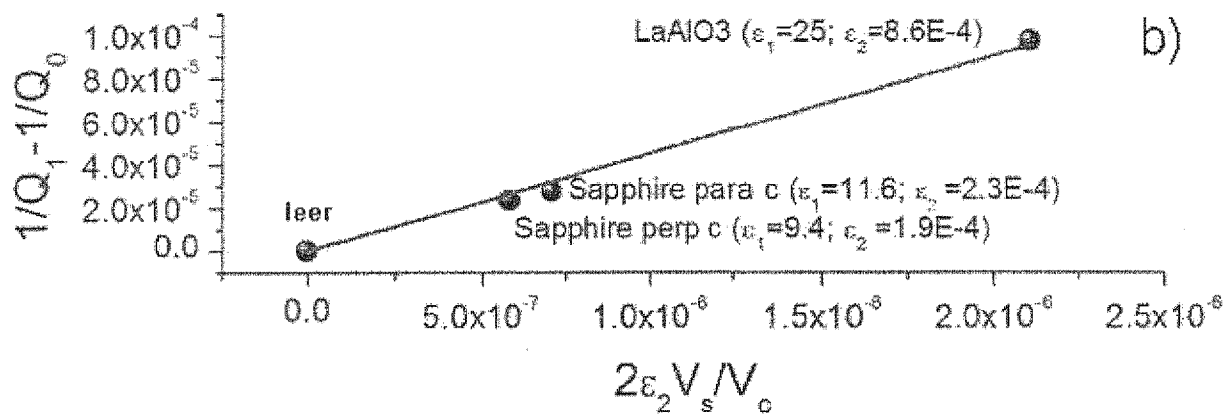
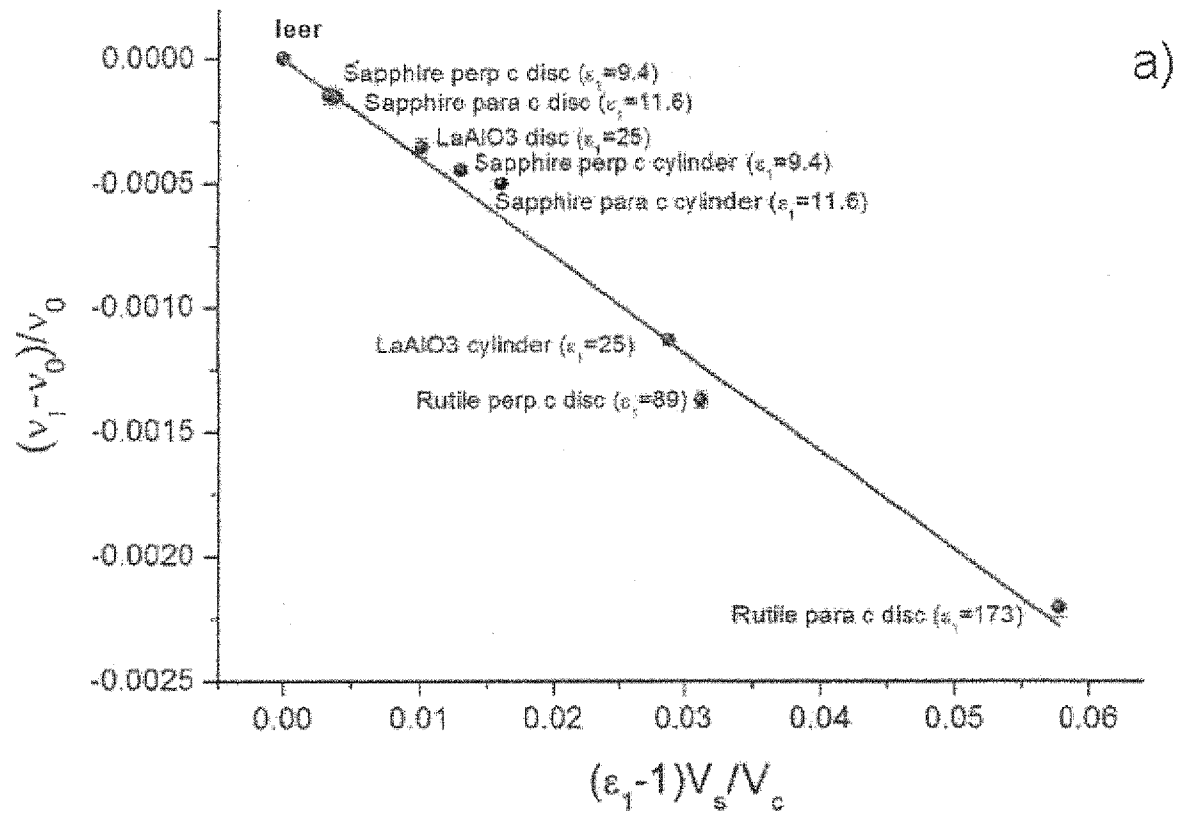


