



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **391 311 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3248/87

(51) Int.Cl.⁵ : **C01B 21/20**
C01B 21/28, G01N 37/00

(22) Anmeldetag: 10.12.1987

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 3.1990

(45) Ausgabetag: 25. 9.1990

(30) Priorität:

13.12.1986 DE 3642609 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

HEIDRICH KARL HERMANN DR.
D-4300 ESSEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PRÜFGASGEMISCHEN MIT STICKSTOFFOXIDEN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG EINES SOLCHEN VERFAHRENS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Prüfgasgemischen mit Stickstoffoxiden wie NO und/oder NO₂ zur Kalibrierung von NO/NO₂-Analysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas, insbesondere Luft, Ammoniak (NH₃) in bestimmter Menge zur Erzielung einer bestimmten Konzentration von Ammoniak im Trägergas beige-mischt wird, daß das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch über bzw. durch eine Reaktion des Ammoniak mit dem Sauerstoff förderndes Katalysatormaterial bestimmter Temperatur geleitet und dabei das Ammoniak mit Sauerstoff mit hohem Wirkungsgrad zu Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) und ggf. weiteren Verbrennungsprodukten verbrannt wird und daß das das Katalysatormaterial verlassende Gasgemisch als Prüfgasgemisch dient. Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

AT 391 311 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Prüfgasgemischen mit Stickstoffoxiden wie NO und/oder NO₂ zur Kalibrierung von NO/NO₂-Analysatoren. Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung eines solchen Verfahrens.

5 Bislang verwendete Verfahren zur Herstellung von Prüfgasgemischen mit Stickstoffoxiden wie NO und/oder NO₂, allgemein also NO/NO_x-Prüfgasgemischen, zur Kalibrierung derartiger Analysatoren sind in verschiedener Form bekannt (vgl. u. a. DE-PS 29 04 872). Kurzgefaßt sind derzeit folgende Kalibrierungsverfahren bekannt.

10 In einem ersten bekannten Verfahren wird mit einem handelsüblichen Prüfgasgemisch gearbeitet. Handelsübliche Prüfgasgemische sind hinsichtlich ihrer Konzentrationen einerseits nicht zuverlässig, andererseits instabil. Diese Prüfgasgemische sind im übrigen zumeist in hoher Konzentration vorgegeben, so daß eine zusätzliche Verdünnung erforderlich ist.

Bei einem weiteren bekannten Verfahren wird mit Permeationsröhrchen für Stickstoffdioxid gearbeitet. Das ist relativ teuer und durch chemische Veränderungen des Stickstoffdioxids infolge von Verunreinigungen des Ausgangsgases nicht optimal zuverlässig. Außerdem ist so nur Stickstoffdioxid zu erhalten, so daß Stickstoffoxid entweder zusätzlich durch ein Prüfgas aus einer Vorratsflasche bereitgestellt werden oder durch 15 Reduktion an einem Hochtemperatur-Konverter erzeugt werden muß.

Schließlich ist auch Titration von Stickstoffoxid mit Ozon zur Herstellung von Stickstoffdioxid in der Gasphase möglich. Hierzu ist aber Stickstoffoxid als Ausgangsprodukt erforderlich. Außerdem sind komplizierte Dosiereinrichtungen notwendig.

