

(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  
30. Oktober 2014 (30.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/173889 A1**

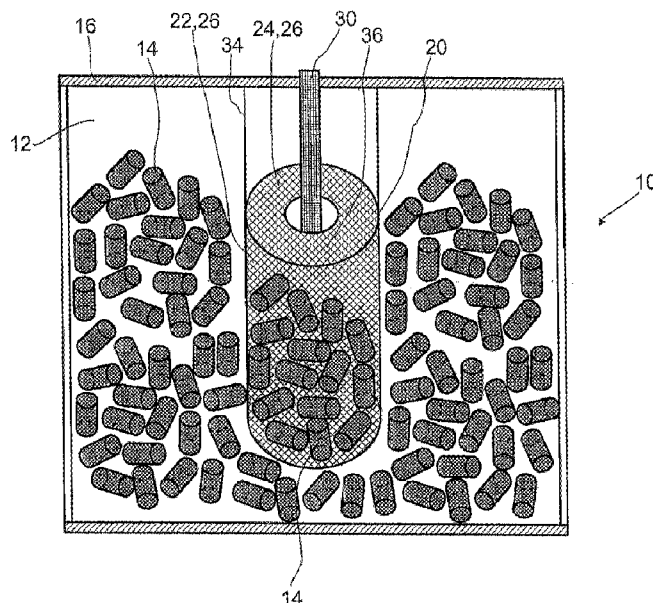
- (51) Internationale Patentklassifikation:  
G01N 22/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058127
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
22. April 2014 (22.04.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
13164853.7 23. April 2013 (23.04.2013) EP  
13173399.0 24. Juni 2013 (24.06.2013) EP
- (71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder: WAGLÖHNER, Steffen; Schumannstr. 9, 76669 Bad Schönborn (DE). HENNIG, Ingolf; Bahnhofstr. 2b, 68809 Neulußheim (DE).
- (74) Anwalt: RIPPEL, Hans Christoph; Isenbruck Bösl Hörschler LLP Patentanwälte, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MEASURING DEPOSITS IN THE INTERIOR OF AN APPARATUS BY USING MICROWAVE RADIATION

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM MESSEN VON ABLAGERUNGEN IM INNEREN EINES APPARATS UNTER VERWENDUNG VON MIKROWELLENSTRAHLUNG

FIG.1



(57) Abstract: The invention relates to a method for measuring deposits in the interior (12) of an apparatus (10) by using microwave radiation, comprising the following steps: a) arranging at least one microwave resonator (20) in the interior (12) of the apparatus (10), wherein the interior (36) of the microwave resonator (20) is connected to the interior (12) of the apparatus (10) in such a way that mass transfer can occur, or designing the interior of the apparatus (10) as at least one microwave resonator (20), b) introducing microwave radiation into the at least one microwave resonator (20), and c) determining a resonance frequency and/or a quality of a resonance of the at least one microwave resonator (20), wherein steps b) and c) are repeated and the amount and/or the type of the deposits in the interior (12) of the apparatus (10) is inferred from a change in the resonance frequency and/or the quality of a resonance of the at least one microwave resonator (20). The invention further relates to a device for performing the method.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Messen von Ablagerungen im Inneren (12) eines Apparats (10) unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung, umfassend die Schritte a) Anordnen mindestens eines Mikrowellenresonators (20) im Inneren (12) des Apparats (10), wobei das Innere (36) des Mikrowellenresonators (20) mit dem Inneren (12) des Apparats (10) so verbunden ist, dass ein Stoffaustausch erfolgen kann, oder Ausbilden des Inneren des Apparats (10) als mindestens ein Mikrowellenresonator (20), b) Einbringen von Mikrowellenstrahlung in den mindestens einen Mikrowellenresonator (20) und c) Ermitteln einer Resonanzfrequenz und/oder einer Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators (20), wobei die Schritte b) und c) wiederholt werden und aus einer Veränderung der Resonanzfrequenz und/oder der Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators (20) auf Menge und/oder Art der Ablagerungen im Inneren (12) des Apparats (10) geschlossen wird. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Verfahren und Vorrichtung zum Messen von Ablagerungen im Inneren eines Apparats unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Messen von Ablagerungen im Inneren eines Apparats unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung. Des Weiteren betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

10 Bei der Durchführung vieler chemischer Verfahren und Prozesse entstehen in den dabei verwendeten Apparaten, wie beispielsweise Behälter, Kolonnen, Wärmetauscher oder Reaktoren, unerwünschte Ablagerungen. Beinhaltet der Apparat einen Katalysator ist dieser häufig besonders von den unerwünschten Ablagerungen betroffen. Die Ablagerungen beeinträchtigen das  
15 durchgeführte Verfahren bzw. den Prozess und können je nach Zusammensetzung und Situation gar ein Sicherheitsproblem darstellen. Daher ist es erforderlich diese Ablagerungen zu entfernen, wenn eine bestimmte Menge überschritten ist. Dazu müssen die verwendeten Apparate stillgelegt werden. Um unnötige Unterbrechungen zu vermeiden und die Wartungsintervalle optimal festzulegen ist es wünschenswert, die Menge und gegebenenfalls die Art der Ablagerungen zu ermitteln.  
20

Bei durchströmten Apparaten kann für eine Abschätzung der Menge an Ablagerungen der Druckverlust entlang des Prozessvolumens gemessen werden. Die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch ungenau und erlauben auch keinen Rückschluss dahingehend, wo sich die Ablagerungen innerhalb des Apparats befinden.  
25

Ein Beispiel für ein Verfahren, bei dem Ablagerungen in den verwendeten Apparaten auftreten, sind katalytische Reaktionen von Kohlenwasserstoffen bei denen Verkokungen auf dem Katalysator entstehen. Durch die Verkokungen wird die Funktionsweise des Katalysators beeinträchtigt, so dass diese bei Erreichen einer bestimmten Menge entfernt werden müssen.  
30

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 10 358 495 A1 ist ein Verfahren zur Erkennung des Zustands eines Katalysators bekannt, bei dem der Innenraum des Katalysatorgehäuses als Hohlraumresonator ausgebildet ist. In diesen Hohlraumresonator werden Mikrowellen eingestrahlt und wieder detektiert. Aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz und/oder der Güte des Resonators wird die Beladung des Speichermaterials des Katalysators mit NO<sub>x</sub> abgeschätzt.  
35

Aus der Veröffentlichung „Sensing the soot load in automotive diesel particulate filters by microwave methods“ von Gerhard Fischerauer et al., Meas. Sci. Technol. 21 (2010), 035108 ist bekannt, dass die Beladung eines Dieselrußpartikelfilters mit Rußablagerungen unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung messbar ist. Der Partikelfilter ist dabei in einem Teil eines Auspuffrohrs mit vergrößertem Durchmesser untergebracht. Das Rohr besteht aus einem elektrisch  
40

leitfähigen Material und kann als Wellenleiter für Mikrowellen dienen, in den Mikrowellen eingestrahlt werden. Die Frequenz der Mikrowellen ist dabei so gewählt, dass diese unterhalb der Grenzfrequenz der anderen Teile des Auspuffrohrs mit kleinerem Durchmesser liegt und somit keine Weiterübertragung der Mikrowellen erfolgt. Der Bereich mit vergrößertem Durchmesser stellt somit einen Mikrowellenresonator dar, dessen Parameter, wie Resonanzen und Dämpfung, ermittelt werden. Mit zunehmender Beladung des Dieselrußpartikelfilters ändern sich die überwachten Parameter, so dass die Beladung mit Rußpartikeln abgeschätzt werden kann.

Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Messung von Ablagerungen unter Verwendung von Mikrowellen ist zum einen, dass ähnlich wie bei dem Messen des Druckverlusts an einem durchströmten Apparat nur eine gemittelte Information über das gesamte Volumen erhalten wird. Eine orts aufgelöste Messung der Ablagerungen im Inneren eines Apparats ist auf diese Weise nicht möglich.

Zum anderen sind die bekannten Mikrowellenverfahren darauf angewiesen, dass die verwendete Mikrowellenstrahlung an die Geometrie des untersuchten Behälters angepasst ist. Die kleinste, kritische Frequenz (cut-off frequency)  $f_k$  eines zylindrischen Resonators im Vakuum mit dem Durchmesser  $D$  und offenen Enden an beiden Seiten kann durch die Formel

$$f_k = c / (1,71 \cdot D)$$

berechnet werden, wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Bei einem zylindrischen Gehäuse mit einem Durchmesser von ca. 8 cm als Resonator liegt  $f_k$  bei ca. 2,2 GHz und damit im Mikrowellenbereich, der üblicherweise von etwa 1 GHz bis 300 GHz reicht. Bei vielen chemischen Prozessen und Verfahren werden jedoch erheblich größere Apparate eingesetzt, so dass bei Anwendung des bekannten Verfahrens der verwendete Resonator größere Abmessungen erreichen würde. Bei einem Resonator von einem Meter Durchmesser beträgt die kritische Frequenz ca. 175 MHz und liegt damit außerhalb des angestrebten Frequenzbereichs. Zudem sind die in großtechnischen Prozessen verwendeten Apparate nochmals erheblich größer, wodurch die Resonanzfrequenzen zu noch niedrigeren Frequenzen verschoben werden. Um die Ablagerungen mit einer genügend hohen Auflösung zu detektieren, darf die Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Wellen nicht beliebig niedrig gewählt werden. Sind die Abmessungen des zu untersuchenden Apparats klein genug, kann das beschriebene Verfahren leicht für Messungen innerhalb dieses Apparats verwendet werden. Eine direkte Anwendung der bekannten Mikrowellenmessverfahren auf Apparate beliebiger Größe ist demnach jedoch nicht möglich.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem eine einfache Bestimmung von Ablagerungen im Inneren eines Apparats ermöglicht wird. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist das Bereitstellen eines Messverfahrens, mit dem Ablagerungen im Inneren eines Apparats ohne eine Unterbrechung des darin durchgeführten Prozesses orts aufgelöst und in Echtzeit ermöglicht werden.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Messen von Ablagerungen im Inneren eines Apparats unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung, umfassend die Schritte

- 5 a) Anordnen mindestens eines Mikrowellenresonators im Inneren des Apparats, wobei das Innere des Mikrowellenresonators mit dem Inneren des Apparats so verbunden ist, dass ein Stoffaustausch erfolgen kann, oder Ausbilden des Inneren des Apparats als mindestens ein Mikrowellenresonator,
- b) Einbringen von Mikrowellenstrahlung in den mindestens einen Mikrowellenresonator und
- 10 c) Ermitteln einer Resonanzfrequenz und/oder einer Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators,

wobei die Schritte b) und c) wiederholt werden und aus einer Veränderung der Resonanzfrequenz und/oder der Güte der Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators auf Menge und/oder Art der Ablagerungen im Inneren des Apparats geschlossen wird.

15

Im ersten Verfahrensschritt a) werden ein oder mehrere Mikrowellenresonatoren in den Apparat eingebracht, dessen Innenraum auf Ablagerungen untersucht werden soll, falls das Innere des Apparats als Mikrowellenresonator nicht verwendet werden kann. Falls das Innere des Apparats aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit der Wandung und geeigneter Abmessungen selbst als Mikrowellenresonator geeignet ist, kann das Innere des Apparats durch das Anordnen von mindestens einer Antenne zu einem Mikrowellenresonator ausgebildet werden. Geeignet sind beispielsweise röhrenförmige Apparate oder röhrenförmige Teile eines Apparats, deren Durchmesser zwischen etwa 1 cm und 20 cm liegt. Dieser Schritt muss nur einmal als Vorbereitung durchlaufen werden und kann beispielsweise dann ausgeführt werden, wenn der Apparat ohnehin für eine Reinigung oder Wartung außer Betrieb ist. Der mindestens eine Mikrowellenresonator umfasst mindestens eine Antenne, über die Mikrowellenstrahlung in den Resonator eingebracht werden kann, sowie mindestens eine Antenne zum Detektieren von Mikrowellenstrahlung. Dabei ist es denkbar, sowohl für das Einbringen als auch für das Detektieren der Mikrowellenstrahlung dieselbe Antenne zu verwenden. Die mindestens eine Antenne ist über ein geeignetes Kabel, z.B. ein Hochfrequenz (HF)-Kabel oder einen Wellenleiter, mit einem Messgerät verbunden, welches die Mikrowellenstrahlung erzeugt und die detektierte Strahlung analysiert.