Fig. 4

5/9



Figur 5

6/9

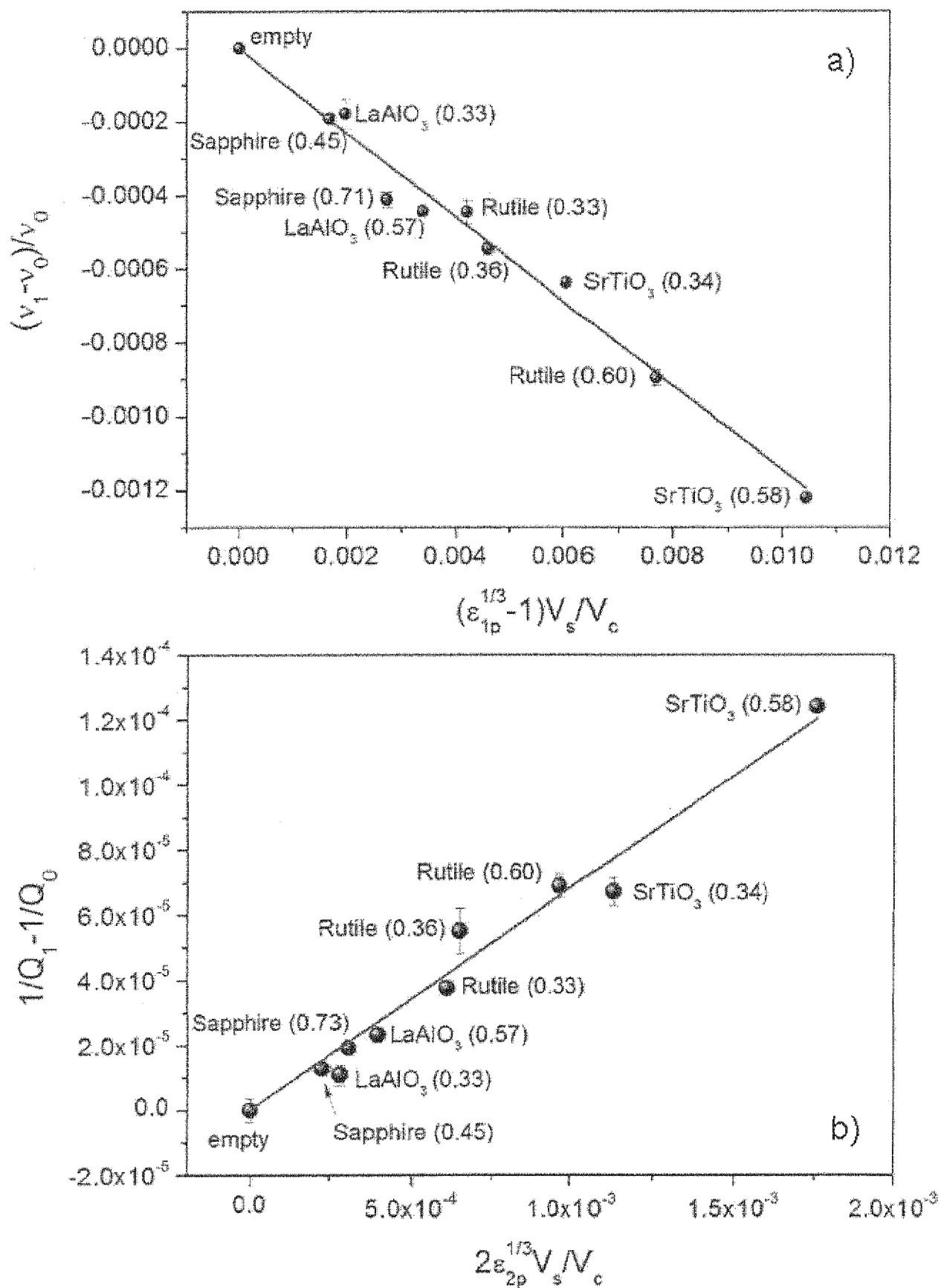


Fig. 6

7/9

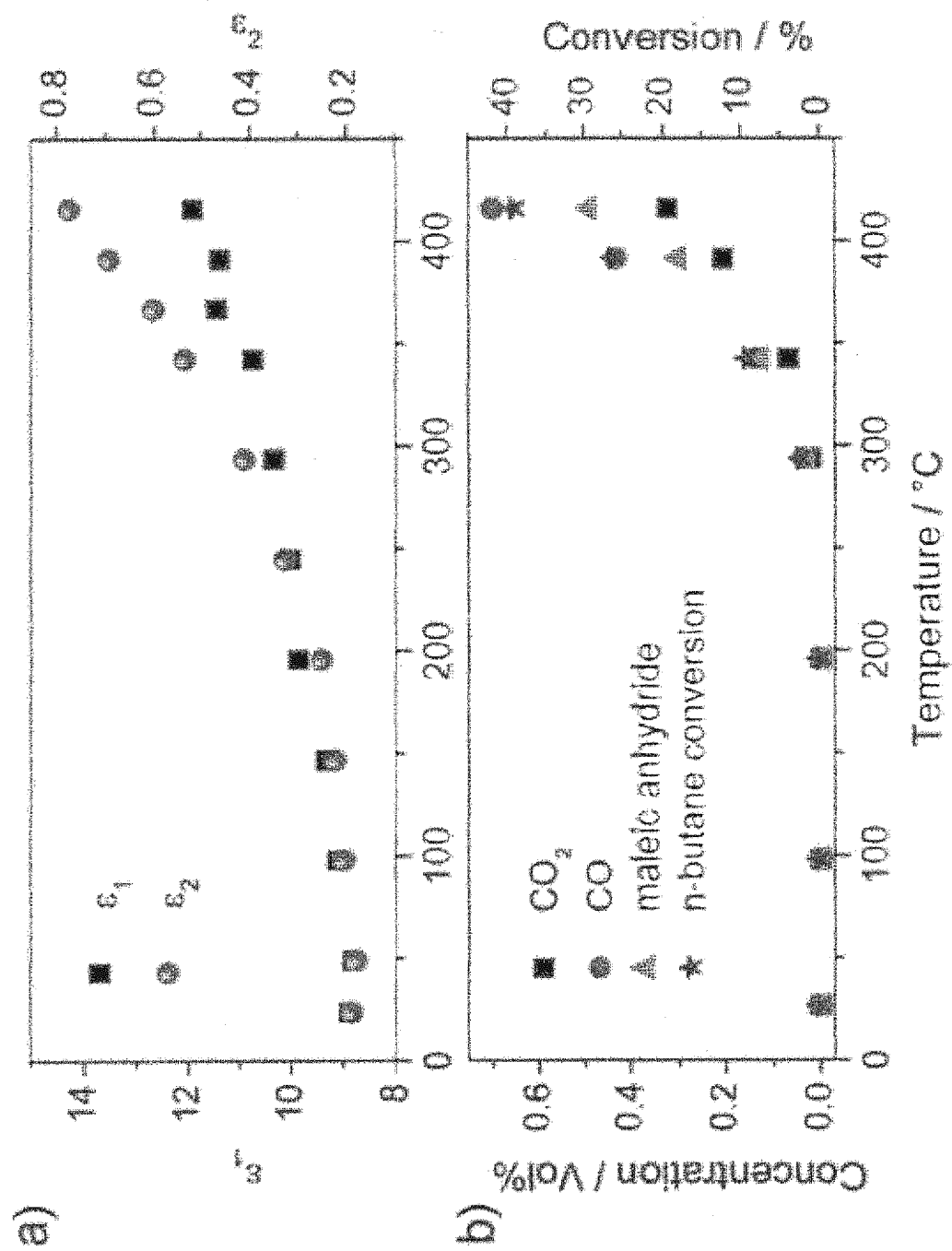


Fig. 7

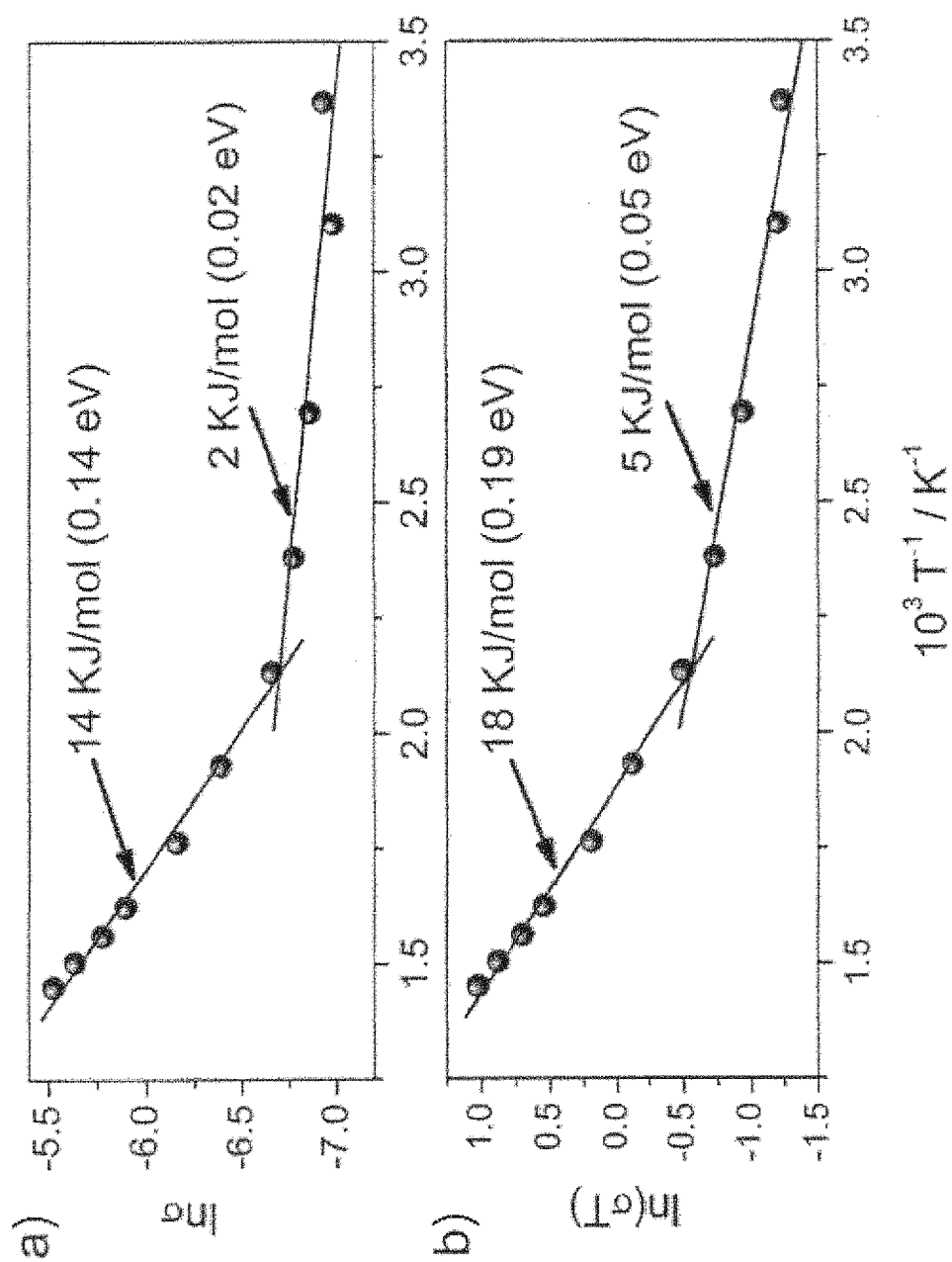


Fig. 8

9/9

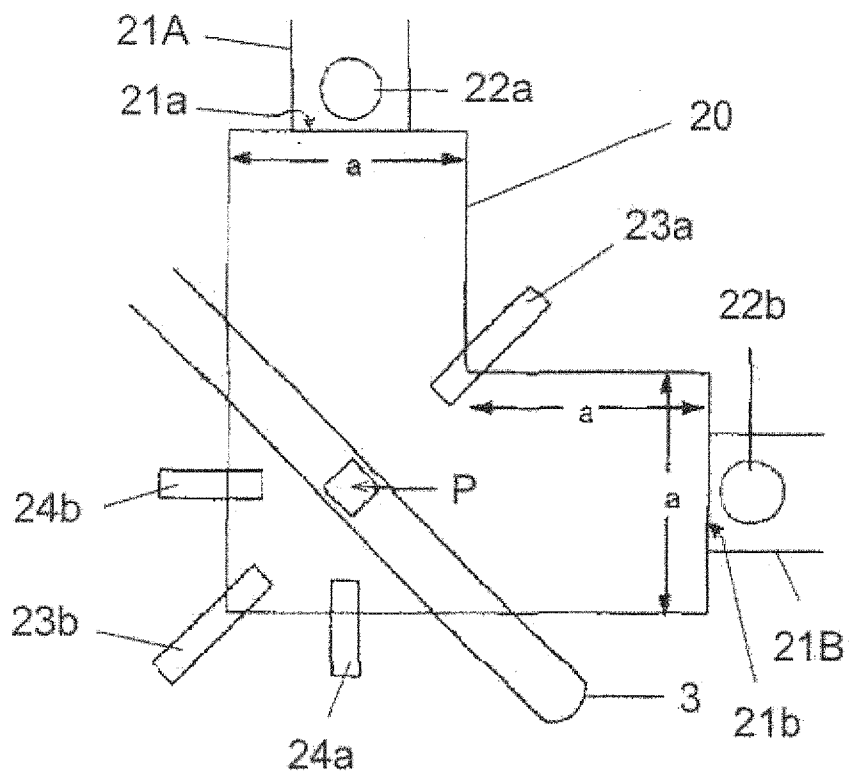


Fig. 9