20 Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein für die praktische Anwendung optimal geeignetes, leicht durchzuführendes Verfahren zur Herstellung von Prüfgasgemischen der in Rede stehenden Art sowie eine zur Durchführung eines solchen Verfahrens geeignete Vorrichtung anzugeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem die zuvor aufgezeigte Aufgabe gelöst ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas, insbesondere Luft, Ammoniak (NH₃) in bestimmter Menge zur Erzielung einer bestimmten Konzentration von Ammoniak im Trägergas beigemischt 25 wird, daß das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch über bzw. durch eine Reaktion des Ammoniak mit dem Sauerstoff förderndes Katalysatormaterial bestimmter Temperatur geleitet und dabei das Ammoniak mit Sauerstoff mit hohem Wirkungsgrad zu Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) und ggf. weiteren Verbrennungsprodukten verbrannt wird und daß das das Katalysatormaterial verlassende Gasgemisch als Prüfgasgemisch dient. Erfindungsgemäß ist erkannt worden, daß man überraschenderweise ein als Oswald- 30 Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure schon seit Jahrzehnten bekanntes Oxidationsverfahren zur Herstellung von Prüfgasgemischen zur Kalibrierung von NO/NO₂-Analysatoren einsetzen kann. Das überraschende an dieser Erkenntnis ist, daß durch die geeignete Wahl der Temperatur des Katalysatormaterials und der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergas-/Ammoniak-Gemisches über das Katalysatormaterial die Konzentration von Stickstoffoxid bzw. Stickstoffdioxid im austretenden Prüfgasgemisch äußerst exakt eingestellt werden kann. Damit steht nunmehr ein Verfahren zur Kalibrierung von Analysatoren der in Rede stehenden Art 35 zur Verfügung, das verfahrenstechnisch sehr einfach, preiswert durchzuführen und äußerst genau ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den dem Anspruch 1 nachgeordneten Ansprüchen 2 bis 9 beschrieben. Diese Ansprüche werden in Verbindung mit der Erläuterung anhand der Zeichnung weiter erläutert. Hervorzuheben ist aber hier schon, daß das Katalysatormaterial 40 zweckmäßigerweise Platin, eine Platin-/Iridium-Verbindung, eine Platin-/Rhodium-Verbindung od. dgl. auf einem Trägermaterial, insbesondere auf Silica-Pellets, auf einem Trägernetz od. dgl., ist.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß eine Trägergas-Speiseeinheit für Trägergas, insbesondere Luft, eine Ammoniak-Speiseeinheit für Ammoniak und mindestens eine Katalysatorstrecke vorgesehen sind, daß der Ausgang der Trägergas-Speiseeinheit über eine Strömungsverbindung mit dem Eingang der Katalysatorstrecke verbunden ist, daß der 45 Ausgang der Ammoniak-Speiseeinheit über eine Dosierverbindung mit der Strömungsverbindung verbunden ist und daß zur Steuerung der Strömung in der Katalysatorstrecke verschiedene Ventile, insbesondere Dosierventile, vorgesehen sind.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Vorrichtung sind in den Ansprüchen 11 bis 19 50 beschrieben. Diese Ansprüche werden im übrigen auch in Verbindung mit der Erläuterung anhand der Zeichnung noch näher erläutert.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel schematisch darstellenden Zeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigt

55 Fig. 1 ein Blockschaltbild einer Vorrichtung zur Herstellung von Prüfgasgemischen mit Stickstoffoxiden wie NO und/oder NO₂ zur Kalibrierung von NO/NO₂-Analysatoren,

Fig. 2 in vergrößerter, schematischer Darstellung ein Ausführungsbeispiel einer Katalysatorstrecke einer Vorrichtung gemäß Fig. 1 und

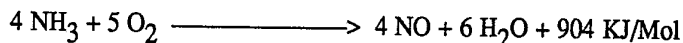
Fig. 3 eine Prinzipdarstellung der Einspeisung des erfindungsgemäß erzeugten Prüfgasgemisches in einen NO/NO₂-Analysator.

60 Anhand von Fig. 1 der Zeichnung läßt sich zunächst das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von

Prüfgasgemischen mit Stickstoffoxiden wie NO und/oder NO₂ zur Kalibrierung von NO/NO₂-Analysatoren gut nachvollziehen. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas, insbesondere Luft, Ammoniak (NH₃) in bestimmter Menge zur Erzielung einer bestimmten Konzentration von Ammoniak im Trägergas beigemischt wird, daß das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch über bzw. durch eine

5 Reaktion des Ammoniak mit dem Sauerstoff förderndes Katalysatormaterial bestimmter Temperatur geleitet und dabei das Ammoniak mit Sauerstoff mit hohem Wirkungsgrad zu Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) und ggf. weiteren Verbrennungsprodukten verbrannt wird und daß das das Katalysatormaterial verlassende Gasgemisch als Prüfgasgemisch dient.