20

25

30

35 Das Innere des Mikrowellenresonators stellt ein definiertes Volumen dar, welches zumindest teilweise von einem leitfähigen Material begrenzt wird. Das definierte Volumen steht dabei mit dem Inneren des Apparats so in Verbindung, dass ein Stoffaustausch erfolgen kann. Beispielsweise ist dazu der Mikrowellenresonator als ein Rohr aus einem elektrisch leitfähigen Material mit definierter Länge und Durchmesser ausgeführt. Die Enden des Rohrs sind offen, so dass ein durch den Apparat strömendes Fluid auch durch den Mikrowellenresonator strömt. Durch geeignete Wahl der Frequenz und der Ausbreitungsmode der Mikrowellenstrahlung kann dabei eine Übertragung der Strahlung aus dem Inneren des Mikrowellenresonators in das Innere des

40

Apparats unterdrückt werden, obwohl der Resonator nicht vollständig von einem elektrisch leitfähigen Material umschlossen ist.

5 Bevorzugt ist der mindestens eine Mikrowellenresonator so ausgeführt und im Inneren des Apparats positioniert, dass eine bestehende Fluidodynamik des Apparats nicht beeinträchtigt wird. Dadurch wirkt sich das Einbringen des Mikrowellenresonators nicht nachteilig auf die in dem Apparat durchgeführten Verfahren oder Prozesse aus. Wird als Mikrowellenresonator direkt das Innere des Apparats verwendet, wird die Fluidodynamik des Apparats ebenfalls nicht beeinträchtigt.

10 Die in dem Mikrowellenresonator enthaltenen Materialien, beispielsweise im Fall eines von einem Fluid durchströmten Apparats das Fluid, besitzen eine materialspezifische Dielektrizitätszahl. Auch sich bildende Ablagerungen besitzen eine materialspezifische Dielektrizitätszahl, die sich von der des Fluids unterscheidet. Wird nun gemäß Schritt b) des Verfahrens Mikrowellenstrahlung, also eine elektromagnetische Welle, in den Mikrowellenresonator eingekoppelt, bilden sich Resonanzen aus, die nachgewiesen und durch das Messgerät gemäß Schritt c) ausgewertet werden können. Dabei sind die auftretenden Resonanzfrequenzen von der Dielektrizitätszahl des im Resonator enthaltenen Materials abhängig. Bilden sich Ablagerungen im Inneren des untersuchten Apparats, so bilden sich diese auch im Mikrowellenresonator, da dieser ebenfalls mit den in dem Apparat enthaltenen Materialien in Kontakt steht. Durch die Bildung der Ablagerungen ändert sich das in dem Mikrowellenresonator enthaltene Materialgemisch und auch die Dielektrizitätszahl innerhalb des definierten Volumens wird verändert. Diese Veränderung kann durch das Messgerät in Form einer Verschiebung der Resonanzen nachgewiesen werden. Des Weiteren ändert sich in der Regel auch die Güte der Resonanzen, so dass auch die Amplitude der detektierten Mikrowellenstrahlung verändert wird. Aus den gemessenen Veränderungen wird dann auf die Menge und gegebenenfalls auch auf die Art der Ablagerungen geschlossen.

30 Unter dem Begriff Ablagerungen werden zum einen Materialanlagerungen im Inneren des Apparats verstanden, zum anderen werden auch durch Adsorption, Absorption oder chemische Umsetzung im Inneren des Apparats gebundene Materialien als Ablagerungen im Sinne des vorgeschlagenen Verfahrens angesehen. Sowohl das Anlagern von zusätzlichem Material, als auch das Binden von Materialien führt zu einer messbaren Veränderung der dielektrischen Eigenschaften, die sich mit Hilfe der Mikrowellenstrahlung messen lässt.

35 Im Inneren des Apparats können neben den Edukten und Produkten des Verfahrens bzw. Prozesses auch Füllkörper eingebracht werden, die beispielsweise ein Katalysatormaterial enthalten. In einer Ausführungsform des Verfahrens ist es vorgesehen, im Inneren des mindestens einen Mikrowellenresonators ebenfalls Füllkörper anzuordnen. Dabei ist es bevorzugt, gleichartige Füllkörper zu verwenden. Des Weiteren wird bevorzugt sichergestellt, dass auch die Schüt-  
40 tung der Füllkörper gleichartig ist. Dadurch werden im Inneren des Mikrowellenresonators die gleichen Bedingungen hergestellt wie im Inneren des Apparats, so dass die Messergebnisse

aus dem Mikrowellenresonator einen Rückschluss auf das übrige Volumen im Inneren des Apparats erlauben.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung werden im Schritt a) des Verfahrens mindestens zwei Mikrowellenresonatoren im Inneren des Apparats verteilt angeordnet und es werden die Schritte b) und c) für mehrere Mikrowellenresonatoren durchlaufen, wobei aus der Verteilung der Mikrowellenresonatoren im Inneren des Apparats und der jeweiligen ermittelten Menge und/oder Art der Ablagerung auf die räumliche Verteilung der Ablagerungen im Inneren des Apparats geschlossen wird.

10 Wird das Innere des Apparats als Mikrowellenresonator verwendet ist es denkbar, das Innere durch Einbringen von elektrisch leitfähigen Gittern oder Netzen in mehrere Abschnitte zu unterteilen und in jedem Abschnitt mindestens eine Antenne anzuordnen, so dass ebenfalls mehrere Mikrowellenresonatoren zur Verfügung stehen.

15 Die verwendeten Mikrowellenresonatoren weisen bevorzugt Abmessungen auf, die in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Mikrowellenstrahlung liegt. Bei Frequenzen zwischen ca. 1 GHz und 300 GHz entspricht das Abmessungen zwischen einigen mm und etwa 30 cm. Damit sind die Mikrowellenresonatoren klein gegenüber den untersuchten Apparaten, die in der Regel Abmessungen von mehreren Metern aufweisen. Es können somit innerhalb des  
20 Apparats mehrere Mikrowellenresonatoren verteilt angeordnet werden, um Informationen über die räumliche Verteilung der Ablagerungen zu erhalten.

25 In einer Ausführungsform des Verfahrens ist der Apparat eine Kolonne ein Wärmetauscher, oder ein Reaktor.

30 Mit dem vorgeschlagenen Verfahren kann nach dem Einbringen des mindestens einen Mikrowellenresonators das Entstehen der Ablagerungen kontinuierlich überwacht werden. Dies kann beispielsweise dazu verwendet werden, die verwendeten Prozessparameter dahingehend zu optimieren, dass das Entstehen der unerwünschten Ablagerungen verhindert oder zumindest minimiert wird. Des Weiteren können in dem untersuchten Apparat mehrere Mikrowellenresonatoren an verschiedenen Positionen angeordnet werden, so dass auch an mehreren unterschiedlichen Stellen gleichzeitig gemessen werden kann. Die dadurch mögliche räumlich aufgelöste  
35 Messung der Ablagerungen ermöglicht es auf einfache Weise Problemstellen in den Apparaten zu identifizieren, an denen sich vermehrt Ablagerungen bilden.

40 Angewendet werden kann das vorgeschlagene Messverfahren beispielsweise bei katalytischen Verfahren, in denen Reaktoren mit Katalysatorschüttungen gefüllt sind. Die Katalysatorschüttung kann aus Formkörpern, Schäumen oder Monolithen bestehen. Bei der Reaktion von Kohlenwasserstoffen, das heißt beispielsweise bei Hydrierung, Dehydrierung oder Oxidation, entstehen Verkokungen auf dem Katalysator. Mit dem vorgeschlagenen Verfahren kann dieser Verkokungsprozess quantifiziert und lokalisiert werden. Die Laufzeiten des Reaktors werden vorteilhaft verlängert, da durch Eingriffe in die Reaktion der Bildung der Verkokungen auf dem

im Reaktor enthaltenen Katalysator entgegengewirkt werden kann. Des Weiteren erlauben die genauen Daten eine bessere Planung der Wartungen bzw. Revisionen des Reaktors.

5 Eine weitere Anwendungsmöglichkeit für das Verfahren ist die Überwachung von Trennkolonnen, in denen es zu Ablagerungen kommen kann. Beispielsweise bei der Herstellung von Monomeren wie Acrylsäure kann der letzte Reinigungsschritt zu einer hohen Polymerbildung am Kolonnenkopf führen, da dort hochreine und nicht stabilisierte Monomere ankommen. Durch eine auftretende Selbstpolymerisation der Monomere entstehen dann Ablagerungen. Durch die ständige Erfassung der Ablagerungen in der Trennkolonne können die Prozessparameter so  
10 optimiert werden, dass der Polymerisation entgegengewirkt wird.

Des Weiteren treten Ablagerungen auch in Wärmetauschern auf, was sowohl bei Tieftemperaturanwendungen als auch bei Hochtemperaturanwendungen vorkommen kann. Ein Beispiel für eine Tieftemperaturanwendung sind die sogenannten „Cold boxes“ bei Fluid Catalytic Cracking (FCC) Prozessen. Bei dieser Tieftemperaturabtrennung zur Ethylengewinnung können explosionsfähige Harze, das sogenannte „NOx gum“ entstehen. Die Detektion dieser Ablagerungen trägt zur Verbesserung der Sicherheit der Anlage bei.  
15

Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist es, eine Vorrichtung zum Messen von Ablagerungen im Inneren eines Apparats bereitzustellen, umfassend mindestens einen Mikrowellenresonator, einen Mikrowellengenerator und eine Analyseeinheit, wobei der Mikrowellenresonator so ausgeführt ist, dass bei einer Anordnung im Inneren des Apparats ein Stoffaustausch zwischen dem Inneren des Mikrowellenresonators und dem Inneren des Apparats erfolgen kann und wobei die Analyseeinheit eingerichtet ist, eine Resonanzfrequenz und/oder eine Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators zu bestimmen und daraus auf Menge und/oder Art der Ablagerungen zu schließen.  
20  
25

Der Mikrowellengenerator und die Analyseeinheit können in einer Variante der Vorrichtung auch eine Einheit bilden und beispielsweise als Netzwerkanalysator oder Spektrumanalysator ausgeführt sein, wobei die Zuordnung einer Menge bzw. einer Art der Ablagerungen über eine Auswertesoftware erfolgen kann, die auf einem mit dem Netzwerkanalysator verbundenen Computer läuft.  
30

Der Mikrowellenresonator wird aus einem elektrisch leitfähigen Material gefertigt, wobei dieses das Volumen des Resonators nicht vollständig umschließen muss. Die Abmessungen des Mikrowellenresonators liegen bevorzugt in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Mikrowellenstrahlung, das heißt die Abmessungen liegen bei verwendeten Frequenzen von ca. 1 GHz bis 300 GHz zwischen einigen mm und etwa 30 cm.  
35

In einer Ausführungsform der Vorrichtung ist die Wandung des mindestens einen Mikrowellenresonators zumindest teilweise aus einem elektrisch leitfähigen Gitter oder einem elektrisch leitfähigen Netz aufgebaut. Kommt ein elektrisch leitfähiges Netz zum Einsatz, wird die Güte des Resonators unter anderem bestimmt durch die Dicke des Netzes, die Porosität, den Ab-  
40

stand der Löcher, den Durchmesser der Löcher und der Form der Löcher. Der Durchmesser der Löcher sollte dabei bevorzugt unterhalb einem viertel der Wellenlänge der verwendeten Mikrowellenstrahlung sein, so dass diese möglichst nicht durch das Netz hindurchdringen kann. Siehe dazu beispielsweise T.Y. Ootshi „RF Properties of 64-m-Diameter Antenna Mesh Material as a Function of Frequency“, JPL Technical Report 32-1526, Vol III. Bei einem elektrisch leitfähigen Gitter wird die Güte des Resonators unter anderem durch die Anzahl und Anordnung der Gitterstäbe sowie der Länge  $d_g$  des Gitters bestimmt. Geeignete Anordnungen sind beispielsweise zwei gekreuzte Gitterstäbe (cross grid) oder vier Gitterstäbe mit einem Winkel von jeweils  $45^\circ$  zueinander (star grid). Weitere geeignete Gitter und deren Eigenschaften können beispielsweise der Dissertation von E. G. Nyfors „Cylindrical Microwave Resonator Sensors for Measuring Materials Under Flow“, Mai 2000, ISBN 951-22-4983-9, Seiten 131 bis 146 entnommen werden. Die Verwendung von elektrisch leitfähigen Netzen oder Gittern für die Wandung des Mikrowellenresonators ist vorteilhaft, da ein Stoffaustausch zwischen dem Inneren des Mikrowellenresonators und dem übrigen Innenraum des Apparats durch das Netz bzw. das Gitter kaum behindert wird.