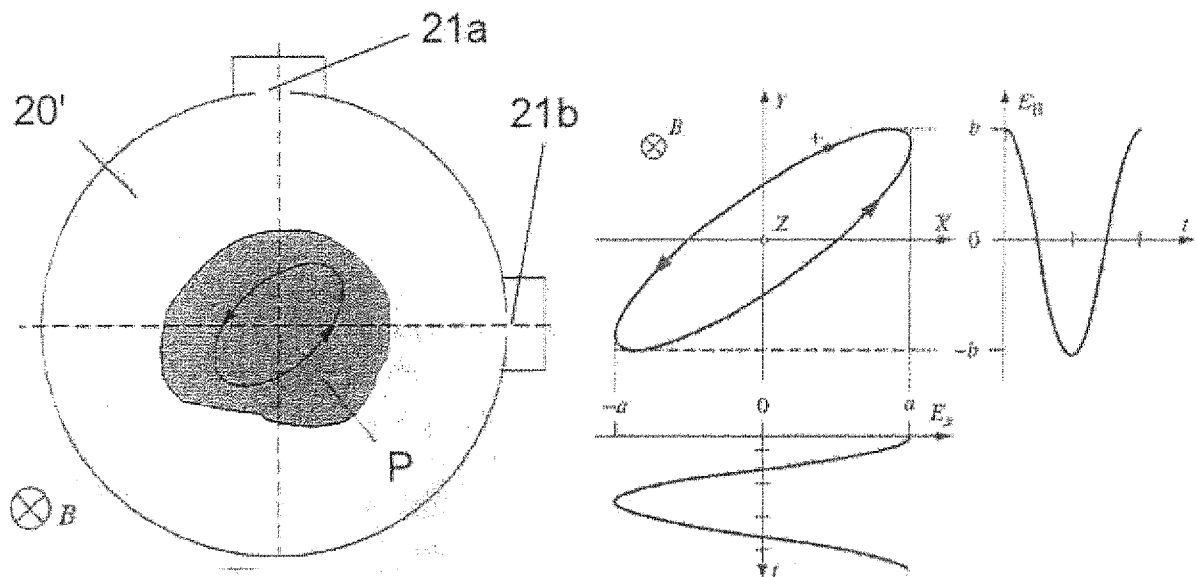


Fig. 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059590A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N22/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. Eichelbaum: "Permittivity and Conductivity Measurements", 12 November 2010 (2010-11-12), XP55032559, Retrieved from the Internet: URL: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2010_2011/maik_eichelbaum_permittivity_and_conductivity_measurements_101112.pdf [retrieved on 2012-07-12] page 61 - page 68 ----- -/-	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2012

Date of mailing of the international search report

23/07/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baranski, Jörg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059590