10 Der Sauerstoff im Trägergas kann zunächst als molekularer Sauerstoff vorliegen. Dann läuft am Katalysatormaterial folgende Reaktion ab:



15 Das nach dieser Reaktionsgleichung gebildete Stickstoffoxid kann mit überschüssigem Luftsauerstoff weiter zu Stickstoffdioxid reagieren, je nachdem, wie hoch der Überschuß an Luftsauerstoff ist. Will man eine besonders hohe Ausbeute an Stickstoffdioxid haben, so empfiehlt es sich, daß der Sauerstoff, insbesondere zusätzlich, als Ozon (O₃) vorliegt. In diesem Zusammenhang empfiehlt es sich verfahrenstechnisch besonders, daß das Trägergas normalerweise nur molekularen Sauerstoff enthält, wie das beispielsweise bei trockener Luft der Fall ist. Dem Trägergas kann dann wahlweise Ozon beigemischt werden. Dieses Ozon kann aus einer Vorratsflasche

20 stammen und im eigentlichen Sinne des Wortes dem Trägergas beigemischt werden, es kann aber auch im Trägergas selbst durch Energiezufuhr zum molekularen Sauerstoff in an sich bekannter Weise erzeugt werden (Ozonisierung durch Zufuhr von Lichtenergie, beispielsweise von einer Quecksilberdampflampe).

Verfahrenstechnisch von besonderer Bedeutung ist eine Verfahrensweise, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Konzentration von Ammoniak im Trägergas konstant gehalten und die Konzentration von Stickstoffoxid und ggf. auch von Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch durch Veränderung der Temperatur des Katalysatormaterials gesteuert wird. Grundsätzlich könnte man zur Einstellung der Konzentration im Prüfgasgemisch auch die Konzentration des Ammoniaks im Trägergas verändern. Diese Steuerungstechnik ist aber äußerst kritisch. Dementgegen ist die Steuerung der Konzentration im Prüfgasgemisch über die Veränderung der Temperatur des Katalysatormaterials leicht und genau möglich. Je höher die Temperatur des Katalysatormaterials ist, desto höher

30 ist die Konzentration von Stickstoffoxid bzw. Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch. Zweckmäßigerweise wird die tatsächlich erreichte Konzentration von Stickstoffoxid im Prüfgasgemisch auf den zu kalibrierenden Meßbereich des nachgeschalteten Analysators abgestimmt. Besonders zweckmäßig ist es, im oberen Drittel des Meßbereichs zu kalibrieren.

Nach einer weiteren Lehre der Erfindung ist es verfahrensmäßig auch besonders zweckmäßig, daß zur Steuerung der Konzentration von Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch auch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergas-/Ammoniak-Gemisches im Bereich des Katalysatormaterials verändert wird. Bei vorgegebener Temperatur des Katalysatormaterials und vorgegebener Strömungsgeschwindigkeit des in seiner Konzentration konstanten Trägergas-/Ammoniak-Gemisches tritt aus der Katalysatorstrecke ein Prüfgasgemisch mit exakt bestimmter Konzentration von Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid aus. Man kann nun

40 die Konzentration im Prüfgasgemisch, die nach der zuvor erläuterten Verfahrensweise konstant gehalten werden kann, als Maximalkonzentration vorgeben und durch Verdünnung des Prüfgasgemisches in einer anschließenden Verdünnungsstrecke zu genau bestimmten, niedrigeren Konzentrationen kommen.

Will man einen Analysator in verschiedenen Meßbereichen kalibrieren, so empfiehlt es sich, daß durch Parallelschalten mehrerer Katalysatorstrecken mit auf unterschiedlichen Temperaturen befindlichen Katalysatormaterialien mehrere unterschiedliche Konzentrationen von Stickstoffoxid und/oder Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch wahlweise erzeugt werden. Gerade bei mehreren parallelgeschalteten Katalysatorstrecken empfiehlt sich eine nachgeschaltete Verdünnungsstrecke aus den zuvor erläuterten Gründen.

