



(10) **DE 10 2010 028 211 B4** 2011.11.24

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 028 211.1**  
(22) Anmeldetag: **26.04.2010**  
(43) Offenlegungstag: **27.10.2011**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **24.11.2011**

(51) Int Cl.: **G01N 30/68** (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26129,  
Oldenburg, DE**

(74) Vertreter:  
**Taruttis, Stefan, 30159, Hannover, DE**

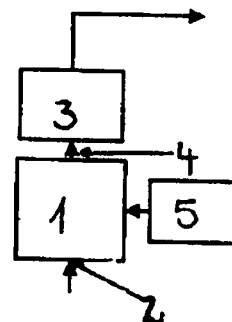
(72) Erfinder:  
**Rößner, Frank, Prof. Dr., 26131, Oldenburg, DE;  
Schoenen, Stefan, 26349, Jade, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

<b>EP</b>	<b>1 925 935</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>99/ 60 396</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>02/ 090 960</b>	<b>A2</b>

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur Detektion von Wasserstoff**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Detektion von Wasserstoff in einer Gasmischung, wobei die Vorrichtung eine Katalysatoreinheit aufweist, die mit einer Quelle bzw. einer Versorgungseinrichtung für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbunden ist und diese aufweist und die Katalysatoreinheit mittels einer Zuleitung mit einem Flammenionisationsdetektor verbunden ist, sodass die Gasmischung, insbesondere mit einem inerten Trägergas nach Durchtritt durch die Katalysatoreinheit zum FID geleitet wird. Der FID wird mit Wasserstoff als Brenngas betrieben.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verwendung in dem Verfahren für die Detektion von Wasserstoff in einer Gasmischung, insbesondere zur kontinuierlichen quantitativen Detektion von Wasserstoff in einer Gasmischung.

**[0002]** Erfindungsgemäß ist vorgesehen, Wasserstoff in einer Gasmischung, insbesondere in Mischung mit einem Trägergas, das beispielsweise aus Inertgasen besteht, mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) zu detektieren.

## Stand der Technik

**[0003]** In der Gaschromatographie wird der Gehalt an Wasserstoff ausschließlich mit einem Wärmeleitfähigkeitdetektor bestimmt, während ein Flammenionisationsdetektor (FID) kein Signal für Wasserstoff im Trägergas ergibt, und überdies Wasserstoff als Brennstoff für die Flamme verwendet.

**[0004]** Die WO 02/090960 beschreibt zur Detektion von Wasserstoff in Stickstoff als Trägergas die Verwendung der Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie, bei der das Gas durch radioaktive Bestrahlung ionisiert wird, um Ionen zu erhalten, deren Flugzeit im elektrischen Feld gemessen wird.

**[0005]** Für die Detektion von CO und CO<sub>2</sub> mittels Gaschromatographie ist bekannt, für den Nachweis von CO und CO<sub>2</sub> vor dem FID eine katalytische Reduktion mit in einem metallhaltigen Katalysator durch Zusatz von Wasserstoff durchzuführen, von CO bzw. CO<sub>2</sub> zu Methan zu reduzieren, das dann im FID detektierbar ist.

## Aufgabe der Erfindung

**[0006]** Die Aufgabe der Erfindung liegt darin, eine Vorrichtung und ein damit durchführbares Verfahren bereitzustellen, mit dem Wasserstoff auf alternative Weise mit hoher Empfindlichkeit und vorzugsweise mit einer einfachen Vorrichtung nachweisbar ist, insbesondere in der Gaschromatographie oder in der temperaturprogrammierten Reduktion von Metalloxid.

## Allgemeine Beschreibung der Erfindung

**[0007]** Die Erfindung löst die Aufgabe mit den Merkmalen der Ansprüche und insbesondere mittels einer Vorrichtung und einem Verfahren zur Detektion von Wasserstoff in einer Gasmischung, wobei die Vorrichtung eine Katalysatoreinheit aufweist, die mit einer Quelle bzw. einer Versorgungseinrichtung für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbunden ist oder diese aufweist und die Katalysatoreinheit mittels einer Zuleitung mit

einem Flammenionisationsdetektor (FID) verbunden ist, sodass die Gasmischung, insbesondere mit einem inerten Trägergas nach Durchtritt durch die Katalysatoreinheit zum FID geleitet wird. Der FID wird mit Wasserstoff als Brenngas betrieben. Das erfindungsgemäße Verfahren, das z. B. ein Verfahren zur Katalysatorcharakterisierung sein kann, zeichnet sich durch die Umsetzung von Wasserstoff zu Methan aus, das anschließend durch Flammenionisationsdetektion nachgewiesen wird.