Bevorzugt wird der mindestens eine Mikrowellenresonator der Vorrichtung als Zylinderresonator mit Mantelfläche und Stirnflächen aus einem elektrisch leitfähigen Netz oder Gitter, als Zylinderresonator mit geschlossener elektrisch leitfähiger Mantelfläche und Stirnflächen aus einem elektrisch leitfähigen Netz oder Gitter, als Zylinderresonator mit konisch zulaufenden Enden, als koaxialer Resonator oder als zylindrischer Resonator mit elektrisch leitfähiger Finne ausgeführt.

Die Resonatorgrundfläche ist dabei bevorzugt eine Kreisfläche, weitere Ausführungsformen mit beispielsweise ovalen oder rechteckigen Formen sind jedoch ebenfalls denkbar.

Wird die Vorrichtung in einem Apparat eingesetzt, dessen Innenraum mit Füllkörpern gefüllt ist, ist bevorzugt das Innere des Mikrowellenresonators ebenfalls mit Füllkörpern zu füllen. Die eingesetzten Füllkörper können dabei in einer Ausführungsvariante ein Katalysatormaterial umfassen. Bevorzugt werden zum Füllen des Mikrowellenresonators die gleichen Füllkörper wie im restlichen Innenraum des Apparats verwendet.

In einer Ausführungsform der Vorrichtung umfasst diese mindestens zwei Mikrowellenresonatoren die verteilt in dem Apparat angeordnet werden können, wobei die Analyseeinheit eingerichtet ist aus der Verteilung der Mikrowellenresonatoren und der jeweils ermittelten Art und/oder Menge der Ablagerungen auf die Verteilung der Ablagerungen im Inneren des Apparats zu schließen.

Die Ermittlung der Menge und/oder der Art der Ablagerungen wird dabei zunächst für jeden Mikrowellenresonator getrennt durchgeführt. Anschließend werden bei der Auswertung die Positionen der jeweiligen Resonatoren berücksichtigt und die Verteilung der Ablagerungen im Innenraum des untersuchten Apparats berechnet.

Der untersuchte Apparat ist bevorzugt eine Kolone, ein Wärmetauscher oder ein Reaktor.

In den Fällen, in denen der Apparat selbst geeignete Abmessungen aufweist, so dass sein Inneres als Mikrowellenresonator dienen kann, kann auf das Anordnen zusätzlicher Mikrowellenresonatoren verzichtet werden und der Apparat selbst als Mikrowellenresonator für die Messungen genutzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst eine Vorrichtung zum Messen von Ablagerungen im Inneren eines Apparats einen Mikrowellengenerator und eine Analyseeinheit, wobei das Innere des Apparats als Mikrowellenresonator ausgeführt ist und wobei die Analyseeinheit eingerichtet ist, eine Resonanzfrequenz und/oder eine Güte einer Resonanz des Mikrowellenresonators zu bestimmen und daraus auf Menge und/oder Art der Ablagerungen zu schließen.

Die Wandungen des Apparats müssen elektrisch leitfähig sein oder gegebenenfalls durch Integrieren einer metallischen Schicht leitfähig gemacht werden. Dabei ist es ausreichend, wenn eine Schicht der Wandung elektrisch leitfähig ist, es ist nicht erforderlich, dass die Innenseite der Wandung eine elektrische Leitfähigkeit aufweist. Zudem muss das Innere des Apparats die für einen Mikrowellenresonator erforderlichen Abmessungen aufweisen. Gegebenenfalls kann auch nur ein Abschnitt des Apparats die für einen Mikrowellenresonator geeigneten Abmessungen aufweisen. Geeignet sind beispielsweise röhrenförmige Apparate oder röhrenförmige Teile eines Apparats, deren Durchmesser zwischen etwa 1 cm und 20 cm liegt.

Um das Innere des Apparats als Mikrowellenresonator zu verwenden, werden eine oder mehrere Antennen im Apparat angeordnet, wobei für Messungen in der Transmissionsgeometrie mindestens zwei Antennen erforderlich sind. Es ist zudem denkbar, durch Anordnen mehrerer Antennen und Unterteilen des Innenraums in mehrere Bereiche mehr als einen Mikrowellenresonator im Inneren des Apparats auszubilden. Die Unterteilung kann z.B. mit elektrisch leitfähigen Gittern oder Netzen erfolgen.

Die Verwendung des Apparats als Mikrowellenresonator für das Messen von Ablagerungen im Inneren des Apparats ist unter anderen möglich bei Rohrbündelreaktoren, Spaltrohren, Trennapparaten, Adiabatreaktoren, Pilotreaktoren, Wärmetauschern, Kolonnen oder Rohrleitungen.

Rohrbündelreaktoren verwenden typischerweise Rohre mit einem Durchmesser im Bereich zwischen 2 cm und 5 cm. Diese Geometrie erlaubt die Ausbildung von Mikrowellenstrahlen im Inneren, so dass die Rohre als Mikrowellenresonatoren verwendet werden können. Die Anwendung des vorstehend beschriebenen Messverfahrens in Rohrbündelreaktoren ist insbesondere dann sinnvoll, wenn Reaktionen durchgeführt werden, bei denen störende Ablagerungen gebildet werden. Rohrbündelreaktoren werden z.B. zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA), Acrolein, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid (MSA), Cyclodecanon (CDON) oder Olefinen, Dienen und Alkinen durch oxidative Dehydrierung (ODH).

Spaltrohre werden beispielsweise in Steamcrackern eingesetzt und weisen üblicherweise einen Durchmesser zwischen 10 cm und 20 cm auf, so dass auch hier die direkte Anwendung des

Mikrowellenverfahrens zur Messung von Ablagerungen ohne das Einbringen zusätzlicher Resonatoren möglich ist.

5 Des Weiteren kann das Verfahren einfach bei Pilotreaktoren verwendet werden, die im Techni-  
kumsmaßstab eingesetzt werden. Deren Abmessungen sind ebenfalls geeignet, das Verfahren  
ohne zusätzlich im Inneren der Reaktoren angeordnete Mikrowellenresonatoren durchzuführen.

10 Wie bei den Ausführungsbeispielen weiter oben bereits beschrieben, können die Apparate auch  
mit Füllkörpern bzw. mit Katalysatoren gefüllt sein.

15 Auch Trennapparate, wie sie beispielsweise bei der Acrylsäureherstellung eingesetzt werden,  
weisen geeignete Abmessungen für eine direkte Anwendung des Mikrowellenmessverfahrens  
auf. Dort kann insbesondere die Bildung von Polymerisaten bei der Acrylsäureherstellung, wel-  
che sich am Kopf der Trennkolonne bilden, mit der Messung überwacht werden.

20 Des Weiteren weisen viele Wärmetauscher im Tief- und Hochtemperaturbereich in ihrem Inne-  
ren geeignete Abmessungen für die Verwendung als Mikrowellenresonator auf. Hierzu zählen  
beispielsweise Hochtemperaturwärmetauscher mit Rohrdurchmessern unter 20 cm welche zum  
Verdampfen von Kohlenwasserstoffströmen genutzt werden, wobei Verkokungen auftreten  
25 können, oder Wärmetauscher in welchen Biofouling auftritt. In Niedertemperaturwärmetau-  
schern kann es in einigen Bereichen zur Ausbildung von sicherheitsrelevanten Ablagerungen  
kommen. Beispiele hierfür sind Anwendungen im Bereich des Crackers. In der sogenannten  
Cold Box, in welcher Methan und Ethan getrennt werden, bilden im Abgas vorhandene Stick-  
oxide explosionsfähige Verbindungen mit den vorhandenen Kohlenwasserstoffen. Die vorge-  
schlagene Mikrowellenmesstechnik bietet eine Möglichkeit diese Ablagerungen zu detektieren.

30 Die vorgeschlagene Mikrowellenmesstechnik kann auch verwendet werden, um in Guardbeds,  
die verbleibende Kapazität zu bestimmen. Guardbeds werden verwendet, um bestimmte Be-  
standteile aus einem Gasgemisch zu entfernen. Dabei wird beispielsweise Kupfer in einem Gu-  
ardbed als Absorptionsmittel genutzt, um Schwefelverbindungen zu entfernen. Durch das Ab-  
sorbieren des Schwefels wird Kupfer (Cu) zu Kupfersulfid (CuS) umgesetzt. Die Leitfähigkeit  
von Cu und CuS ist unterschiedlich, so dass die Mikrowellenmesstechnik dazu genutzt werden  
kann, um den chemischen Zustand des Kupfers zu bestimmen. Der im zu Kupfersulfid umge-  
setzten Kupfer gebundene Schwefel wird hierbei als zu messende Ablagerung angesehen.

35 Anhand der Zeichnungen wird die Erfindung nachstehend eingehender beschrieben.

Es zeigt:

40 Figur 1 einen im Innenraum eines Reaktors angeordneten Mikrowellenresonator,

Figur 2a einen in Transmission betriebenen Mikrowellenresonator,

- Figur 2b einen in Reflexion betriebenen Mikrowellenresonator,
- Figur 3 einen Reaktor mit drei im Inneren angeordneten Mikrowellenresonatoren,
- 5 Figur 4 einen Zylinderresonator mit einer mit Füllkörpern gefüllten Kapillare,
- Figur 5 Messung der Resonanzfrequenz bei verschiedener Beladung mit Kohlenstoff,
- 10 Figuren 6a und 6b einen Zylinderresonator mit Mantelfläche und Deckflächen aus einem Netz,
- Figuren 7a und 7b einen Zylinderresonator mit geschlossener Mantelfläche und Deckflächen aus einem Netz,
- 15 Figuren 8a und 8b einen Zylinderresonator mit geschlossener Mantelfläche und einem Gitter als Deckflächen,
- Figuren 9a und 9b einen Zylinderresonator, der sich zu den offenen Enden hin verjüngt,
- 20 Figuren 10a und 10b einen koaxialen Resonator,
- Figuren 11a und 11b einen Zylinderresonator mit elektrisch leitfähiger Finne,
- Figur 12 Verschiebung einer einem Katalysator zugeordneten Resonanzfrequenz und Abnahme einer Aktivität eines Katalysators über die Betriebszeit eines Reaktors und
- 25 Figur 13 Druckabfall in einem Reaktor und Verschiebung einer einem Katalysator zugeordneten Resonanzfrequenz über die Betriebszeit eines Reaktors.
- 30 Ausführungsformen

Figur 1 zeigt einen im Innenraum eines Reaktors angeordneten Mikrowellenresonator.

35 In Figur 1 ist ein Behälter 10 eines Reaktors dargestellt. Im Innenraum 12 des Behälters 10 ist ein Mikrowellenresonator 20 angeordnet, der in der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform als zylindrischer Resonator ausgeführt ist. Die Mantelfläche 22 und die Stirnflächen 24 des Mikrowellenresonators 20 sind als elektrisch leitfähiges Netz 26 ausgeführt. Der Mikrowellenresonator 20 wird über eine Halterung 34 an der Wand des Behälters 10 befestigt. Sowohl der übrige Innenraum 12 des Behälters 10 als auch der Innenraum 36 des Mikrowellenresonators 20 sind mit Füllkörpern 14 gefüllt. Durch die als Netz 26 ausgeführten Wände des Mikrowellenresonators 20 ist ein Stoffaustausch zwischen dem Innenraum 36 des Mikrowellenresonators 20 und dem Innenraum 12 des Behälters 10 ungehindert möglich und die Bedingungen für den

40

im Behälter 10 durchgeführten Prozess sind im Innenraum 12 des Behälters 10 und im Innenraum 36 des Mikrowellenresonators 20 weitgehend identisch.