Hinsichtlich der Wahl des Katalysatormaterials finden sich im allgemeinen Teil der Beschreibung schon einige Hinweise, so daß sich hier weitere Ausführungen erübrigen.

50 Fig. 1 zeigt nun in schematischer, blockartiger Darstellung ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Durchführung eines zuvor erläuterten Verfahrens. Diese Vorrichtung ist zunächst dadurch gekennzeichnet, daß eine Trägergas-Speiseeinheit (1) für Trägergas, insbesondere Luft, eine Ammoniak-Speiseeinheit (2) für Ammoniak und mindestens eine Katalysatorstrecke (3) vorgesehen sind, daß der Ausgang der Trägergas-Speiseeinheit (1) über eine Strömungsverbindung (4) mit dem Eingang der Katalysatorstrecke (3) verbunden ist, daß der Ausgang der Ammoniak-Speiseeinheit (2) über eine Dosierverbindung (5) mit der Strömungsverbindung (4) verbunden ist und daß zur Steuerung der Strömung in der Katalysatorstrecke (3) verschiedene Ventile, insbesondere Dosierventile (6), vorgesehen sind. Durch Einstellung der Dosierventile (6) wird die Konzentration von Ammoniak im Trägergas-/Ammoniak-Gemisch sowie der Volumenstrom dieses Gemisches in der Strömungsverbindung (4) eingestellt. Dieser Volumenstrom tritt in die Katalysatorstrecke (3) ein und durchströmt das dort befindliche Katalysatormaterial, beispielsweise Platin auf Silica-Pellets. Im hier

dargestellten Ausführungsbeispiel läßt sich beispielsweise ein Volumenstrom von 100 ml/min einstellen. Durch genaue Steuerung der Temperatur des Katalysatormaterials in der Katalysatorstrecke (3) wird am Ausgang der Katalysatorstrecke (3) ein Prüfgasgemisch mit einer genau bestimmten Konzentration von Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) auftreten. Im hier dargestellten Ausführungsbeispiel werden bei einer Temperatur des

5 Katalysatormaterials von 473 K eine Konzentration von 40 ppbNO und bei 593 K eine Konzentration von 700 ppbNO bei gleichbleibend 100 ppbNO₂ erreicht. Dies geschieht im hier dargestellten Ausführungsbeispiel dadurch, daß das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch über eine Strecke von 20 mm und mit einem Strömungsquerschnitt von 50 mm² das auf entsprechender Temperatur befindliche Katalysatormaterial durchströmt.

10 Eine NO-Konzentration von 40 ppb läßt sich beispielsweise für einen Analysator im Meßbereich mit Maximalausschlag 50 ppbNO verwenden. Eine Konzentration von 700 ppbNO im Prüfgasgemisch erlaubt eine Kalibrierung eines Analysators mit dem Meßbereich maximal 1.000 ppbNO. Es liegt auf der Hand, daß dies nur Beispielrechnungen für einen möglicherweise besonders häufig verwendeten Analysatortyp sind.

Fig. 2 zeigt nun den Aufbau einer Katalysatorstrecke (3) der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung etwas genauer. Erkennbar ist, daß die Katalysatorstrecke (3) einen, vorzugsweise langgestreckten, Strömungskanal (7) für das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch und einen den Strömungskanal (7) umgebenden, vorzugsweise ebenfalls langgestreckten, Heizmantel (8) aufweist. Außerdem ist erkennbar, daß in einem Strömungskanal (7) ein Einsatz mit Katalysatormaterial angeordnet ist. Der Heizmantel (8) kann eine Heizung jedweder Art beinhalten, beispielsweise auch eine Infrarotheizung, eine Induktionsheizung od. dgl. Wesentlich ist, daß das

15 Katalysatormaterial möglichst gleichmäßig über seine Durchströmungslänge auf ein und dieselbe Temperatur erwärmt wird.