**[0008]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist diese Detektionsvorrichtung für Wasserstoff in einer Gasmischung mittels einer Leitung mit einem Reaktor verbunden, der von wasserstoffhaltigem Gas durchströmt wird, wobei das aus dem Reaktor austretende Gas zumindest teilweise durch die Leitung zur Detektionsvorrichtung geführt wird. Ein solcher Reaktor ist vorzugsweise beheizbar und für die kontrollierte Reduktion von Katalysatorvorläufern mit einem Gehalt an oxidiertem Metall geeignet, da mittels einer solchen Vorrichtung der Verbrauch an Wasserstoff, der durch die Reduktion des Metalloxids verursacht wird, auf einfache Weise quantitativ detektiert werden kann. Entsprechend bezieht sich die Erfindung auch auf ein Verfahren zur Katalysatorherstellung mittels des Verfahrens der temperaturprogrammierten Reduktion, bei dem Wasserstoff in der Gasmischung, die aus dem Reaktor abgeleitet wird, in welchem ein Metalloxid reduziert wird, die ursprüngliche Gasmischung bildet, die zur vorzugsweise kontinuierlichen Umsetzung mit CO und/oder CO<sub>2</sub> in eine Reaktions-einheit geleitet wird. Die durch Umsetzung der wasserstoffhaltigen ursprünglichen Gasmischung mit zugesetztem CO oder CO<sub>2</sub> in der Reaktionseinheit erzeugte Gasmischung wird mit einer Zuleitung zu einem FID geleitet und mit dem FID detektiert, wobei der FID mit wasserstoffhaltigem Gas betrieben wird.

**[0009]** Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, das mit der Vorrichtung durchgeführt werden kann, liegt in der Verwendung des FID als Detektionseinheit für den Wasserstoff einer ursprünglichen Gasmischung, weil in der Leitung, die die Gasmischung zum FID führt, eine Reaktionseinheit angeordnet ist, die mit einer Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbunden ist, und kontinuierlich zugesetztes CO und/oder CO<sub>2</sub> zur kontinuierlichen Erzeugung von Methan aus dem zu analysierenden Wasserstoff der ursprünglichen Gasmischung erzeugt wird. Mittels der bevorzugt kontinuierlichen Umsetzung des Wasserstoffs der ursprünglichen Gasmischung zu Methan kann die hohe Empfindlichkeit eines FID genutzt werden, die wesentlich höher ist als die eines herkömmlich für die Detektion eingesetzten Wärmeleitfähigkeitdetektors (WLD) und stellt eine wesentlich einfachere Detektionsvorrichtung bereit, als beispielsweise einen Ionen-Mobilitäts-Spektrometer. Da die Umsetzung des Wasserstoffs der ursprünglichen Gasmischung in der Reaktionseinheit kontinuierlich

und quantitativ erfolgt, beeinträchtigt dieser Verfahrensschritt nicht die Detektion von Wasserstoff in einem kontinuierlichen Gasstrom und kann auch in der Gaschromatographie verwendet werden. Da der FID kein Signal für CO oder CO<sub>2</sub> erzeugt, kann der Reaktionseinheit CO oder CO<sub>2</sub> wahlweise kontinuierlich und im Überschuß zugeführt werden.

**[0010]** Die erfindungsgemäße Vorrichtung und das Verfahren zum Nachweis von Wasserstoff, z. B. in einem Verfahren zur Katalysatorcharakterisierung, erlauben eine sehr hohe Auflösung der Detektion von Wasserstoff in einem zu analysierenden Gasstrom, bzw. in einer zu analysierenden Gasmischung, so dass die Vorrichtung vorzugsweise an der Auslassleitung eines Reaktors angeschlossen ist, in dem eine Reaktion ablaufen gelassen werden kann, die zugesetzten Wasserstoff, vorzugsweise kontinuierlich zugesetzten Wasserstoff, verbraucht oder Wasserstoff erzeugt. Besonders bevorzugt wird die Detektionsvorrichtung an einer Auslassleitung eines Reaktors angeschlossen, der mit einem wasserstoffhaltigen Gas beschickt wird, insbesondere kontinuierlich von wasserstoffhaltigem Gas durchströmt wird, wobei die austretende Gasmischung mittels einer Austrittsleitung in die Katalysatoreinheit geleitet wird, die mit einer Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbunden ist und eine Zuleitung mit angeschlossenem FID aufweist, sodass die wasserstoffhaltige ursprüngliche Gasmischung nach Durchtritt durch die Katalysatoreinheit mittels der Zuleitung zum FID geleitet wird, und dort auf den Gehalt an Methan analysiert wird, wobei der Methangehalt der Gasmischung vollständig oder teilweise durch Umsetzung des Wasserstoffs in der Katalysatoreinheit zugeführten Gasmischung mit CO und/oder CO<sub>2</sub> erzeugt wurde.