5 Für die Messung gemäß der Verfahrensschritte b) und c) ist eine Antenne 30 vorgesehen, mit der Mikrowellenstrahlung in den Innenraum 36 des Mikrowellenresonators 20 eingebracht und wieder detektiert werden kann. Dazu wird an die Antenne 30 ein Messgerät angeschlossen, welches zum einen Mikrowellenstrahlung erzeugen und zum anderen die detektierte Strahlung auswerten kann.

10 Zur Bestimmung der Resonanzfrequenzen des Mikrowellenresonators 20 werden durch das Messgerät Mikrowellen einer bestimmten Frequenz erzeugt und anschließend wieder über die Antenne 30 detektiert. Dieser Vorgang wird für Mikrowellen verschiedener Frequenzen wiederholt, wobei der Frequenzbereich so gewählt ist, dass dieser die erwartete Resonanzfrequenz des Mikrowellenresonators 20 umfasst und groß genug ist, auch eine durch Ablagerungen verschobene Resonanzfrequenz zu umfassen. Üblicherweise wird das Frequenzfenster, welches  
15 untersucht wird, um die erwartete Resonanzfrequenz zentriert und ist zwischen etwa 10 MHz und etwa 1 GHz breit.

Die ermittelte Resonanzfrequenz und die Amplitude der detektierten Mikrowellenstrahlung sind  
20 abhängig von den dielektrischen Eigenschaften der Materialien, die sich im Inneren des Mikrowellenresonators 20 befinden. Treten nun in diesem Ablagerungen auf, ändern sich diese Eigenschaften und können durch die Analyse der Eigenschaften des Mikrowellenresonators 20, wie der Resonanzfrequenz, erkannt werden.

25 In Figur 2a ist ein in Transmission betriebener Mikrowellenresonator dargestellt.

Figur 2a zeigt einen Mikrowellenresonator 20 mit Mantelfläche 22 und Stirnflächen 24. In den  
Bereichen der Stirnflächen 24 sind jeweils Antennen 30, 32 angeordnet. Die erste Antenne 30 ist oben und die zweite Antenne 32 ist unten angeordnet. Beide Antennen 30, 32 sind über geeignete Koaxialkabel 38 oder Wellenleiter mit einem Messgerät 40 verbunden.  
30

Zur Ermittlung der Eigenschaften des Mikrowellenresonators 20 wird mit dem Messgerät 40 das Verhalten des Mikrowellenresonators 20 in einem vorgegebenen Frequenzbereich untersucht. Üblicherweise wird das Frequenzfenster, welches untersucht wird, um die erwartete Resonanzfrequenz zentriert und ist zwischen etwa 10 MHz und etwa 1 GHz breit. Nacheinander werden  
35 durch das Messgerät 40 über die erste Antenne 30 Mikrowellen verschiedener Frequenzen in den Mikrowellenresonator 20 eingestrahlt und über die zweite Antenne 32 wieder detektiert. Da die Mikrowellen den Mikrowellenresonator 20 durchlaufen und auf der entgegengesetzten Seite nachgewiesen werden wird der in Figur 2a dargestellte Mikrowellenresonator 20 in Transmission betrieben. Dabei wird zu jeder eingestrahlt Frequenz die Amplitude der detektierten Strahlung gespeichert. Durch Analyse der dabei auftretenden Maxima und Minima können die Resonanzfrequenzen des Mikrowellenresonators 20 ermittelt werden.  
40

Figur 2b zeigt einen in Reflexion betriebenen Mikrowellenresonator.

In der Figur 2b ist ebenfalls ein Mikrowellenresonator 20 dargestellt, wobei abweichend von der in Figur 2a gezeigten Ausführungsform nur eine erste Antenne 30 in der oberen Deckfläche 24 angeordnet ist. Die Antenne 30 ist über eine Zuleitung 38 oder einen Wellenleiter mit dem Messgerät 40 verbunden. Die Messung der Eigenschaften des Mikrowellenresonators 20 werden ähnlich wie bei Figur 2a beschrieben ausgeführt, jedoch wird die eingestrahlte Mikrowellenstrahlung wieder über die gleiche Antenne 30 detektiert, so dass der in Figur 2b dargestellte Resonator in Reflexion betrieben wird.

Figur 3 zeigt einen Reaktor mit drei im Inneren angeordneten Mikrowellenresonatoren.

In Figur 3 ist ein Reaktor 10 dargestellt, in dessen Innenraum 12 drei Mikrowellenresonatoren 20 angeordnet sind. Diese befinden sich jeweils auf unterschiedlichen Höhen im Inneren des Reaktors 10. Die Mikrowellenresonatoren 20 sind in der in Figur 3 dargestellten Ausführungsform als zylindrische Resonatoren ausgeführt, bei denen die Mantelfläche und die Stirnflächen aus einem elektrisch leitfähigen Netz aufgebaut sind. Jeweils an den oberen Stirnflächen der Mikrowellenresonatoren 20 ist eine Antenne 30 angeordnet, die über Zuleitungen 38 mit einem Messgerät 40 verbunden sind. Über Halterungen 34 sind die Mikrowellenresonatoren 20 im Reaktor 10 fixiert.

Die jeweiligen Innenräume der Mikrowellenresonatoren 20 stehen durch ihre durchlässigen Wände so mit dem Innenraum 12 des Reaktors 10 in Kontakt, dass ein Stoffaustausch ungehindert möglich ist. Wenn nun im Inneren des Reaktors 10 Ablagerungen auftreten, werden auch im Inneren der Mikrowellenresonatoren 20 Ablagerungen entstehen. Wie bereits beschrieben ändern die Ablagerungen durch ihre materialspezifische Dielektrizitätszahl die dielektrischen Eigenschaften des Innenraums der Mikrowellenresonatoren 20 und können so durch das Messgerät 40 nachgewiesen werden.

Zusätzlich zu dem Nachweis der Ablagerungen kann das Messgerät 40 durch Zuordnung der Messergebnisse zu den verschiedenen Positionen der Mikrowellenresonatoren 20 auf die räumliche Verteilung der Ablagerungen im Inneren des Reaktors 10 schließen. Dies erlaubt es, auf einfache Weise Bereiche mit besonderen Häufungen der Ablagerungen festzustellen und damit Problembereiche in dem verwendeten Apparat zu identifizieren.

Figur 4 zeigt einen Zylinderresonator mit einer mit Füllkörpern gefüllten Kapillare.

In Figur 4 ist ein Mikrowellenresonator 20 mit Mantelfläche 22 und Stirnflächen 24 dargestellt. Der Mikrowellenresonator 20 weist eine Höhe 50 von etwa 50 mm und einen Durchmesser 48 von etwa 93 mm auf. Im Zentrum des Mikrowellenresonators 20 ist eine Kapillare 42 angeordnet, die mit Granulatkörnern 44 als Füllkörper 14 versehen ist. An der Mantelfläche 22 ist eine Antenne 30 für eine induktive Einkopplung 54 angeordnet. An die Antenne 30 schließt sich eine als Koaxialkabel 52 ausgeführte Zuleitung 38 an.

Der in Figur 4 dargestellte Resonator wird im Folgenden als Versuchsaufbau verwendet, um die Verschiebung der Resonanzfrequenz bei verschiedenen Mengen an Ablagerungen nachzuweisen. Dieser Resonator besitzt eine genau definierte Geometrie und eignet sich insbesondere für  
5 Versuche.

Figur 5 zeigt eine Messung der Resonanzfrequenz mit dem Resonator gemäß Figur 4 mit unterschiedlicher Kohlenstoffbeladung.

10 In Figur 5 ist eine Messung der Resonanzfrequenz bei verschiedenen Kohlenstoffbeladungen von Katalysatoren am Versuchsaufbau gemäß Figur 4 dargestellt. Als Katalysatoren wurden für diese Messung kommerziell verfügbare Katalysatoren in Tablettenform (3 mm x 5 mm) ausgewählt. Diese wurden in Vorversuchen durch unterschiedliche Reaktionsdauer in einer Testappara-  
15 tur mit verschiedenen Kohlenstoffmengen beladen. Die Kohlenstoffbeladung wurde anschließend mittels Elementanalyse bestimmt. In der Figur 5 zeigt die X-Achse dabei die Beladung der Katalysatorkörper mit Kohlenstoff in Prozent und auf der Y-Achse ist die Verschiebung der Resonanzfrequenz in GHz aufgetragen. Die Messung wurde drei Mal durchgeführt, jeweils mit einem, zwei oder drei Katalysatorkörpern in der Kapillare des Resonators. Bei der Messung 60 mit einem Katalysatorkörper zeigt sich eine deutlich nachweisbare aber geringe Verschiebung  
20 zu höheren Frequenzen mit zunehmender Kohlenstoffbeladung. Dieser Effekt verstärkt sich jeweils bei der Messung 62 mit zwei bzw. bei der Messung 64 mit drei Katalysatorkörpern. Eine Abschätzung der Beladung der Katalysatorkörper mit Kohlenstoff und damit eine Messung der Menge an kohlenstoffhaltigen Ablagerungen in dem Mikrowellenresonator kann somit aus der gemessenen Resonanzfrequenz erfolgen.

25 Figuren 6a und 6b zeigen einen Zylinderresonator mit Mantelfläche und Stirnflächen aus einem Netz.

In den Figuren 6a und 6b ist ein Zylinderresonator 70 dargestellt. Figur 6a zeigt den Zylinderresonator 70 von der Seite, Figur 6b von oben. Die Grundfläche des Zylinderresonators 70 ist in der dargestellten Ausführungsform kreisförmig ausgeführt. Sowohl die Mantelfläche 22 als auch die beiden Stirnflächen 24 sind als Netz 26 ausgeführt. Das Netz 26 besteht aus einem elektrisch leitfähigen Material. die Güte des Zylinderresonators 70 wird unter anderem bestimmt durch die Dicke des Netzes, die Porosität, den Abstand der Löcher, den Durchmesser der Löcher und der Form der Löcher. Der Durchmesser der Löcher sollte dabei bevorzugt unterhalb  
35 einem viertel der Wellenlänge der verwendeten Mikrowellenstrahlung sein, so dass diese möglichst nicht durch das Netz 26 hindurchdringen kann. Siehe dazu beispielsweise T.Y. Otoshi „RF Properties of 64-m-Diameter Antenna Mesh Material as a Function of Frequency“, JPL Technical Report 32-1526, Vol III.

40 Je nachdem, ob der Zylinderresonator 70 in Reflexion oder in Transmission betrieben werden soll, werden eine oder zwei Antennen in dem Zylinderresonator 70 angeordnet. Des Weiteren

kann beispielsweise eine der Stirnflächen 24 als abnehmbarer Deckel ausgeführt sein, um das Innere des Zylinderresonators 70 mit Füllkörpern befüllen zu können.

5 Figuren 7a und 7b zeigen einen Zylinderresonator mit geschlossener Mantelfläche und Deckflächen aus einem Netz.

10 In den Figuren 7a und 7b ist ein Zylinderresonator 70 dargestellt. Figur 7a zeigt den Zylinderresonator 70 von der Seite, Figur 7b in einer Ansicht von oben. Der dargestellte Resonator stellt eine alternative Ausführungsform zum in den Figuren 1 und 2 vorgestellten Resonator dar. Die Grundfläche des Zylinderresonators 70 ist in der dargestellten Ausführungsform kreisförmig ausgeführt. Die Mantelfläche 22 ist durchgängig aus einem elektrisch leitfähigen Material hergestellt und weist keine Öffnungen auf. Die beiden Stirnflächen 24 des Zylinderresonators 70 sind als Netz 26 ausgeführt. Das Netz 26 besteht aus einem elektrisch leitfähigen Material. Die Eigenschaften des Netzes 26 wurden bereits weiter oben beschrieben. Die Mikrowellenstrahlung kann weder das elektrisch leitfähige Netz 26 noch die Mantelfläche 22 durchdringen.