Wie Fig. 2 weiter zeigt, besteht der Einsatz (9) im hier dargestellten und bevorzugten Ausführungsbeispiel aus zwei endseitigen, mit axialem Abstand voneinander im Strömungskanal (7) angeordneten, den Strömungskanal (7) ausfüllenden, jedoch gasdurchlässigen Stopfen (10) und dem zwischen den Stopfen (10) befindlichen Katalysatormaterial (11). Dabei bestehen die Stopfen (10) im hier dargestellten

25 Ausführungsbeispiel aus Quarzwolle. Für das Material der Stopfen (10) kommt es darauf an, daß es ausreichend hitzebeständig ist, daß es ausreichend gasdurchlässig ist, um für die Gasströmung keinen zu hohen Strömungswiderstand zu bieten, und daß es ausreichend dicht ist, um das Katalysatormaterial (11) zwischen den Stopfen (10) sicher einzuschließen. Das Katalysatormaterial (11) kann in unterschiedlichen Formen zwischen

30 den Stopfen (10) vorliegen, beispielsweise in Form der schon erwähnten Silica-Pellets, beispielsweise Silica-Pellets mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm bis hin zu einem Durchmesser von 3 mm und mehr, aber auch in Form eines mit dem Katalysatormaterial beschichteten Trägernetzes, Trägergewebes od. dgl. Wesentlich ist die Erzielung einer möglichst großen wirksamen Oberfläche für das Katalysatormaterial.

Zuvor ist erläutert worden, daß das Katalysatormaterial (11) möglichst gleichmäßig erwärmt werden sollte. Dazu dient die in Fig. 2 erkennbare, bevorzugte Anordnung des Katalysatormaterials (11) in der

35 Katalysatorstrecke (3), nämlich in der dem Ausgang der Katalysatorstrecke (3) zugewandten Hälfte des Heizmantels (8). Bis zu diesem Punkt hat das in dem Strömungskanal (7) strömende Gasgemisch schon eine ausreichend hohe Temperatur erreicht, um das Katalysatormaterial (11) nicht mehr ungleichmäßig abkühlen zu können.

Wie zuvor schon erläutert worden ist, kann es sich empfehlen, für bestimmte Kalibrierungsbedingungen einen höheren Anteil an Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch zu haben. Dann ist es erforderlich, einen sehr hohen Überschuß an Luftsauerstoff, vorzugsweise an atomarem Luftsauerstoff zur Verfügung zu stellen. Dazu empfiehlt es sich dann, der Katalysatorstrecke (3) eine Ozonquelle vorzuschalten bzw. eine Energiequelle, die aus

40 molekularem Sauerstoff durch Energiezufuhr Ozon und damit letztlich atomaren Sauerstoff entstehen läßt. Als solches kann beispielsweise eine Quecksilberdampfampe dienen.

Fig. 1 macht noch deutlich, daß es zweckmäßig sein kann, daß mehrere Katalysatorstrecken (3a, b ...) zueinander parallel an die Strömungsverbindung (4) angeschlossen sind. In der ersten Katalysatorstrecke (3a) kann dann beispielsweise eine erste Konzentration von Stickstoffoxid im Prüfgasgemisch, beispielsweise die

50 zuvor erwähnte Konzentration von 40 ppbNO erzeugt werden, während in der zweiten Katalysatorstrecke (3b) eine zweite Konzentration, beispielsweise von den zuvor erwähnten 700 ppbNO erzeugt werden kann. Durch Öffnen der Ventile (12) läßt sich die jeweils gewünschte Konzentration dem in Fig. 1 schematisch dargestellten Analysator (15) zuleiten.