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M BREYSSE: "Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide I. Correlations between catalytic activity and electrical conductivity", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 27, no. 2, 1 November 1972 (1972-11-01), pages 275-280, XP55032602, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/0021-9517(72)90268-0 page 276, right-hand column, paragraph 2 figure 1	1-13
A	----- CALDARARU M ET AL: "Electrical conductivity of a MoVTenbO catalyst in propene oxidation measured in operando conditions", CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, vol. 155, no. 3-4, 15 October 2010 (2010-10-15), pages 311-318, XP027298732, ISSN: 0920-5861 [retrieved on 2010-03-01] paragraph [2.3.]	1-13
Y	----- P. A. ANDERSON ET AL: "Structure and Electronic Properties of Potassium-Loaded Zeolite L", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, vol. 101, no. 48, 1 November 1997 (1997-11-01), pages 9892-9900, XP55032615, ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/jp971737m page 9893, left-hand column, paragraph 5 - right-hand column, line 1 figure 1	1-13
A	----- CHAN -CHIUNG LIU ET AL: "Microwave absorption measurements of the electrical conductivity of small particles", CATALYSIS LETTERS, vol. 26, no. 1-2, 1 January 1994 (1994-01-01), pages 9-24, XP55032721, ISSN: 1011-372X, DOI: 10.1007/BF00824028 figures 2,3 page 22, paragraph 2 - page 23, paragraph 1 ----- -/--	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059590

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GEORGES ROUSSY ET AL: "Microwave broadband permittivity measurement with a multimode helical resonator for studying catalysts; Microwave broadband permittivity measurements", MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, vol. 12, no. 4, 1 April 2001 (2001-04-01), pages 542-547, XP020063166, ISSN: 0957-0233, DOI: 10.1088/0957-0233/12/4/321 paragraph [004.] -----	1-13

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. G01N22/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01N

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. Eichelbaum: "Permittivity and Conductivity Measurements", 12. November 2010 (2010-11-12), XP55032559, Gefunden im Internet: URL: http://www.fhi-berlin.mpg.de/acnew/departement/pages/teaching/pages/teaching_wintersemester_2010_2011/maik_eichelbaum_permittivity_and_conductivity_measurements_101112.pdf [gefunden am 2012-07-12] Seite 61 - Seite 68 ----- -/-	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baranski, Jörg

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	M BREYSSE: "Catalysis of carbon monoxide oxidation by cerium dioxide I. Correlations between catalytic activity and electrical conductivity", JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 27, Nr. 2, 1. November 1972 (1972-11-01), Seiten 275-280, XP55032602, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/0021-9517(72)90268-0 Seite 276, rechte Spalte, Absatz 2 Abbildung 1 -----	1-13
A	CALDARARU M ET AL: "Electrical conductivity of a MoVTenbO catalyst in propene oxidation measured in operando conditions", CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, Bd. 155, Nr. 3-4, 15. Oktober 2010 (2010-10-15), Seiten 311-318, XP027298732, ISSN: 0920-5861 [gefunden am 2010-03-01] Absatz [2.3.] -----	1-13
Y	P. A. ANDERSON ET AL: "Structure and Electronic Properties of Potassium-Loaded Zeolite L", THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, Bd. 101, Nr. 48, 1. November 1997 (1997-11-01), Seiten 9892-9900, XP55032615, ISSN: 1520-6106, DOI: 10.1021/jp971737m Seite 9893, linke Spalte, Absatz 5 - rechte Spalte, Zeile 1 Abbildung 1 -----	1-13
A	CHAN -CHIUNG LIU ET AL: "Microwave absorption measurements of the electrical conductivity of small particles", CATALYSIS LETTERS, Bd. 26, Nr. 1-2, 1. Januar 1994 (1994-01-01), Seiten 9-24, XP55032721, ISSN: 1011-372X, DOI: 10.1007/BF00824028 Abbildungen 2,3 Seite 22, Absatz 2 - Seite 23, Absatz 1 ----- -/--	1-13

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GEORGES ROUSSY ET AL: "Microwave broadband permittivity measurement with a multimode helical resonator for studying catalysts; Microwave broadband permittivity measurements", MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY, IOP, BRISTOL, GB, Bd. 12, Nr. 4, 1. April 2001 (2001-04-01), Seiten 542-547, XP020063166, ISSN: 0957-0233, DOI: 10.1088/0957-0233/12/4/321 Absatz [004.] -----	1-13