20 Wiederum werden eine oder zwei Antennen in dem Zylinderresonator 70 angeordnet, je nachdem ob dieser in Reflexion oder Transmission betrieben wird. Des Weiteren kann beispielsweise eine der Stirnflächen 24 als abnehmbarer Deckel ausgeführt sein, um das Innere des Zylinderresonators 70 mit Füllkörpern zu befüllen.

Figuren 8a und 8b zeigen einen Zylinderresonator mit geschlossener Mantelfläche und einem Gitter als Deckflächen.

25 In den Figuren 8a und 8b ist ein Zylinderresonator 70 dargestellt. Figur 8a zeigt den Zylinderresonator 70 von der Seite, Figur 8b in einer Ansicht von oben. Der dargestellte Resonator stellt eine alternative Ausführungsform zum in den Figuren 1 und 2 vorgestellten Resonator dar. Die Grundfläche des Zylinderresonators 70 ist in der dargestellten Ausführungsform kreisförmig ausgeführt. Die Mantelfläche 22 ist durchgängig aus einem elektrisch leitfähigen Material hergestellt und weist keine Öffnungen auf. Die beiden Stirnflächen 24 des Zylinderresonators 70 sind als Gitter 28 ausgeführt, wobei für das Gitter 28 ebenfalls ein elektrisch leitfähiges Material verwendet wird und die Stäbe des Gitters 28 eine Länge  $d_g$  aufweisen. Ähnlich wie bei den bereits beschriebenen Ausführungsformen des Resonators sind die Abmessungen der Öffnungen im Gitter 28 so gewählt, dass die Mikrowellenstrahlung nicht durch das Gitter 28 dringen kann. Bei einem elektrisch leitfähigen Gitter wird die Güte des Resonators unter anderem durch die Anzahl und Anordnung der Gitterstäbe sowie der Länge  $d_g$  des Gitters bestimmt. Geeignete Anordnungen sind beispielsweise zwei gekreuzte Gitterstäbe (cross grid) oder vier Gitterstäbe mit einem Winkel von jeweils  $45^\circ$  zueinander (star grid). Weitere geeignete Gitter und deren Eigenschaften können beispielsweise der Dissertation von E. G. Nyfors „Cylindrical Microwave Resonator Sensors for Measuring Materials Under Flow“, Mai 2000, ISBN 951-22-4983-9, Seiten 131 bis 146 entnommen werden.

Wiederum werden eine oder zwei Antennen in dem Zylinderresonator 70 angeordnet, je nachdem ob dieser in Reflexion oder Transmission betrieben wird. Des Weiteren kann beispielsweise eine der Stirnflächen 24 als abnehmbarer Deckel ausgeführt sein, um das Innere des Zylinderresonators 70 mit Füllkörpern zu befüllen.

5

Figuren 9a und 9b zeigen einen Zylinderresonator, der sich zu den offenen Enden hin verjüngt.

In den Figuren 9a und 9b ist ein Zylinderresonator 70 dargestellt. Figur 9a zeigt den Zylinderresonator 70 von der Seite, Figur 9b in einer Ansicht von oben. Der dargestellte Resonator stellt eine alternative Ausführungsform zum in den Figuren 1 und 2 vorgestellten Resonator dar. Der Zylinderresonator 70 weist im Querschnitt eine Kreisform auf, wobei der Durchmesser im Mittelbereich 72 konstant ist. Ausgehend vom Mittelbereich 72 verjüngt sich der Querschnitt zu den beiden Enden 74 hin. Die Mantelfläche 22 des Zylinderresonators 70 ist durchgängig aus einem elektrisch leitfähigen Material hergestellt und weist keine Öffnungen auf, an den verjüngten Enden 74 ist der Zylinderresonator jedoch offen.

15

Bevorzugt wird der Durchmesser der verjüngten Enden 74 des Zylinderresonators 70 so an die verwendete Frequenz der Mikrowellen angepasst, dass die Frequenz der Mikrowellen unterhalb der Grenzfrequenz der verjüngten Teile des Zylinderresonators 70 liegt und somit keine Weiterübertragung der Mikrowellen erfolgt.

20

Figuren 10a und 10b zeigen einen koaxialen Resonator.

In den Figuren 10a und 10b ist ein koaxialer Resonator 71 dargestellt, in dessen Inneren ein Rohr 78 als Innenleiter koaxial zur Mantelfläche 22 angeordnet ist. Der dargestellte Resonator stellt eine alternative Ausführungsform zum in den Figuren 1 und 2 vorgestellten Resonator dar. Das Rohr 78 des Zylinderresonators 70 wird von Stegen 76 gehalten, die bevorzugt aus einem nicht elektrisch leitfähigen Material bestehen. Das Rohr 78 und die Mantelfläche 22 sind aus einem elektrisch leitfähigen Material gefertigt. Figur 10a zeigt den koaxialen Resonator 71 von der Seite, Figur 10b in einer Ansicht von oben. In dem Bereich um das Rohr 78 können sich weitere Mikrowellenmoden ausbreiten, die jedoch außerhalb des Bereichs der koaxialen Anordnung nicht existieren können. Die Strahlung bleibt somit auf das Innere des Resonators 71 begrenzt, wie folgende kurze Überlegung zeigt:

30

Die niedrigste Resonanz des koaxialen Resonators 71 liegt bei einer Länge  $L_r$  des Innenleiters bei

35

$$\lambda_r = 2L_r,$$

wobei  $\lambda_r$  die Wellenlänge der resonanten Mikrowellenstrahlung ist. Wird die Länge des Innenleiters lang genug gewählt, das heißt  $L_r$  ist größer als  $0,85D$ , wobei  $D$  der Durchmesser des koaxialen Resonators 71 ist, dann ist die Resonanzfrequenz des koaxialen Resonators 71 unterhalb der cut-off Frequenz eines Zylinderhohlleiters, dessen Abschneidwellenlänge durch  $1,71D$  gegeben ist, siehe beispielsweise Dissertation von E. G. Nyfors „Cylindrical Microwave Resonator

40

Sensors for Measuring Materials Under Flow“, Mai 2000, ISBN 951-22-4983-9, Seiten 53 und 54.

Figuren 11a und 11b zeigen einen Zylinderresonator mit elektrisch leitfähiger Finne.

5

In den Figuren 11a und 11b ist ein Zylinderresonator 70 dargestellt, in dessen Inneren ausgehend von der Mantelfläche 22 in Richtung Zentrum eine Finne 80 angeordnet ist. Figur 11a zeigt den Zylinderresonator 70 von der Seite, Figur 11b in einer Ansicht von oben. Der dargestellte Resonator stellt eine alternative Ausführungsform zum in den Figuren 1 und 2 vorgestellten Resonator dar. Die Finne 80 und die Mantelfläche 22 sind aus einem elektrisch leitfähigen Material gefertigt. In dem Bereich um die Finne 80 können sich weitere Mikrowellenmoden ausbreiten, die jedoch außerhalb dieses Bereichs nicht existieren können. Die Strahlung bleibt somit auf das Innere des Resonators begrenzt. Die cut-off Frequenz des Resonators hängt von der Höhe und Länge der Finne 80 ab, wobei diese Frequenz kleiner als die des Resonators ohne Finne ist, siehe beispielsweise Dissertation von E. G. Nyfors „Cylindrical Microwave Resonator Sensors for Measuring Materials Under Flow“, Mai 2000, ISBN 951-22-4983-9, Seiten 85 bis 87.

10  
15

In Figur 12 sind für einen Reaktor die Aktivität eines Katalysators in Form einer Konversionsrate 84 und eine Resonanzfrequenz 82 in Abhängigkeit der Betriebszeit des Reaktors in Tagen dargestellt. Bei dem hier als Beispiel verwendeten Reaktor handelt es sich um einen zur Hydrierung von Acetylen verwendeten Reaktor mit einem darin aufgenommenen Hydrierkatalysator. Die Konversionsrate 84 ist in % angegeben und ist ein Maß für die Aktivität des Katalysators. Je größer die Konversionsrate desto höher ist die Aktivität des Katalysators. In dem in Figur 12 dargestellten Beispiel wird Acetylen hydriert, so dass die Konversionsrate 84 den Anteil des hydrierten Acetylens angibt. Die Konversionsrate 84 beträgt zu Beginn fast 99 %, das heißt fast 99 % des Acetylens wird im Reaktor hydriert. Nach 20 Tagen Betrieb des Reaktors hat sich die Aktivität des Katalysators aufgrund von Verkokungen so weit reduziert, dass die Konversionsrate 84 auf ca. 87 % abgefallen ist.

20  
25

30

Während des Betriebs des Reaktors wurde Mikrowellenstrahlung in den Reaktor eingestrahlt und wieder detektiert. Der Reaktor dient hierbei als Mikrowellenresonator. Die Frequenz der Mikrowellenstrahlung wurde zwischen 300 kHz und 20 GHz variiert. Dabei wurde im Bereich um 9,75 GHz eine Resonanzfrequenz gefunden, die auf das im Reaktor enthaltene Katalysatorbett zurückzuführen ist. Zu Beginn des Betriebs des Reaktors betrug die Resonanzfrequenz 82 ca. 9,75 GHz. Mit dem fortschreitenden Betrieb verändert sich der Katalysator, was sich auf seine dielektrischen Eigenschaften auswirkt. In der Folge verändert sich auch die Resonanzfrequenz 82. Nach 20 Tagen Betrieb hat sich die Resonanzfrequenz 82 auf ca. 9,67 GHz verringert.

35

40

Der Darstellung der Figur 12 kann entnommen werden, dass die Konversionsrate 84 näherungsweise proportional mit der Resonanzfrequenz 82 abnimmt. Die Resonanzfrequenz 82 ist somit ein guter Indikator für die Aktivität des Katalysators.

In Figur 13 ist wie in Figur 12 die Resonanzfrequenz 82 in Abhängigkeit der Betriebszeit des Reaktors in Tagen dargestellt. Des Weiteren ist in Figur 13 ein Druckabfall 86 über das Katalysatorbett in bar aufgetragen.

- 5 Wie man der Darstellung der Figur 13 entnehmen kann ist der Druckabfall 86 über das Katalysatorbett auch nach 20 Tagen Betrieb noch nahezu unverändert. Bei der Resonanzfrequenz 82 hingegen ist bereits eine deutliche Verschiebung erkennbar. Die Resonanzfrequenz 82 ist somit als Indikator für die Aktivität des Katalysators wesentlich besser geeignet.