Fig. 1 zeichnet sich desweiteren noch dadurch aus, daß der Ausgang der Katalysatorstrecke (3) bzw. die

55 Ausgänge der Katalysatorstrecken (3a, b ...) ggf. über Ventile (12), in eine Verdünnungsstrecke (13) mündet bzw. münden. Im hier dargestellten und bevorzugten Ausführungsbeispiel gilt dabei weiter, daß der Verdünnungsstrecke (13) am Eingang ein Massendurchflußmesser (14), insbesondere ein thermischer Massendurchflußmesser, vorgeschaltet ist und über den Massendurchflußmesser (14) eine genau dosierte Verdünnungsgasmenge, insbesondere Luftmenge, in die Verdünnungsstrecke (13) einspeisbar ist. Die Nachschaltung einer Verdünnungsstrecke (13) hat den Vorteil, daß man die Konzentration am Ausgang der

60 Katalysatorstrecke (3) als feste Maximalkonzentration vorgeben kann und anschließend eine besonders genaue und kontrollierte Verdünnung auf wunschgemäße Konzentrationen in der Verdünnungsstrecke (13) erreicht. Dazu

ist im hier dargestellten und bevorzugten Ausführungsbeispiel der Massendurchflußmesser (14) ganz besonders geeignet.

Durch Öffnen eines Ventils (12) läßt sich eine Katalysatorstrecke (3a, b ...) an die Verdünnungsstrecke (13) anschließen und durch Einstellung des Massendurchflußmessers (14) wird dann die letztlich dem Analysator (15) zugeleitete Konzentration von Stickstoffoxid bzw. Stickstoffdioxid exakt bestimmt. Durch Schließen des zuvor geöffneten Ventils (12) und Öffnen eines weiteren Ventils (12) einer parallelen Katalysatorstrecke (3b, a ...) kann man auf einen anderen Meßbereich umschalten und ggf. gleichzeitig nochmals die Einstellung des Massendurchflußmessers (14) ändern.