**[0011]** Der Wasserstoff, der erfindungsgemäß mittels eines FID detektiert wird, kann aus der Zersetzung einer kohlenstofffreien Wasserstoffverbindung stammen, z. B. mittels katalytischer Zersetzung einer kohlenstofffreien Wasserstoffverbindung. Daher kann die Vorrichtung eine zusätzliche zweite Katalysatoreinheit aufweisen, die im Gasstrom vor der Katalysatoreinheit angeordnet ist, die mit der Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbunden ist. Alternativ kann die Vorrichtung zur Analyse der kohlenstofffreien Wasserstoffverbindung verwendet werden, wenn die kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung von dem in der Katalysatoreinheit enthaltenen Katalysator unter Bildung von Wasserstoff zersetzt wird. Entsprechend betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Detektion einer kohlenstofffreien Wasserstoffverbindung mittels eines mit Wasserstoff betriebenen FID, wobei vor der Umsetzung mit CO und/oder CO<sub>2</sub> in der Katalysatoreinheit in einem zusätzlichen Schritt die kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung katalytisch zu Wasserstoff umgesetzt wird. Bei dem zusätzlichen Schritt der Umsetzung der kohlenstofffreien Wasserstoffverbindung zu Wasserstoff

wird auch eine Restverbindung erzeugt. Beispiele für kohlenstofffreie Wasserstoffverbindungen sind NH<sub>3</sub>, das katalytisch zu Wasserstoff und Stickstoff umgesetzt wird, und Halogen-Wasserstoff-Verbindungen, die katalytisch zu Wasserstoff und dem Halogen umgesetzt werden, sowie Hydrazin, Hydroxylamin und HCN. Daher kann das Verfahren auch zur Detektion einer dieser Verbindungen verwendet werden, z. B. in einem Verfahren, bei dem eine kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung von einem anderen Material desorbiert wird, z. B. von einem Katalysator oder einem Trägermaterial eines Katalysators. Die zusätzliche Umsetzung einer kohlenstofffreien Wasserstoffverbindung zu Wasserstoff kann in einer zusätzlichen zweiten Katalysatoreinheit erfolgen, die in der Vorrichtung in Richtung der Gasströmung vor der mit der Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbundenen Katalysatoreinheit im Strömungsweg angeordnet ist, oder in einem Abschnitt dieser Katalysatoreinheit, wenn die kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung bei den Bedingungen der Bildung von Methan aus Wasserstoff und zugeführtem CO und/oder CO<sub>2</sub> unter Bildung von Wasserstoff zersetzt wird. Die zweite Katalysatoreinheit bzw. die mit der Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbundene Katalysatoreinheit kann zur Detektion von NH<sub>3</sub> z. B. einen Nickelkatalysator, vorzugsweise auf einem oxidischen Träger (z. B. Magnesiumoxid) aufweisen, der bevorzugt auf maximal 1300°C, z. B. auf 700 bis 1000°C bevorzugter auf 800 bis 900°C temperiert wird.

**[0012]** Die zweite Katalysatoreinheit kann eine am Einlass der methanerzeugenden Katalysatoreinheit angeschlossene Kapillare sein, die mit einem Katalysator gefüllt oder mit einem Katalysator innenseitig beschichtet ist. Denn der Katalysator der zweiten Katalysatoreinheit benötigt neben der Gasmischung, die die kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung enthält, keinen weiteren Reaktanden zur Erzeugung von Wasserstoff durch Spaltung dieser Wasserstoffverbindung. Ein Beispiel für eine solche Kapillare ist eine auf der Innenseite mit Nickel beschichtete oder mit porösem Nickel gefüllte Kapillare, z. B. aus Metall, insbesondere Edelstahl, Quarz oder Glas.

**[0013]** Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Detektionsvorrichtung kann diese insbesondere in einem Verfahren zur Reduktion einer Zusammensetzung mit einem Gehalt an oxidiertem Metall Verwendung finden, beispielsweise in einem Verfahren zur Reduktion einer Ausgangsmischung mit einem Gehalt an oxidiertem Metall, die durch Reduktion des oxidierten Metalls zu einem Katalysator, in dem das Metall bei einer niedrigeren Oxidationsstufe vorliegt, z. B. zu elementarem Metall reduziert ist, umgesetzt werden kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Detektionsverfahren daher bei der temperaturprogrammierten Reduktion für die Katalysatorcharakterisierung eingesetzt, insbesondere bei

der Reduktion oxidierten Metalls in einer Ausgangsmischung für Katalysatoren, z. B. auf Silikatbasis.

#### Genauere Beschreibung der Erfindung

**[0014]** Die Erfindung wird nun genauer mit Bezug auf die Figuren beschrieben, in denen schematisch

**[0015]** Fig. 1 ein Schaltbild einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigt,

**[0016]** Fig. 2 eine herkömmliche Anlage für die temperaturprogrammierte Reduktion für Katalysatoren zeigt und

**[0017]** Fig. 3 eine erfindungsgemäße Anlage für die temperaturprogrammierte Reduktion bei der Katalysatorcharakterisierung zeigt.

**[0018]** Wie Fig. 1 zeigt, weist die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Detektion auf oder besteht aus einer Katalysatoreinheit **1**, die einen Einlass **2** für eine wasserstoffhaltige ursprüngliche Gasmischung aufweist und eine mit dem FID **3** verbundene Zuleitung, durch welche die Gasmischung aus der Katalysatoreinheit **1** austreten gelassen und zum FID **3** geleitet wird, wobei an der Katalysatoreinheit **1** eine Versorgungseinheit **5** für CO und/oder CO<sub>2</sub> angeschlossen ist. Der FID **3** weist in üblicher Weise eine Zuleitung für Brenngas, insbesondere für ein wasserstoffhaltiges Inertgas oder Wasserstoff auf (nicht gezeigt), und ist mit einer amperometrischen Detektionseinrichtung versehen.

**[0019]** Beim Detektionsverfahren mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird eine wasserstoffhaltige Gasmischung, die durch den Einlass **2** in die Katalysatoreinheit **1** geleitet wird, mit dem aus der Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> zugeführten CO bzw. CO<sub>2</sub> zu Methan umgesetzt, das mit den verbleibenden Bestandteilen der der Katalysatoreinheit **1** zugeführten Gasmischung über die Zuleitung **4** aus der Katalysatoreinheit **1** austritt und zum FID **3** geleitet wird, wo eine Detektion mittels Flammenionisationsdetektion erfolgt.

**[0020]** Das Detektionsverfahren ermöglicht auch die Detektion von Wasserstoff in einem kontinuierlichen Verfahren, z. B. durch kontinuierliche Messung eines Stroms einer wasserstoffhaltigen Gasmischung, da die Umsetzung des Wasserstoff in der Gasmischung kontinuierlich in der Katalysatoreinheit **1** mit Hilfe des aus der Versorgungseinheit **5** zugeführten CO bzw. CO<sub>2</sub> kontinuierlich zu Methan umgesetzt wird, welches mittels der Zuleitung **4** dem FID **3** zugeführt wird, und dort kontinuierlich detektiert wird. Da der zu analysierende Wasserstoff in der Gasmischung, die der Katalysatoreinheit **1** zugeführt wird, zumindest anteilig, vorzugsweise vollständig zu Methan umgesetzt wird, kann der FID mit Wasserstoff bzw. einem was-

serstoffhaltigen Brenngas betrieben werden. Im FID wird ein Signal detektiert, das vom Wasserstoffgehalt der ursprünglichen Gasmischung abhängt, die der Katalysatoreinheit **1** zugeführt wurde.

**[0021]** Als Katalysator enthält die Katalysatoreinheit **1** vorzugsweise einen metallhaltigen Katalysator, beispielsweise Kobalt und/oder Nickel, wahlweise als Vollkatalysator oder auf einem z. B. oxidischen Träger.

**[0022]** Fig. 2 zeigt eine nicht erfindungsgemäße Vorrichtung, die zum Beispiel für die temperaturprogrammierte Reduktion von Mischungen mit Metalloxiden bei der Charakterisierung von Katalysatoren verwendet wird. Die zu reduzierende Ausgangsmischung für einen Katalysator wird in einem Reaktor **10** angeordnet, der durch Leitungen mit einer Quelle **12** für wasserstoffhaltiges Inertgas verbunden ist. Da bislang die Detektion von Wasserstoff mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD durchgeführt wurde, war es für die quantitative Messung erforderlich, sowohl das wasserstoffhaltige Inertgas, das aus der Quelle **12** zum Reaktor **10** geführt wurde, zunächst zur Kalibrierung unter Umgehung des Reaktors **10** durch eine zweite Kammer des Wärmeleitfähigkeitsdetektors zu schicken, als auch während der Reaktion im Reaktor **10**, d. h. nach Durchtritt durch den Reaktor **10**. Für die Messung mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist jeweils als Referenz das wasserstoffhaltige Inertgas aus der Quelle **12** zu messen. Da bei der Reduktion von Metalloxid im Reaktor **10** auch Wasser entsteht, für das der Wärmeleitfähigkeitsdetektor empfindlich ist, ist es erforderlich, Wasser mittels einer dem Reaktor **10** nachgeschalteten Kühlfalle **11** auszufrieren, bevor das Reaktionsgas dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Messung zugeführt wird.

**[0023]** Die erfindungsgemäße Vorrichtung, die schematisch in Fig. 3 gezeigt ist, vermeidet den Einsatz einer Kühlfalle **11** auch in Verfahren zur temperaturprogrammierten Reduktion von Metalloxiden, da die erfindungsgemäße Detektionsvorrichtung für Wasser unempfindlich ist, d. h. bei der Reduktion von Metalloxid mit einem wasserstoffhaltigen Inertgas aus der Quelle **12** entstehendes Wasser wird vom FID der Vorrichtung nicht detektiert und kann daher durch die Katalysatoreinheit **1** treten gelassen werden. Entsprechend kann eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur temperaturprogrammierten Reduktion die Detektionsvorrichtung mit Katalysatoreinheit **1**, die mit einer Versorgungseinheit **5** für CO und/oder CO<sub>2</sub> verbunden ist, mit einem daran mittels einer Zulassung **4** angeschlossenem FID **3** versehen sein, oder daraus mit einem vorgeschalteten Reaktor bestehen, der mit einer Quelle für wasserstoffhaltiges Inertgas gekoppelt ist, sodass die Vorrichtung keine Kühlfalle **11** aufweist.

**[0024]** Da die erfindungsgemäße Detektionsvorrichtung eine deutlich höhere Empfindlichkeit hat, beispielsweise um den Faktor 1000, als ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor, ist die Vorrichtung insbesondere zur Verwendung als Reaktionsvorrichtung für die temperaturprogrammierte Reduktion metalloxidhaltiger Zusammensetzungen geeignet, da auch bei sehr geringen Mengen an Metalloxid eine präzise Messung erfolgen kann.

**[0025]** Generell ist die Katalysatoreinheit **1** beheizbar, insbesondere auf 200 bis 600°C, vorzugsweise 300 bis 450°C, um eine effiziente Umsetzung des zu messenden Wasserstoffs in der Gasmischung mit dem kontinuierlich aus der Versorgungseinheit **5** der Katalysatoreinheit **1** zugeführten CO und/oder CO<sub>2</sub> zu Methan zu erlauben.

#### Beispiel 1: Detektion von Wasserstoff

**[0026]** Ein Gasstrom, der in Mischung mit Inertgas (Ar) Wasserstoff enthält, wird als wasserstoffhaltige ursprüngliche Gasmischung mit einer in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung kontinuierlich detektiert. Die ursprüngliche Gasmischung wird mit 2 mL/min einer Reaktionseinheit zugeführt, die einen Nickelkatalysator enthält und mit einer CO-Flasche verbunden ist, die als Versorgungseinheit für CO dient. CO wird der Katalysatoreinheit kontinuierlich zugeführt (ca. 0,2 mL/min), der Nickelkatalysator ist auf 380°C beheizt. Alternativ wurde die Vorrichtung aus Reaktionseinheit mit angeschlossener Versorgungseinheit für CO und der mittels einer Zuleitung an die Katalysatoreinheit angeschlossenen FID an eine herkömmliche Anlage zur Gaschromatographie angeschlossen. Bei Betrieb der Anlage mit einem inerten Trägergas (He) detektiert der FID dann ein zum Wasserstoffgehalt einer Probe proportionales Signal, wenn eine wasserstoffhaltige Gasmischung in die Probenschleife injiziert und mit dem Trägergasstrom in die Katalysatoreinheit transportiert wird.

**[0027]** Der FID wird mit Wasserstoff betrieben und detektiert ein Signal, das proportional zum Wasserstoffgehalt der ursprünglichen Gasmischung ist.

**[0028]** Zur Kontrolle wird die Zuleitung von CO zur Reaktionseinheit unterbrochen. Dabei zeigt sich, dass der FID kein Signal für Wasserstoff detektiert.

#### Beispiel 2: Detektion von NH<sub>3</sub>

**[0029]** Ein Gasstrom, der in Mischung mit Inertgas (Ar) NH<sub>3</sub> enthält, wird kontinuierlich mit 2 mL/min durch eine zweite Katalysatoreinheit mit einem Nickelkatalysator bei 700°C geleitet, die vor der Katalysatoreinheit der in Beispiel 1 verwendeten Vorrichtung angeordnet war. Die zweite Katalysatoreinheit erzeugte entsprechend des Reaktionsgleichgewichts bei der Temperatur des Nickelkatalysators Wasser-

stoff und Stickstoff. Die aus der zweiten Katalysatoreinheit abgeleitete Gasmischung wurde als ursprüngliche Gasmischung mit einer in **Fig. 1** gezeigten Vorrichtung kontinuierlich detektiert. Entsprechend Beispiel 1 wird der Katalysatoreinheit kontinuierlich CO zugeführt (ca. 0,2 mL/min), deren Nickelkatalysator auf 380°C beheizt ist.

**[0030]** Alternativ wurde die Vorrichtung aus Reaktionseinheit mit angeschlossener Versorgungseinheit für CO und der mittels einer Zuleitung an die Reaktionseinheit angeschlossenen FID an eine herkömmliche Anlage zur Gaschromatographie angeschlossen. Bei Betrieb der Anlage mit einem inerten Trägergas (He) detektiert der FID dann ein zum Ammoniakgehalt einer Probe proportionales Signal, wenn eine ammoniakhaltige Gasmischung in die Probenschleife injiziert und mit dem Trägergasstrom zunächst in die zweite Katalysatoreinheit und dann in die Katalysatoreinheit, an die eine Versorgungseinheit für CO angeschlossen ist, transportiert wird.

**[0031]** Der FID wird mit Wasserstoff betrieben und detektiert ein Signal, das proportional zum Wasserstoffgehalt der ursprünglichen Gasmischung ist.

**[0032]** Zur Kontrolle wird die Zuleitung von CO zur Reaktionseinheit unterbrochen. Dabei zeigt sich, dass der FID kein Signal für Wasserstoff detektiert.

#### Vergleichsbeispiel: Temperaturprogrammierte Reduktion eines Metalloxids

**[0033]** In einer Vorrichtung entsprechend **Fig. 2** wird ein Zeolith in Mischung mit einem Metalloxid in den Reaktor eingebracht und während des Spülens mit Inertgas (Ar) erwärmt, um gebundenes Wasser zu entfernen. Die Leitung zwischen dem Reaktor und einer in der Leitung zum WLD angeordneten Kühlfalle ist beheizt, um die unkontrollierte Kondensation von Wasser in der Leitung zu verhindern. Zur Einstellung eines stationären Betriebszustands wird das reduzierende Gemisch aus H<sub>2</sub> in Ar durch eine Kammer des WLD geleitet und unter Umgehung des Reaktors durch die Kühlfalle und durch die andere Kammer des WLD. Anschließend wird der Gasstrom aus H<sub>2</sub> in Ar durch den Reaktor geleitet und der Reaktor wird aufgeheizt. Die Reduktion des Metalloxids führt zur Verminderung des Wasserstoffgehalts der Gasmischung, die aus dem Reaktor tritt und im WLD gemessen wird. Die Verminderung des Wasserstoffgehalts im kontinuierlichen Strom der aus dem Reaktor austretenden Gasmischung wird als Anstieg des Signals des WLD detektiert.

#### Beispiel 3: Temperaturprogrammierte Reduktion eines Metalloxids zur Katalysatorcharakterisierung

**[0034]** In eine Vorrichtung von **Fig. 3**, die in demselben Reaktor Zeolith in Mischung mit einem Metall-

oxid wie im Vergleichsbeispiel enthält, wird die Katalysatoreinheit, die einen Nickelkatalysator enthält, auf 380°C temperiert und kontinuierlich mit CO beschickt, wie in Beispiel 1 beschrieben. Mittels einer Zuleitung wird die aus der Katalysatoreinheit austretende Gasmischung einem FID zugeführt, der mit Wasserstoff als Brenngas betrieben wird. Diese Vorrichtung enthält keine Kühlfalle, da der FID für Wasser, das bei der Reduktion des Metalloxids entsteht, kein Signal detektiert.

**[0035]** Zur Einstellung eines stationären Betriebszustands wird der Reaktor umgangen und H<sub>2</sub> in Ar wird durch die Katalysatoreinheit und den FID geleitet und es zeigt sich, dass ein von der Konzentration des Wasserstoffs in der der Katalysatoreinheit zugeführten Gasmischung abhängiges Signal durch den FID detektiert wird.

**[0036]** Bei kontinuierlicher Durchströmung des Reaktors mit H<sub>2</sub> in Ar aus der Quelle wird der Reaktor von Raumtemperatur an erwärmt. Die Verminderung des Wasserstoffgehalts des H<sub>2</sub> in Ar durch die einsetzende Reduktion des Metalloxids im Reaktor wird als Verminderung des Signals gemessen, das vom FID detektiert wird. Ein Effekt des bei der Reduktion des Metalloxids entstehenden Wassers auf das vom FID detektierte Signal wird nicht beobachtet.

**[0037]** Es hat sich gezeigt, dass die Empfindlichkeit der Messung des Wasserstoffverbrauchs in der temperaturprogrammierten Reduktion mit dem Verfahren, das mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung durchgeführt wird, signifikant höher ist, als im Verfahren gemäß Vergleichsbeispiel. Daher können mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung detailliertere Analysen des Verlaufs der temperaturprogrammierten Reduktion, insbesondere in der Katalysatorcharakterisierung, durchgeführt werden, als mit der Vorrichtung des Vergleichsbeispiels. Dabei hat die erfindungsgemäße Vorrichtung noch den Vorteil eines einfacheren Aufbaus, insbesondere weil sie keine Kühlfalle aufweist.

Beispiel 4: Charakterisierung von Katalysatoren durch Messung der Desorption von NH<sub>3</sub>

**[0038]** Die in Beispiel 3 verwendete Vorrichtung wurde zusätzlich mit einer zweiten Katalysatoreinheit versehen, die zwischen dem Reaktor und der mit der Versorgungseinheit für CO und/oder CO<sub>2</sub> gekoppelten Katalysatoreinheit angeordnet war. Der Reaktor wurde mit einem mit NH<sub>3</sub> beladenen Alumosilikatkatalysator beschickt. Der Reaktor wurde programmiert erwärmt und kontinuierlich mit Inertgas gespült. Das austretende NH<sub>3</sub>-haltige Inertgas wurde der zweiten Katalysatoreinheit (Ni-Katalysator, 700°C) zugeführt und dann der anschließend angeschlossenen Katalysatoreinheit, der kontinuierlich mit CO zugeführt wurde. Der anschließend angeordnete FID detektierte

Signale, die bei der jeweils eingestellten Temperatur des Reaktors für die Desorption von NH<sub>3</sub> gemessen wurden, z. B. mittels WLD. Dieses Beispiel zeigt, dass mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung, die zusätzlich zur Umsetzung von Wasserstoff zu Methan in der Katalysatoreinheit noch den Schritt der Erzeugung von Wasserstoff aus NH<sub>3</sub> umfasst, z. B. in einer vorgeschalteten zweiten Katalysatoreinheit, bzw. mit dem damit durchgeführten Verfahren eine Detektion von kohlenstofffreien gasförmigen Wasserstoffverbindungen mittels des FID möglich ist.

#### Bezugszeichenliste

- |           |  |
|-----------|--|
| <b>1</b>  | Katalysatoreinheit                                 |
| <b>2</b>  | Einlass  |
| <b>3</b>  | FID  |
| <b>4</b>  | Zuleitung  |
| <b>5</b>  | Versorgungseinheit für CO und/oder CO <sub>2</sub> |
| <b>10</b> | Reaktor  |
| <b>11</b> | Kühlfalle  |
| <b>12</b> | Quelle für wasserstoffhaltiges Gas                 |

#### Patentansprüche

1. Vorrichtung zur kontinuierlichen Detektion von Wasserstoff in einer Gasmischung, gekennzeichnet durch eine Katalysatoreinheit (1), die einen Einlass für die Gasmischung aufweist, mit einer Versorgungseinheit (5) zur kontinuierlichen Zuführung von CO und/oder CO<sub>2</sub> in die Katalysatoreinheit (1) verbunden ist und mittels einer Zuleitung (4) mit einem Flammenionisationsdetektor (3) verbunden ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung aus einer Katalysatoreinheit (1), die einen Einlass für die Gasmischung aufweist, einer mit der Katalysatoreinheit verbundenen Versorgungseinheit (5) zur kontinuierlichen Zuführung von CO und/oder CO<sub>2</sub> in die Katalysatoreinheit (1) und einen mittels einer Zuleitung (4) mit der Katalysatoreinheit verbundenen Flammenionisationsdetektor (3) besteht.

3. Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoreinheit (1) einen metallhaltigen Katalysator zur Umsetzung von Wasserstoff und CO und/oder CO<sub>2</sub> aufweist, sowie eine Temperiereinrichtung zur Temperierung des Katalysators auf 100 bis 450°C.

4. Vorrichtung für die temperaturprogrammierte Reduktion von Mischungen, die ein Metalloxid enthalten, gekennzeichnet durch eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Detektion nach einem der voranstehenden Ansprüche und dadurch, dass am Einlass der Katalysatoreinheit (1) ein beheizbarer Reaktor (10) mittels einer Leitung angeschlossen ist, wobei der Reaktor (10) an eine Quelle (12) von wasserstoffhaltigem Gas angeschlossen ist, aus welcher der Re-

aktor (**10**) kontinuierlich von wasserstoffhaltigem Gas durchströmbar ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Reaktor (**10**) und dem Flammenionisationsdetektor (**3**) keine Einrichtung zur Abscheidung einer Komponente einer Gas-mischung angeordnet ist, insbesondere keine Kühlfalle (**11**).

6. Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass an dem Einlass der Katalysatoreinheit (**1**) zusätzlich eine zweite Katalysatoreinheit zum Durchtritt der Gasmischung angeschlossen ist, wobei die zweite Katalysatoreinheit einen Katalysator enthält, der eine kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung zu Wasserstoff zersetzt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Katalysatoreinheit eine am Einlass der Katalysatoreinheit (**1**) angeschlossene Kapillare ist, die mit einem Katalysator gefüllt oder innenseitig beschichtet ist.

8. Verfahren zur Detektion von Wasserstoff in einem kontinuierlichen Strom einer mit wasserstoffhaltigen Gasmischung, gekennzeichnet durch die Umsetzung der wasserstoffhaltigen Gasmischung in einer Katalysatoreinheit (**1**), welcher kontinuierlich CO und/oder CO<sub>2</sub> zugeführt wird, wobei die aus der Katalysatoreinheit austretende Gasmischung kontinuierlich einem mit einem wasserstoffhaltigen Brenngas betriebenen Flammenionisationsdetektor (**3**) zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der kontinuierliche Strom ein inertes Trägergas enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in der Katalysatoreinheit (**1**) auf 100 bis 450°C temperiert ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserstoffhaltige Gasmischung aus einem Reaktor (**10**) abgeleitet wird, in welchem eine metalloxidhaltige Mischung angeordnet ist, und dem Reaktor (**10**) kontinuierlich eine Mischung aus Wasserstoff und Inertgas aus einer Quelle (**12**) zugeführt wird, während der Reaktor (**10**) aufgeheizt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser, das in einem Gas enthalten ist, nicht durch Kondensation oder Ausfrieren abgetrennt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserstoffhaltige Gasmischung durch katalytische Spaltung einer Gas-

mischung erzeugt wird, die eine gasförmige kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung enthält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die gasförmige kohlenstofffreie Wasserstoffverbindung NH<sub>3</sub>, Hydrazin, Hydroxylamin oder HCN ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

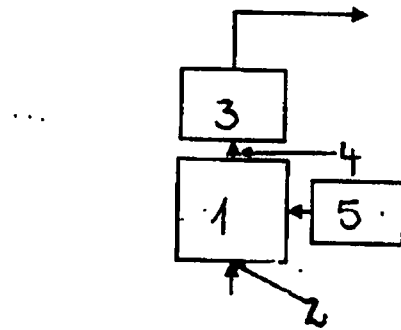


Fig. 2

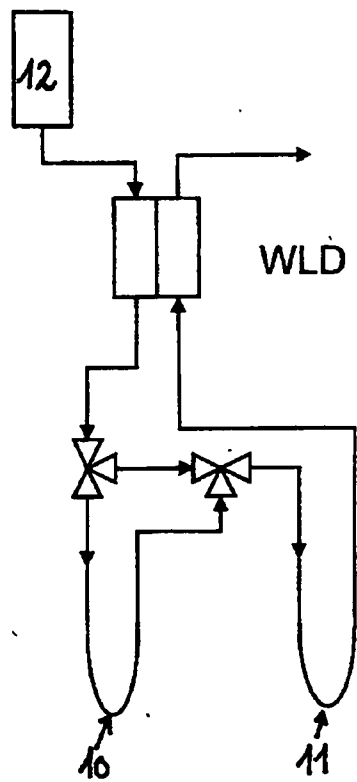


Fig. 3