Bezugszeichenliste

|    |       |  |
|----|-------|--|
|    | 10    | Behälter/Reaktor                         |
|    | 12    | Innenraum Behälter                       |
| 5  | 14    | Füllkörper                               |
|    | 16    | Behälterrand                             |
|    | 20    | Mikrowellenresonator                     |
|    | 22    | Mantelfläche                             |
| 10 | 24    | Stirnfläche                              |
|    | 26    | leitfähiges Netz                         |
|    | 28    | leitfähiges Gitter                       |
|    | 30    | Antenne (erste)                          |
|    | 32    | Antenne (zweite)                         |
| 15 | 34    | Halterung (nicht leitfähig)              |
|    | 36    | Innenraum des Mikrowellenresonators 20   |
|    | 38    | Zuleitung Antenne                        |
|    | 40    | Analyseeinheit                           |
|    | 42    | Kapillare                                |
| 20 | 44    | Granulatkörner                           |
|    | 46    | Durchmesser der Kapillare 42             |
|    | 48    | Durchmesser des Mikrowellenresonators 20 |
|    | 50    | Höhe des Mikrowellenresonators 20        |
|    | 52    | Koaxialkabel                             |
| 25 | 54    | induktive Einkopplung                    |
|    | 60    | Messung 1 Körnchen                       |
|    | 62    | Messung 2 Körnchen                       |
|    | 64    | Messung 3 Körnchen                       |
| 30 | 70    | Zylinderresonator                        |
|    | 71    | koaxialer Resonator                      |
|    | 72    | Mittelbereich                            |
|    | 74    | Enden                                    |
| 35 | 76    | Steg                                     |
|    | 78    | Rohr                                     |
|    | 80    | Finne                                    |
|    | $d_g$ | Länge des Gitters                        |
| 40 | 82    | Resonanzfrequenz                         |
|    | 84    | Konversionsrate                          |
|    | 86    | Druckabfall                              |

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Messen von Ablagerungen im Inneren (12) eines Apparats (10) unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung, umfassend die Schritte
- 5           a. Anordnen mindestens eines Mikrowellenresonators (20) im Inneren (12) des Apparats (10), wobei das Innere (36) des Mikrowellenresonators (20) mit dem Inneren (12) des Apparats (10) so verbunden ist, dass ein Stoffaustausch erfolgen kann, oder
- 10           Ausbilden des Inneren des Apparats (10) als mindestens ein Mikrowellenresonator (20),
- b. Einbringen von Mikrowellenstrahlung in den mindestens einen Mikrowellenresonator (20) und
- c. Ermitteln einer Resonanzfrequenz und/oder einer Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators (20),
- 15
- wobei die Schritte b) und c) wiederholt werden und aus einer Veränderung der Resonanzfrequenz und/oder der Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators (20) auf Menge und/oder Art der Ablagerungen im Inneren (12) des Apparats (10) geschlossen wird.
- 20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Mikrowellenresonator (20) im Inneren (12) des Apparats (10) so ausgeführt und positioniert wird, dass eine Fluidynamik des Apparats (10) nicht beeinträchtigt wird, wenn in Schritt a) mindestens ein Mikrowellenresonator (20) im Inneren des Apparats (10) angeordnet wurde.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei im Inneren (12) des Apparats (10) Füllkörper (14) angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren (36) des mindestens einen Mikrowellenresonators (20) ebenfalls Füllkörper (14) angeordnet werden, wenn in Schritt a) mindestens ein Mikrowellenresonator (20) im Inneren des Apparats (10) angeordnet wurde.
- 30
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllkörper (14) ein Katalysatormaterial umfassen.
- 35
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) mindestens zwei Mikrowellenresonatoren (20) im Inneren (12) des Apparats (10) verteilt angeordnet werden und die Schritte b) und c) für mehrere Mikrowellenresonatoren (20) durchlaufen werden, wobei aus der Verteilung der Mikrowellenresonatoren (20) im Inneren (12) des Apparats (10) und der jeweiligen ermittelten Menge und/oder Art der Ablagerung auf die räumliche Verteilung der Ablagerungen in dem Apparat (10) geschlossen wird.
- 40

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Apparat (10) eine Kolonne, ein Wärmetauscher oder ein Reaktor ist.
- 5 7. Vorrichtung zum Messen von Ablagerungen im Inneren (12) eines Apparats (10) umfassend mindestens einen Mikrowellenresonator (20), einen Mikrowellengenerator und eine Analyseeinheit (40), wobei der Mikrowellenresonator (20) so ausgeführt ist, dass bei einer Anordnung im Inneren (12) des Apparats (10) ein Stoffaustausch zwischen dem Inneren (36) des Mikrowellenresonators (20) und dem Inneren (12) des Apparats (10) erfolgen kann und wobei die Analyseeinheit (40) eingerichtet ist, eine Resonanzfrequenz und/oder  
10 eine Güte einer Resonanz des mindestens einen Mikrowellenresonators (20) zu bestimmen und daraus auf Menge und/oder Art der Ablagerungen zu schließen.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wandung (22, 24) des Mikrowellenresonators (20) zumindest teilweise aus einem elektrisch leitfähigen Gitter (28) oder einem elektrisch leitfähigen Netz (26) aufgebaut ist.  
15
9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Mikrowellenresonator (20) ausgeführt ist als  
20 Zylinderresonator (70) mit Mantelfläche (22) und Stirnflächen (24) aus einem elektrisch leitfähigen Netz (26) oder Gitter (28),  
als Zylinderresonator (70) mit geschlossener elektrisch leitfähiger Mantelfläche (22) und Stirnflächen (24) aus einem elektrisch leitfähigen Netz (26) oder Gitter (28),  
als Zylinderresonator (70) mit konisch zulaufenden Enden (74),  
25 als koaxialer Resonator (71) oder  
als zylindrischer Resonator (70) mit elektrisch leitfähiger Finne (80).
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei das Innere (12) des Apparats (10) mit Füllkörpern (14) gefüllt ist, dadurch gekennzeichnet, dass im Inneren (36) des mindestens einen Mikrowellenresonators (20) ebenfalls Füllkörper (14) angeordnet sind.  
30
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Füllkörper (14) ein Katalysatormaterial umfassen.
- 35 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung mindestens zwei Mikrowellenresonatoren (20) umfasst, die verteilt in dem Apparat (10) angeordnet werden können, wobei die Analyseeinheit (40) eingerichtet ist aus der jeweils ermittelten Art und/oder Menge der Ablagerungen und der Verteilung der Mikrowellenresonatoren (20) auf die Verteilung der Ablagerungen im Inneren (12) des Apparats (10) zu schließen.  
40
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Apparat (10) eine Kolonne, ein Wärmetauscher oder ein Reaktor ist.

14. Vorrichtung zum Messen von Ablagerungen im Inneren (12) eines Apparats (10) umfassend einen Mikrowellengenerator und eine Analyseeinheit (40), dadurch gekennzeichnet, dass das Innere (12) des Apparats (10) als Mikrowellenresonator (20) ausgeführt ist und wobei die Analyseeinheit (40) eingerichtet ist, eine Resonanzfrequenz und/oder eine Güte einer Resonanz des Mikrowellenresonators (20) zu bestimmen und daraus auf Menge und/oder Art der Ablagerungen zu schließen.
- 5
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Innere (12) des Apparats (10) mit Füllkörpern (14) gefüllt ist.
- 10
16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Apparat (10) ein Rohrbündelreaktor, ein Spaltrohr, ein Trennapparat, ein Adiabatreaktor, ein Pilotreaktor, ein Wärmetauscher, eine Kolonne oder eine Rohrleitung ist, wobei ein Durchmesser des Apparats oder eines Teils des Apparats zwischen 1 cm und 20 cm liegt.
- 15