Fig. 3 zeigt in schematischer Darstellung in einem weiteren Ausführungsbeispiel, wie nun das nach den Fig. 1 und 2 erzeugte Prüfgasgemisch aus der Verdünnungsstrecke (13) dem Analysator (15) im einzelnen zugeleitet wird. Dazu wird in Fig. 3 das von der Verdünnungsstrecke (13) kommende Prüfgasgemisch über einen Überschuß-Abströmstutzen (16) einem Drei-Wege-Ventil (17) zugeführt. Mittels des Drei-Wege-Ventils (17) läßt sich der Analysator (15) entweder auf den Meßeingang (18) oder auf die Verdünnungsstrecke (13) zur Kalibrierung schalten. Ist der Analysator (15) auf den Meßeingang (18) geschaltet, so kann evtl. von der Verdünnungsstrecke (13) einströmendes Prüfgasgemisch über den Überschuß-Abströmstutzen (16) abströmen. Aber auch dann, wenn der Analysator (15) auf die Verdünnungsstrecke (13) geschaltet ist, muß immer ein wenig Prüfgasgemisch über den Überschuß-Abströmstutzen (16) abströmen, damit in den Analysator keine Außenluft eingesogen wird. Prüfgasgemisch muß also von der Verdünnungsstrecke (13) her immer im Überschuß dem Analysator (15) zuströmen, damit die für die Kalibrierung erforderlichen Randbedingungen auch wirklich ganz exakt eingehalten werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Prüfgasgemischen mit Stickstoffoxiden wie NO und/oder NO₂ zur Kalibrierung von NO/NO₂-Analysatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß einem Sauerstoff enthaltenden Trägergas, insbesondere Luft, Ammoniak (NH₃) in bestimmter Menge zur Erzielung einer bestimmten Konzentration von Ammoniak im Trägergas beigemischt wird, daß das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch über bzw. durch eine Reaktion des Ammoniak mit dem Sauerstoff förderndes Katalysatormaterial bestimmter Temperatur geleitet und dabei das Ammoniak mit Sauerstoff mit hohem Wirkungsgrad zu Stickstoffoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂) und ggf. weiteren Verbrennungsprodukten verbrannt wird und daß das Katalysatormaterial verlassende Gasgemisch als Prüfgasgemisch dient.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoff als molekularer Sauerstoff (O₂) vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoff, insbesondere zusätzlich, als Ozon (O₃) vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trägergas normalerweise nur molekularen Sauerstoff enthält, aber dem Trägergas wahlweise Ozon beigemischt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Konzentration von Ammoniak im Trägergas konstant gehalten und die Konzentration von Stickstoffoxid und ggf. auch von Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch durch Veränderung der Temperatur des Katalysatormaterials gesteuert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Steuerung der Konzentration von Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch auch die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergas-/Ammoniak-Gemisches im Bereich des Katalysatormaterials verändert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Prüfgasgemisch vor Zuleitung zum zu kalibrierenden Analysator in einer Verdünnungsstrecke in genau bestimmtem Maße verdünnt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch Parallelschalten mehrerer Katalysatorstrecken mit auf unterschiedlichen Temperaturen befindlichen Katalysatormaterialien mehrere unterschiedliche Konzentrationen von Stickstoffoxid und/oder Stickstoffdioxid im Prüfgasgemisch wahlweise erzeugt werden.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Katalysatormaterial Platin, eine Platin-/Iridium-Verbindung, eine Platin-/Rhodium-Verbindung od. dgl. auf einem Trägermaterial, insbesondere auf Silica-Pellets, auf einem Trägernetz od. dgl., ist.
- 10 10. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Trägergas-Speiseeinheit (1) für Trägergas, insbesondere Luft, eine Ammoniak-Speiseeinheit (2) für Ammoniak und mindestens eine Katalysatorstrecke (3) vorgesehen sind, daß der Ausgang der Trägergas-Speiseeinheit (1) über eine Strömungsverbindung (4) mit dem Eingang der Katalysatorstrecke (3) verbunden ist, daß der Ausgang der Ammoniak-Speiseeinheit (2) über eine Dosierverbindung (5) mit der
- 15 Strömungsverbindung (4) verbunden ist und daß zur Steuerung der Strömung in der Katalysatorstrecke (3) verschiedene Ventile, insbesondere Dosierventile (6), vorgesehen sind.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Katalysatorstrecke (3) einen, vorzugsweise langgestreckten, Strömungskanal (7) für das Trägergas-/Ammoniak-Gemisch und einen den Strömungskanal (7) umgebenden, vorzugsweise ebenfalls langgestreckten, Heizmantel (8) aufweist.
- 20 12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß in einem Strömungskanal (7) ein Einsatz (9) mit Katalysatormaterial angeordnet ist.
- 25 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Einsatz (9) aus zwei endseitigen, mit axialem Abstand voneinander im Strömungskanal (7) angeordneten, den Strömungskanal (7) ausfüllenden, jedoch gasdurchlässigen Stopfen (10) und dem zwischen den Stopfen (10) befindlichen Katalysatormaterial (11) besteht.
- 30 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Stopfen (10) aus Quarzwolle bestehen.
15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Einsatz (9) in der dem Ausgang der Katalysatorstrecke (3) zugewandten Hälfte des Heizmantels (8) angeordnet ist.
- 35 16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysatorstrecke (3) eine Ozonquelle vorgeschaltet ist.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, daß mehrere Katalysatorstrecken (3a, b ...) zueinander parallel an die Strömungsverbindung (4) angeschlossen sind.
- 40 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ausgang der Katalysatorstrecke (3) bzw. die Ausgänge der Katalysatorstrecken (3a, b ...), ggf. über Ventile (12), in eine Verdünnungsstrecke (13) mündet bzw. münden.
- 45 19. Vorrichtung nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Verdünnungsstrecke (13) am Eingang ein Massendurchflußmesser (14), insbesondere ein thermischer Massendurchflußmesser, vorgeschaltet ist und über den Massendurchflußmesser (14) eine genau dosierte Verdünnungsgasmenge, insbesondere Luftmenge, in die Verdünnungsstrecke (13) einspeisbar ist.
- 50
- 55

Hiezu 1 Blatt Zeichnung