FIG.1

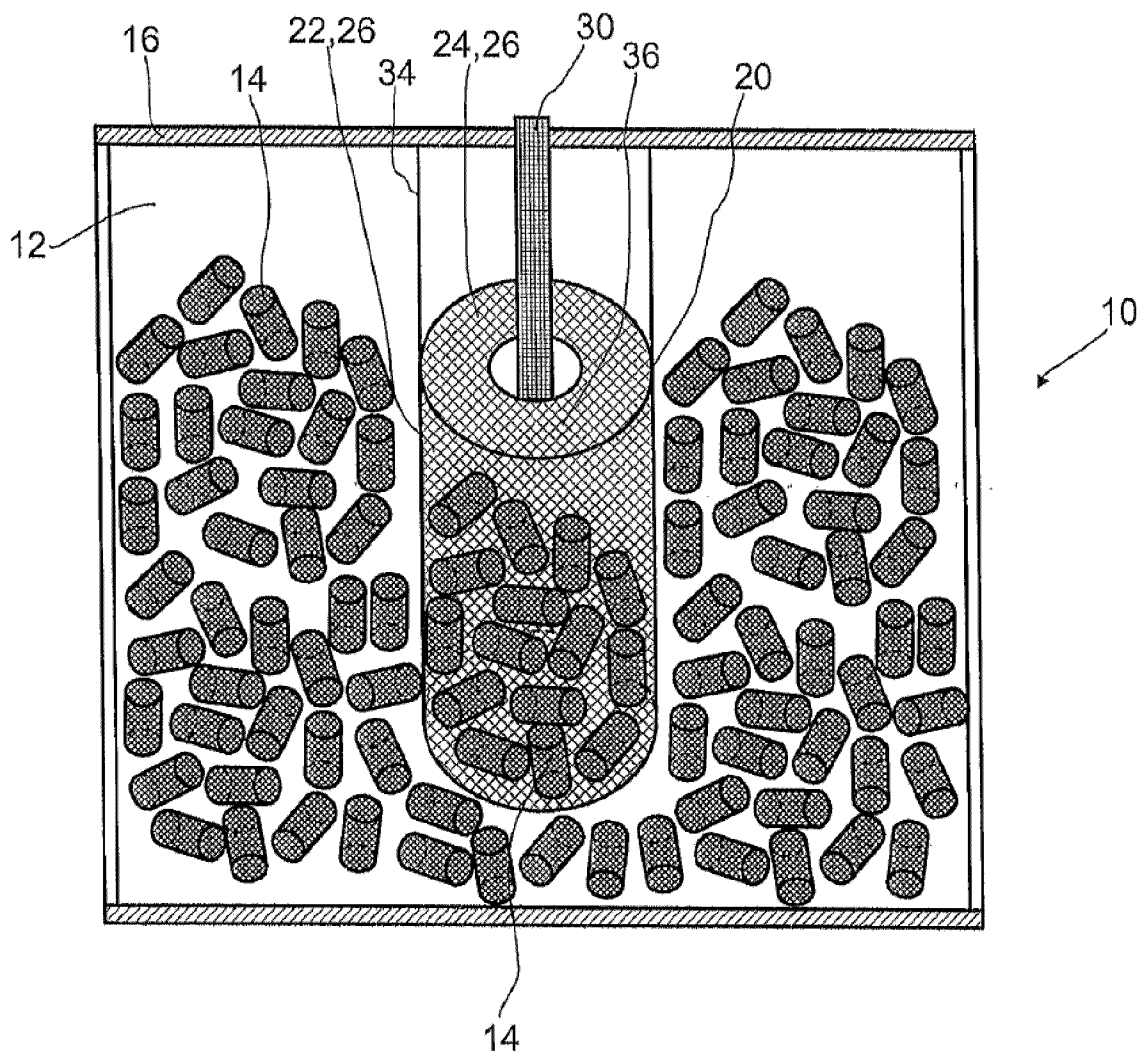


FIG.2A

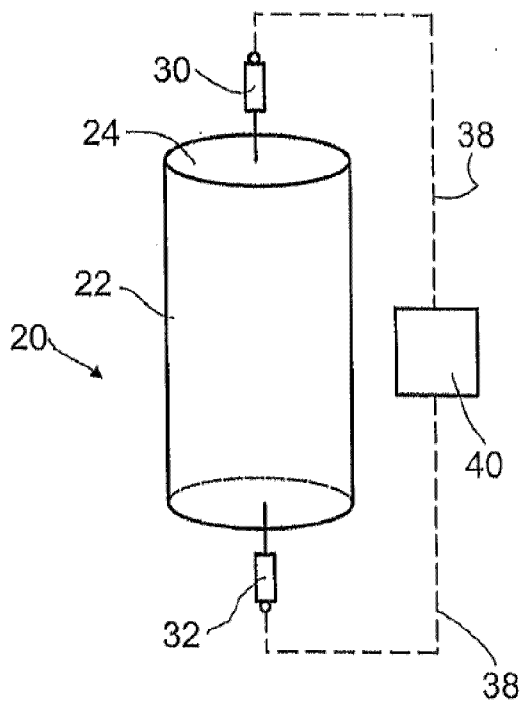


FIG.2B

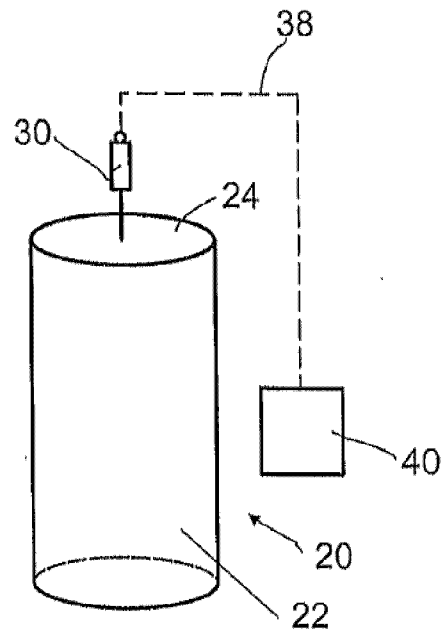


FIG.3

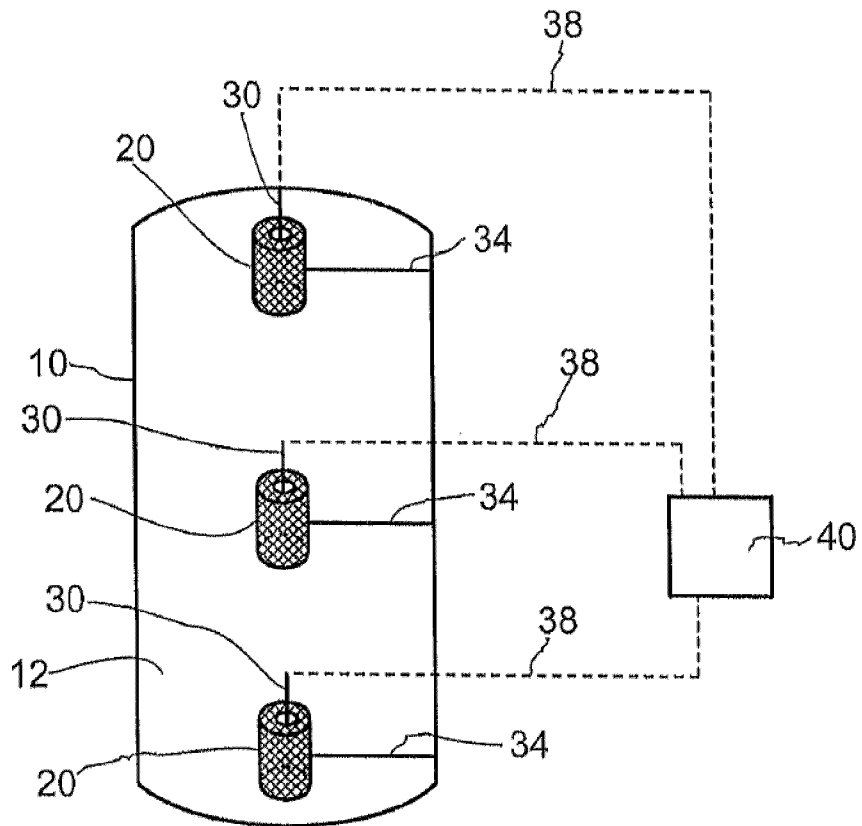


FIG.4

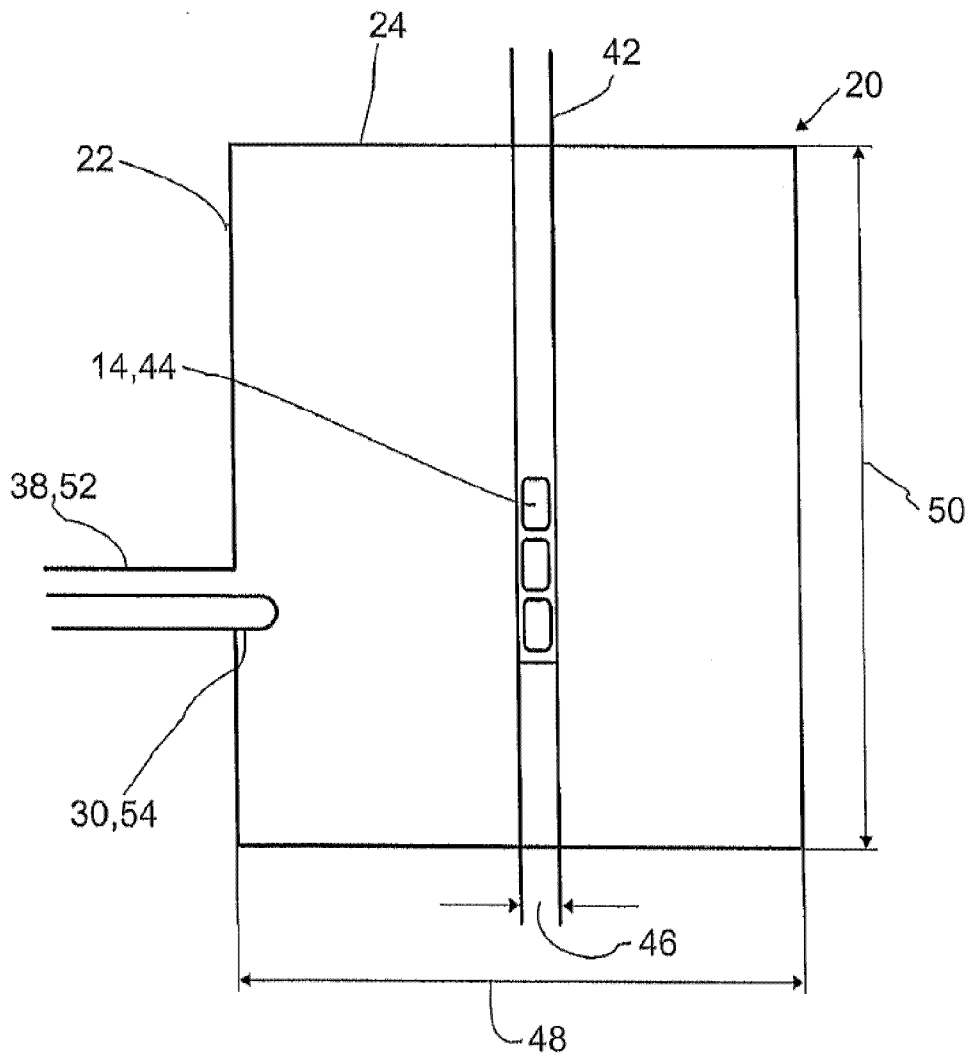


FIG.5

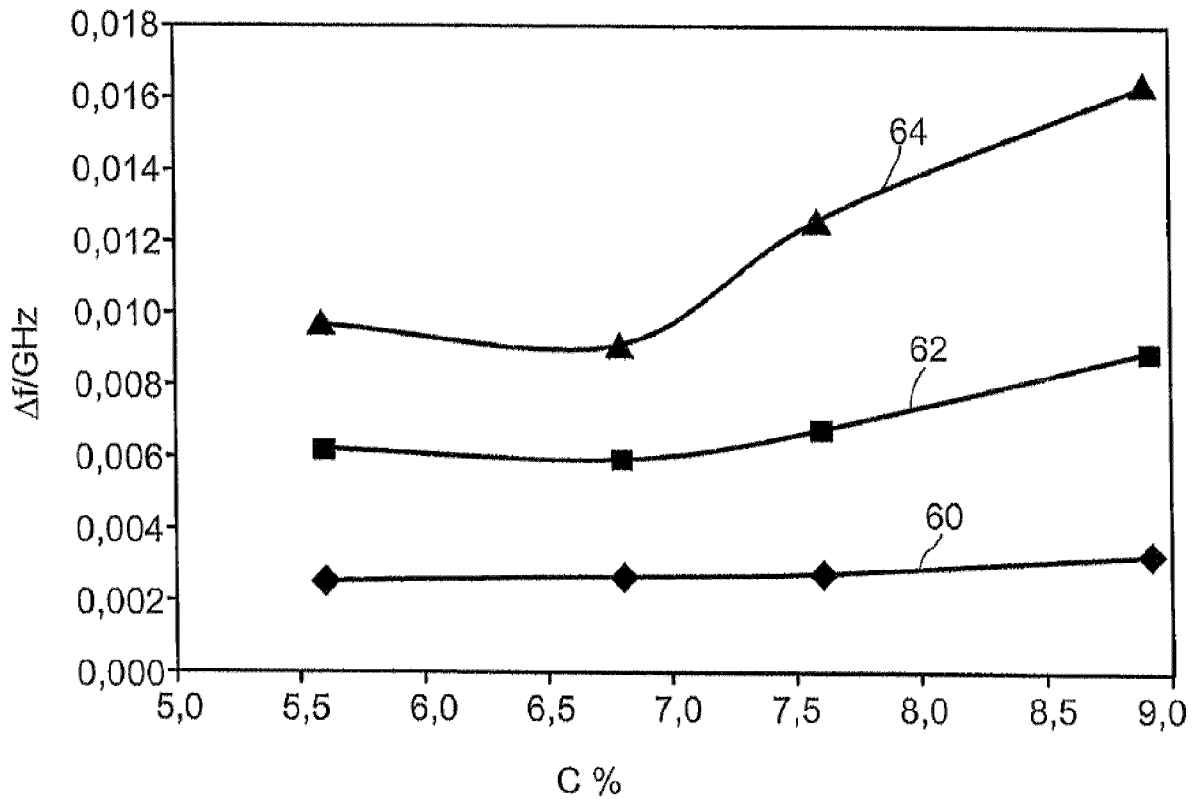


FIG.6A

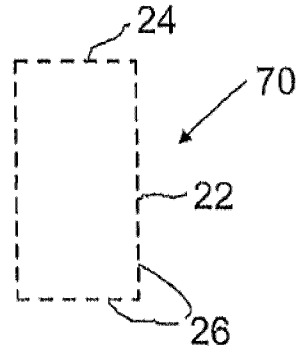


FIG.6B

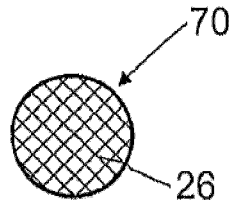


FIG.7A

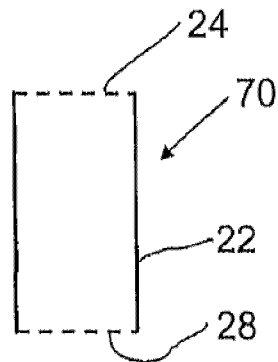


FIG.7B

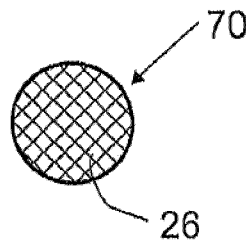


FIG.8A

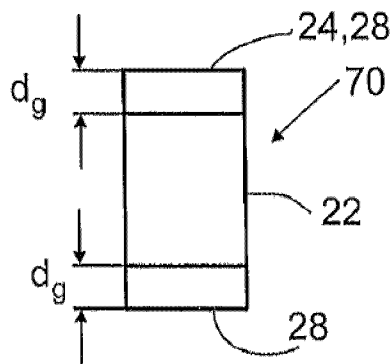


FIG.8B

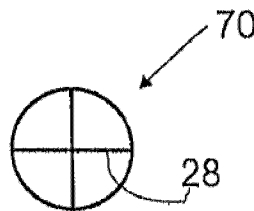


FIG.9A

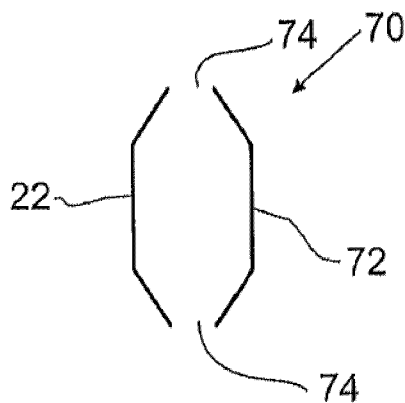


FIG.9B

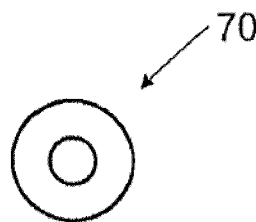


FIG.10A

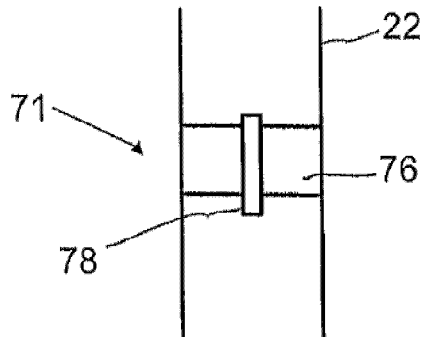


FIG.10B

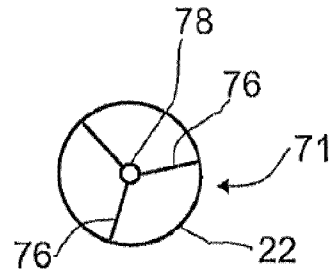


FIG.11A

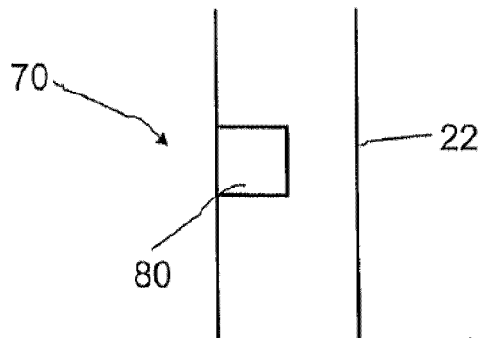


FIG.11B

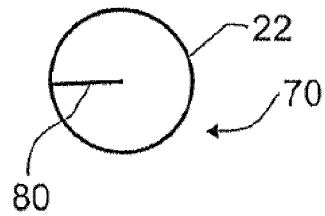


Fig. 12

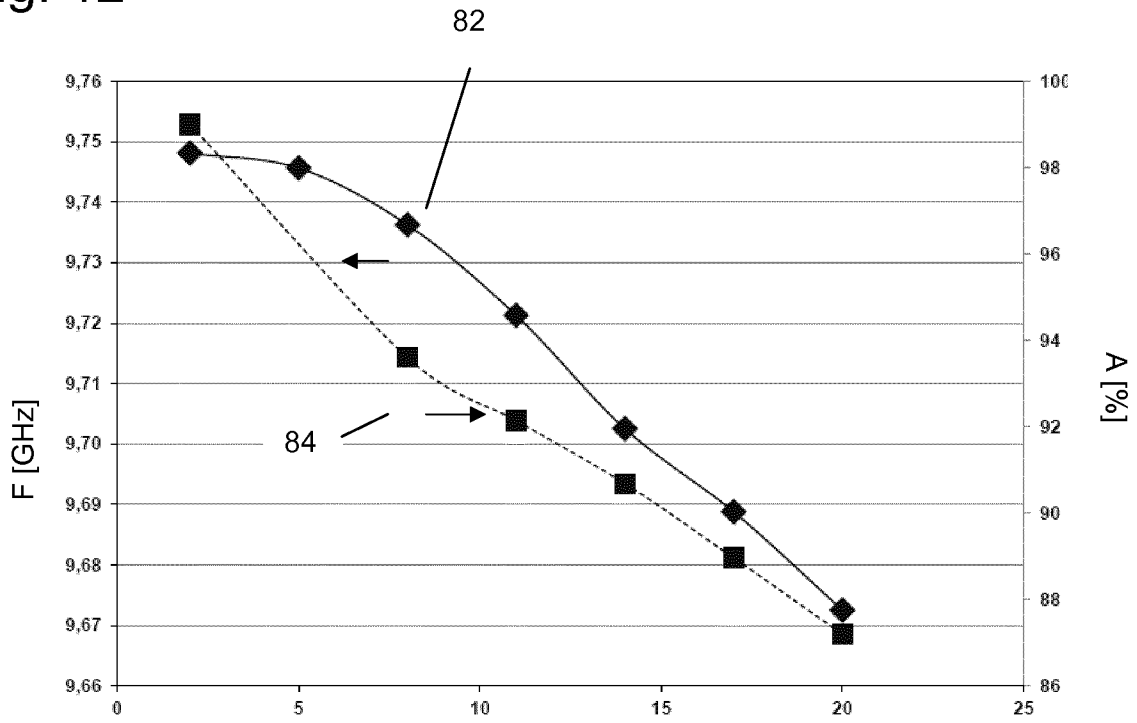
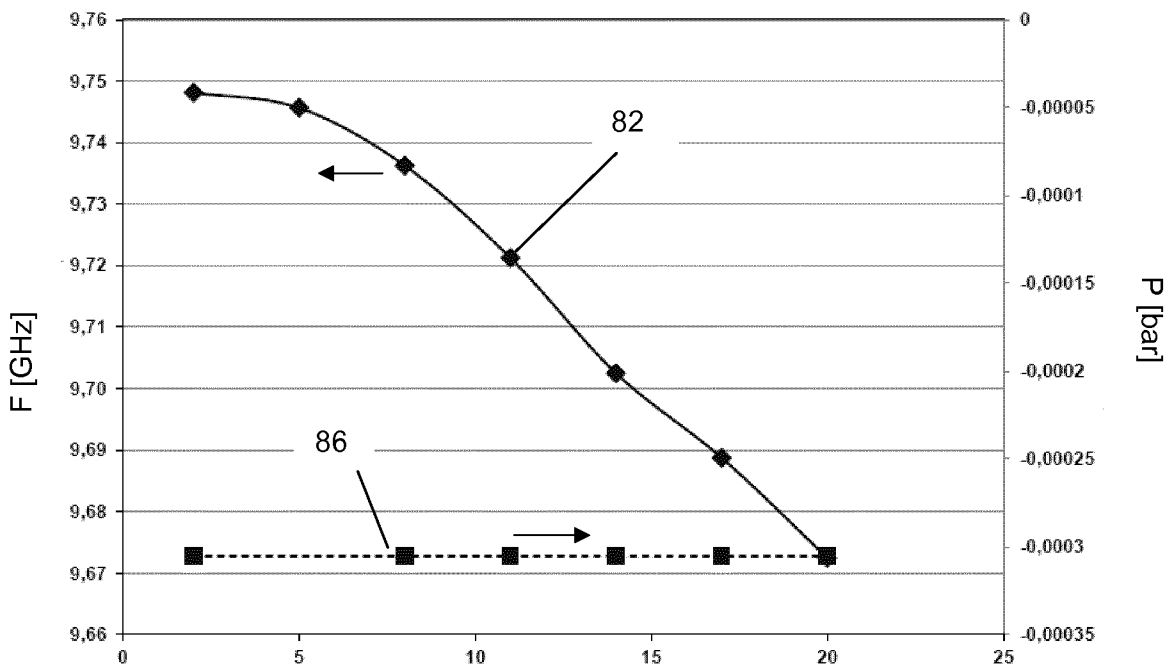


Fig. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/058127

A. 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | WO 2010/074812 A1 (BROMBERG LESLIE [US]; SAPPOK ALEXANDER [US]; KOERT PETER [US]; PARKER) 1 July 2010 (2010-07-01)<br>page 14, paragraph 3 - page 15, paragraph 2<br>page 19, paragraph 2<br>figure 3     | 1-16                  |
| X         | -----<br>US 4 477 771 A (NAGY LOUIS L [US] ET AL)<br>16 October 1984 (1984-10-16)<br>column 2, line 11 - line 21<br>column 3, line 51 - line 67<br>column 4, line 65 - column 5, line 27<br>-----<br>-/-- | 1-16                  |

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<br><br>19 June 2014 | Date of mailing of the international search report<br><br>01/07/2014 |
|---|--|

|  |  |
|--|--|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><br>Baranski, Jörg |
|--|--|

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2014/058127

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | US 2004/135585 A1 (NAGY LOUIS L [US])<br>15 July 2004 (2004-07-15)<br>paragraph [0019]<br>paragraph [0036] - paragraph [0037]<br>figures 3,4             | 1-16                  |
| X  | -----<br>US 2008/164874 A1 (WHITE JAMES [US] ET AL)<br>10 July 2008 (2008-07-10)<br>paragraph [0005]<br>paragraph [0043]<br>paragraph [0065]<br>figure 7 | 1-16                  |
| A  | -----<br>GB 2 479 741 A (TECOM AS [NO])<br>26 October 2011 (2011-10-26)<br>the whole document  | 1-16                  |
| A  | -----<br>US 5 334 941 A (KING RAY J [US])<br>2 August 1994 (1994-08-02)<br>the whole document  | 1-16                  |
|  | -----  |                       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/058127

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| WO 2010074812                          | A1               | 01-07-2010              | CN 102203392 A   |
|  |                  |                         | EP 2344732 A1    |
|  |                  |                         | JP 2012507660 A  |
|  |                  |                         | WO 2010074812 A1 |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 4477771                             | A                | 16-10-1984              | CA 1188129 A1    |
|  |                  |                         | DE 3365412 D1    |
|  |                  |                         | EP 0097416 A1    |
|  |                  |                         | JP S597249 A     |
|  |                  |                         | US 4477771 A     |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 2004135585                          | A1               | 15-07-2004              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 2008164874                          | A1               | 10-07-2008              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| GB 2479741                             | A                | 26-10-2011              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 5334941                             | A                | 02-08-1994              | NONE             |
| -----                                  |                  |                         |                  |

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES<br>INV. G01N22/00<br>ADD.  |  |   |
|--|--|---|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  |  |   |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE   |  |   |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )<br>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)<br>EPO-Internal, WPI Data  |  |   |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  |  |   |
| Kategorie*   | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.  |
| X  | WO 2010/074812 A1 (BROMBERG LESLIE [US];<br>SAPPOK ALEXANDER [US]; KOERT PETER [US];<br>PARKER) 1. Juli 2010 (2010-07-01)<br>Seite 14, Absatz 3 - Seite 15, Absatz 2<br>Seite 19, Absatz 2<br>Abbildung 3<br>----- | 1-16  |
| X  | US 4 477 771 A (NAGY LOUIS L [US] ET AL)<br>16. Oktober 1984 (1984-10-16)<br>Spalte 2, Zeile 11 - Zeile 21<br>Spalte 3, Zeile 51 - Zeile 67<br>Spalte 4, Zeile 65 - Spalte 5, Zeile 27<br>-----                    | 1-16  |
| X  | US 2004/135585 A1 (NAGY LOUIS L [US])<br>15. Juli 2004 (2004-07-15)<br>Absatz [0019]<br>Absatz [0036] - Absatz [0037]<br>Abbildungen 3,4<br>-----  | 1-16  |
|  | -/--   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/>  | Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  |  |   |
| "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen 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                            |
| "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  |  | "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden   |
| "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) |  | "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 |
| "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  |  | "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  |
| "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts   |   |
| 19. Juni 2014  | 01/07/2014   |   |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Baranski, Jörg  |   |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | US 2008/164874 A1 (WHITE JAMES [US] ET AL)<br>10. Juli 2008 (2008-07-10)<br>Absatz [0005]<br>Absatz [0043]<br>Absatz [0065]<br>Abbildung 7 | 1-16               |
| A   | -----<br>GB 2 479 741 A (TECOM AS [NO])<br>26. Oktober 2011 (2011-10-26)<br>das ganze Dokument   | 1-16               |
| A   | -----<br>US 5 334 941 A (KING RAY J [US])<br>2. August 1994 (1994-08-02)<br>das ganze Dokument<br>-----                                    | 1-16               |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/058127

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2010074812 A1                                   | 01-07-2010                    | CN 102203392 A                    | 28-09-2011                    |
|  |                               | EP 2344732 A1                     | 20-07-2011                    |
|  |                               | JP 2012507660 A                   | 29-03-2012                    |
|  |                               | WO 2010074812 A1                  | 01-07-2010                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 4477771 A                                       | 16-10-1984                    | CA 1188129 A1                     | 04-06-1985                    |
|  |                               | DE 3365412 D1                     | 25-09-1986                    |
|  |                               | EP 0097416 A1                     | 04-01-1984                    |
|  |                               | JP S597249 A                      | 14-01-1984                    |
|  |                               | US 4477771 A                      | 16-10-1984                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2004135585 A1                                   | 15-07-2004                    | KEINE                             |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2008164874 A1                                   | 10-07-2008                    | KEINE                             |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |
| GB 2479741 A                                       | 26-10-2011                    | KEINE                             |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 5334941 A                                       | 02-08-1994                    | KEINE                             |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |