

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 934470 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **934470**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**B01J 23/56
B01J 23/96
F23R 3/40**

(22) Tekemispäivä - Ingningsdag - Filing date **20.03.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **11.10.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **11.10.1993**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **20.03.1992 PCT/US1992/002377**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.04.1991 US 684409

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Engelhard Corporation, 101 Wood Avenue, Iselin, NJ 08830, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Chou, Ting C., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Kennelly, Teresa, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

3 • Farrauto, Robert J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Binaarinen praseodyymipalladiumoksidi, sitä sisältäviä katalyyttikoostumuksia, ja niiden käyttömenetelmiä

Binär praseodym-palladiumoxid, katalysatorkompositioner innehållande d enna, och metoder att använda dessa

Binaarinen praseodyymi-palladiumoksidi, sitä sisältäviä katalyyttikoostumuksia, ja niiden käyttömenetelmiä

Keksinnön tausta

5 Keksinnön alue

Tämä keksintö koskee uutta praseodyymin ja palladiumin binaarista oksidia joka on käyttökelpoinen katalyyttinä, joka sopii kaasumaisten hiilipitoisten polttoaineiden, kuten luonnonkaasun tai metaanin polttamiseen, 10 sitä sisältäviä katalyyttikoostumuksia, sekä menetelmää tällaisten hiilipitoisten polttoaineiden polttamiseksi käyttäen tätä uutta yhdistettä katalyyttinä palamiselle.

Tähän liittyvä ala

Palladiumoksidin ja harvinaisten maametallien seskvioksidien kompleksit ovat tunnettuja, kuten osoittaa 15 C.L. McDaniel et al:n artikkeli "Phase Relations Between Palladium Oxide and the Rare Earth Sesquioxides in Air", Journal of Research of the Natural Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, Vol. 72A, no. 1, tammi-helmikuu, 20 1968. Sivut 27 - 37 kuvaavat PdO:n ja harvinaisten maametallioksidien komplekseja. Erityisesti, tämä artikkeli kuvaa faasien tasapainosuhteiden tutkimusta ilmaympäristössä PdO:n ja kunkin seuraavista seskvioksidaista välillä: Nd₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Y₂O₃, Er₂O₃, 25 Tm₂O₃, Yb₂O₃ ja Lu₂O₃. Käytettyä koemenettelyä on kuvattu kappaleessa 3 sivulla 28, ja se kuvaa erilaisten yhdistelmien sekoittamista PdO:sta ja harvinaisten maametallien oksidaista ja esilämmityskäsittelyjen suorittamista seoksille vähintään 18 tunnin ajan 770 °C:ssa ja sitten 30 780 °C:ssa. Kunkin lämpökäsittelyn jälkeen materiaaleja tutkittiin röntgendiffraktiotekniikalla ja esilämmityskäsittelyjen jälkeen osia kustakin erästä poltettiin eri lämpötiloissa, jotka tyypillisesti olivat välillä 1 000 - 3 000 °C, kuten on esitetty taulukossa I, sivuilla 29 - 35 33. Muiden havaintojen joukossa artikkelissa huomautetaan

(osan 4.3 yhteenvedossa sivulla 34), että PdO:n dissosiaatiolämpötila ilmassa ja ilmakehän paineessa on 800 ± 5 °C, ja että palladiumoksidi reagoi joukon harvinaisia maametallioksidgeja kanssa muodostaen binaarisia yhdisteitä. Sen, jota kuvataan pseudobinaariseksi systeemiksi $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$, sanotaan olevan esimerkki tyypillisestä reaktiotyypistä, ja on kuvattu kolmea binaarista oksidiyhdistettä joissa moolisuhteet $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{PdO}$ ovat vastaavasti 2:1, 1:1 ja 1:2, nimittäin $2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$ ja $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PdO}$. (Yhdiste $2\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$ voidaan tietenkin kirjoittaa myös Nd_4PdO_7 .) Analogiset yhdisteet on esitetty myös $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$ -, $\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$ - ja $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{PdO}$ -systeemeille, viimeksi mainitussa järjestelmässä esiintyy vain 2:1- ja 1:2-yhdisteet. On kuitenkin huomautettu, että muut harvinaisten maametallioksidien ja palladiumoksidin yhdistelmät eivät reagoineet kiinteässä tilassa. Näitä olivat PdO:n yhdistelmät vastaavasti Ho_2O_3 :n, Y_2O_3 :n, Er_2O_3 :n, Tm_2O_3 :n, Yb_2O_3 :n ja Lu_2O_3 :n kanssa. (Katso tiivistelmä sivulla 27, ja viimeinen virke sivulla 35.)

Toinen artikkeli, Kato et al:n "Lanthanide B-Alumina Supports For Catalytic Combustion Above 1 000 °C", Successful Design of Catalysts, 1988 Elsevier Science Publishers, sivut 27 - 32, kuvaa lantanidioksidgeista ja alumiinioksidista muodostuvien kantajamateriaalien valmistusta käytettäväksi polttokatalyytteinä. Tämä artikkeli esittää, että toiminta-aikakokeet metaanin poltossa suoritettuna 1 200 °C:ssa osoittivat, että Pd-katalyytillä joka on lantaani-B-alumiinioksidikantaja-aineella, on hyvä vastustuskyky termistä sintraantumista vastaan (sivu 32).

Robert J. Farrauto et al:lle myönnetty US-patentti 4 893 465 kuvaa menetelmää hiilipitoisten materiaalien, kuten luonnonkaasun tai metaanin, polttamiseksi katalyyttisesti käyttäen palladiumoksidipitoista katalyyttiä. Tässä menetelmässä katalyyttisen polton palladiumoksidikatalyytti altistetaan lämpötiloille jotka ovat yläpuolella

palladiumoksidin hajoamislämpötilan metalliseksi palladiumiksi, viimeksi mainitun ollessa epäaktiivista katalysoimaan palamisreaktiota. Ilmakehän paineessa PdO:n hajoamislämpötila on vähintään noin 800 °C. Esitetty parannus tuon patentin mukaisessa menetelmässä muodostuu katalyyttisen aktiivisuuden palauttamisesta alentamalla katalyytin lämpötilaa regenerointilämpötilaan, eli lämpötilaan jossa Pd hapettuu PdO:ksi, jonka lämpötila ilmassa ja ilmakehän paineessa on välillä noin 530 °C - noin 650 °C, ja pitämällä lämpötila tällä alueella kunnes saavutetaan haluttu katalyyttinen aktiivisuus epäaktiivisen Pd:n hapet-
 10 tuessa uudelleen PdO:ksi. Mainitun patentin esimerkeissä käytetään katalyyttinä PdO/Al₂O₃:a.

Yhteenveto tästä keksinnöstä

15 Tämän keksinnön mukaisesti on tuotettu yhdiste jonka kaava on Pr₄PdO₇.

Eräs tämän keksinnön näkökulma tuottaa katalyytti-
 koostumuksen, joka käsittää tulenkestävän kantaja-aineen,
 jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia joka muo-
 20 dostuu seoksesta tulenkestävää epäorgaanista sideainetta,
 esim. yhtä tai useampaa piidioksidista, alumiinioksidista,
 titaanidioksidista ja zirkoniumoksidista, sekä katalyytti-
 sestä tehokkaasta määrästä binaarista oksidia jonka kaava
 on Pr₄PdO₇.

25 Toisessa tämän keksinnön näkökulmassa binaarinen
 oksidiyhdiste sisältyy reaktiotuotteeseen, joka on saatu
 kuumentamalla seosta praseodyymioksidista ja palladiumok-
 sidista kohotettuun lämpötilaan ja riittäväksi ajaksi jotta
 oksidit reagoivat muodostaen yhdisteen.

30 Vielä eräs tämän keksinnön näkökulma edellyttää,
 että katalyyttinen materiaali käsittää seoksen tulenkestä-
 västä epäorgaanisesta sideaineesta ja katalyyttisesti te-
 hokkaasta määrästä reaktiotuotetta, joka on saatu kuumen-
 tamalla seosta praseodyymioksidista ja palladiumoksidista
 35 kohotettuun lämpötilaan riittäväksi ajaksi, jotta oksidit

reagoivat muodostaen praseodyymin ja palladiumin binaarisen oksidin.

Tämän keksinnön menetelmänäkökulma tuottaa menetelmän kaasumaisen hiilipitoisen polttoaineen polttamiseksi katalyyttisesti avustetusti. Tämä menetelmä käsittää vaiheet joissa muodostetaan kaasumainen polttoseos, joka sisältää polttoaineen ja hapen, esimerkiksi luonnonkaasun tai metaanin ja ilman seos, sekä polttoseosta kontaktoidaan katalyyttivähyhykkeessä katalyyttikoostumuksella. Katalyyttikoostumus muodostuu tulenkestävästä kantaja-aineesta jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia, joka muodostuu tulenkestävän epäorgaanisen sideaineen ja katalyyttisesti tehokkaan määrän praseodyymin ja palladiumin binaarista oksidia seoksesta. Kontaktointi suoritetaan olosuhteissa, esim. lämpötilassa, joka on välillä noin 925 - 1 650 °C ja paineessa joka on välillä noin 1 - 20 ilmakehää katalyyttivähyhykkeessä, jotka ovat sopivat polttoseoksen polttamiseen katalyyttisesti. Täten saadaan aikaan ainakin osan seoksessa olevasta polttoaineesta hidadastettu palaminen ilman merkittävää typen oksidien muodostumista. Katalyyttivähyhykkeessä voidaan pitää kapeampaa sopivien poltto-olosuhteiden aluetta, esimerkiksi lämpötilaa välillä noin 1 000 - 1 500 °C ja painetta välillä noin 1 - 15 ilmakehää.

Eräässä tämän keksinnön näkökulmassa katalysoitu poltto suoritetaan olennaiselta osin adiabaattisissa olosuhteissa reaktion nopeudella, joka ylittää kaasumaisen polttoaineen ja hapen aineensiirtonopeuden katalyyttiin, jolloin saadaan aikaan katalyyttisesti ylläpidetty termiinen palaminen ainakin osalle polttoseoksen polttoaineesta.

Vielä eräs tämän keksinnön näkökulma tuottaa menetelmän sellaisen katalyyttikoostumuksen regeneroimiseksi, joka muodostuu tulenkestävästä kantaja-aineesta jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia, joka sisältää seosta (i) tulenkestävästä epäorgaanisesta sideaineesta ja

(ii) katalyyttisesti tehokkaasta määrästä praseodyymin ja palladiumin binaarista oksidia, jonka kaava on Pr_4PdO_7 ja jolla on tapahtunut deaktivoituminen joka aiheutuu siitä että se on lämmitetty lämpötilaan, joka on sen deaktivoitumislämpötilan yläpuolella. Tämä regenerointi käsittää katalyyttikoostumuksen kuumentamisen happipitoisen kaasun, esim. ilman, läsnä ollessa regenerointilämpötilaan, joka on alle noin 1 200 °C, esim. lämpötilaan joka on alueella noin 600 - 1 200 °C. Tämä regenerointimenetelmä, joka voi olla matalan lämpötilan polttomenetelmä, voidaan suorittaa liitettynä normaaliin korkeamman lämpötilan polttoprosessiin sen jälkeen.

Muut tämän keksinnön näkökulmat on kuvattu jäljempänä.

15 Lyhyt kuvaus pirroksista

Kuviot 1 - 7 ovat röntgendiffraktiospektrejä ("XRD-spektrejä") seuraavista materiaaleista:

kuviot 1, 2 ja 3 esittävät, vastaavasti, XRD-spektrit reaktiotuotteista, jotka sisältävät tämän keksinnön mukaista uutta yhdistettä, joka on saatu käyttämällä kuivasekoitettua oksidimenetelmää jossa on annettu vastaavasti 1:1-, 4:1- ja 2:1-atomisuhteissa Pr:n ja Pd:n reagoida seoksina praseodyymioksideista ja palladiumoksidista;

kuvio 4 esittää vertailun vuoksi edellä mainitun sekoitetun jauhemaisen praseodyymioksidi-lähtöaineen XRD-spetrin;

kuvio 5 ja 6 esittävät XRD-spektrit reaktiotuotteista, jotka sisältävät tämän keksinnön mukaisia uusia yhdisteitä, jotka on saatu liuoskuivausmenetelmällä;

kuvio 7 vertaa yhdisteiden La_4PdO_7 , Nd_4PdO_7 ja Pr_4PdO_7 sekä tämän keksinnön mukaisen binaarisen praseodyymi-palladiumoksidiyhdisteen XRD-spektrejä;

kuvio 8 on käyrä termogravimetrisestä analyysistä ("TGA") ilmassa näytteestä reaktiotuotteesta, joka sisältää tämän keksinnön mukaista uutta yhdistettä, esittäen

näytteen painon lämpötilan funktiona, ja sen päälle on kuvattu differentiaalilämpöanalyysin ("DTA") profiili lämmöstä, joka vapautuu tai absorboituu näytteen kemiallisten tai faasimuunnosten aikana; ja

- 5 kuviot 9 ja 10 ovat kuvio 8 vastaavia käyriä, vastaavasti, tunnetuille yhdisteille La_2PdO_7 ja Nd_2PdO_7 .

Yksityiskohtainen kuvaus keksinnöstä ja sen edullisista suoritusmuodoista

- 10 Tämän keksinnön mukaiselle yhdisteelle löytyy käyttöä katalyyttinä poltettaessa kaasumaisia hiilipitoisia polttoaineita kuten luonnonkaasua, metaania tai muita tällaisia polttoaineita. Muita sopivia polttoaineita ovat etaani, propaani, butaani, muut hiilivedyt, alkoholit, muut hiilipitoiset materiaalit sekä näiden seokset. Tämän
- 15 keksinnön mukainen yhdiste, kuten muutkin palladiumin ja harvinaisten maametallien binaariset oksidit, hajoaa kohotetuissa lämpötiloissa muodostaen katalyyttisesti epäaktiivisia muotoja. Tämän keksinnön mukaisella praseodyymi-palladiumoksidilla on kuitenkin se huomiota herättävä ky-
- 20 ky, että se voidaan regeneroida katalyyttisesti aktiiviseksi muodoksi altistamalla se happipitoiselle kaasulle lämpötiloissa, jotka ovat vain muutamia satoja celsiusasteita sen epäaktivoitumislämpötilan alapuolella. Tämä on voimakkaassa kontrastissa analogisten lantaani-palladium-
- 25 ja neodyymi-palladium-binaaristen oksidien erittäin rajoittuneisiin regenerointiominaisuuksiin nähden. Viimeksi mainituilla kahdella yhdisteellä esiintyy kaasumaisten hiilipitoisten polttoaineiden katalyyttisessä poltossa katalyyttistä aktiivisuutta, joka on verrattavissa praseodyymi-palladiumoksidiin, mutta ei merkittävää regeneroitumisominaisuutta verrattuna praseodyymi-palladiumyhdisteeseen.
- 30

- 35 Tämän keksinnön mukainen yhdiste voidaan valmistaa, joka kuivasekoitetulla oksidimenetelmällä tai liuoskuivausmenetelmällä. Kuivasekoitetussa oksidimenetelmässä seos-

ta praseodyymioksidijauheesta, joka sisälsi Pr_2O_3 :a ja PdO :a sekoitettiin Pr:Pd-atomisuhhteissa esimerkiksi 1:1, 4:1 ja 2:1. Sekoitettut jauheet murskattiin mekaanisesti yhteen kokoalueelle halkaisijaltaan noin 50 - 100 mikronin partikkeleiksi. Murskausta seurasi kalsinointi noin 1 100 °C:ssa ilmassa noin 18 tunnin ajan, jolloin saatiin reaktiotuotetta, joka sisälsi tämän keksinnön mukaista yhdistettä. Liuoskuivausmenetelmässä sopivat määrät praseodyyminitraattiheksahydraattia, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ja palladiumnitraattia, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sekoitettiin vesiliuoksessa lämpötiloissa välillä noin 60 - 90 °C, kuumennettiin haihduttamiseksi kuiviin, ja saatu jäännös kalsinoitiin ilmassa noin 1 100 °C:ssa noin 18 tunnin ajan, jolloin saatiin tämän keksinnön mukaista yhdistettä sisältävä reaktioseos. Tämän keksinnön mukaisen binaarisen praseodyymi-palladiumoksidiyhdisteen, jonka kaava on Pr_4PdO_7 , läsnäolon reaktioseoksessa ilmaisi röntgendiffraktioanalyysi.

Seuraavat kuvaavat esimerkit 1 ja 2 esittelevät tämän keksinnön mukaisen yhdisteen valmistamista kuivasekoitetulla oksidimenetelmällä.

Esimerkki 1

Seosta 2,5 grammasta (g) palladiumoksidia ja 3,4 g:sta praseodyymioksidia jauhettiin morttelissa survimella, jolloin saatiin jauhettu seos jonka atomisuhde oli 2 Pr - 1 Pd. Palladiumoksidijauhe oli kaupallisesti saatavilla olevaa materiaalia, jota on saatavissa Engelhard Corporationilta ja se sisälsi noin 86 paino-% Pd:a, lopun ollessa happea. Praseodyymioksidijauhe oli kaupallisesti saatavilla olevaa materiaalia, jota on saatavissa Aldrich Chemical Companylta, joka ilmoittaa koostumukseksi 82,7 paino-% Pr, lopun ollessa happea. Tämä praseodyymioksidi on seos eri oksideista, kuten PrO_2 ja Pr_6O_{11} . Jauhettua materiaalia kalsinoitiin ilmassa 780 °C:ssa 17 tunnin ajan, jahettiin uudelleen ja kalsinoitiin ilmassa vielä 65 tunnin ajan 1 100 °C:ssa. Saadulle materiaalille suoritettiin

röntgendiffraktioanalyysi kuten jäljempänä kuvataan, mikä osoitti kaavan Pr_4PdO_7 mukaisen yhdisteen läsnäolon, samoin kuin jäämien PrO_2 :sta, Pr_6O_{11} :sta, PdO :sta ja Pd :sta.

Esimerkki 2

5 A. Esimerkin 1 menettely toistettiin paitsi että käytettiin 1 g palladiumoksidia ja 5,4 g praseodyymioksidilähtöjauhetta, jolloin saatiin seoksen atomisuhteeksi 4 Pr - 1 Pd. Saadulle materiaalille suoritettiin röntgendiffraktioanalyysi kuten jäljempänä on kuvattu, mikä
10 osoitti kaavan Pr_4PdO_7 mukaisen yhdisteen läsnäolon, samoin kuin jäämien PrO_2 :sta, Pr_6O_{11} :sta, PdO :sta ja Pd :sta.

 B. Käytettiin samaa menettelyä näytteen valmistamiseksi kuin tämän esimerkin 2 osassa A, paitsi että palladiumoksidin ja praseodyymioksidin suhdetta muutettiin antamaan atomisuhteeksi 2 Pr - 1 Pd. Saatu näyte testattiin
15 jolloin muodostui kuvan 3 XRD-spektri.

 Seuraavat kuvaavat esimerkit 3 ja 4 esittelevät tämän keksinnön mukaisen yhdisteen valmistamista liuoskuivausmenetelmällä.

20 Esimerkki 3

 2 moolia $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -kiteitä (saatu Aldrich Chemical Companylta) lisättiin vesiliuokseen jossa oli liuenneena 1 mooli $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:a (toimittaja Engelhard Corporation) ja sekoitettiin hyvin kunnes kaikki praseodyyminitraattikiteet liukenivat. Reaktioseoksen atomisuhde oli 2
25 Pr - 1 Pd. Liuos kuumennettiin 90 °C:ssa kuivaksi ja kuivaa jäännöstä kalsinoitiin ilmassa 1 100 °C:ssa 65 tunnin ajan. Saadulle materiaalille suoritettiin röntgendiffraktioanalyysi kuten jäljempänä on kuvattu, mikä osoitti kaa-
30 van Pr_4PdO_7 mukaisen yhdisteen läsnäolon, samoin kuin jäämien PrO_2 :sta, Pr_6O_{11} :sta, PdO :sta ja Pd :sta.

Esimerkki 4

 Esimerkin 3 menettely toistettiin, paitsi että 4 moolia $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -kiteitä lisättiin vesiliuokseen jossa

oli liuenneena 1 mooli $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{a}$. Reaktioseoksen atomisuhde oli 4 Pr - 1 Pd.

Esimerkeissä 1 - 4 saaduille reaktiotuotteille suoritettiin röntgendiffraktioanalyysi. Röntgendiffraktion ("XRD") spektrit muodostettiin Cu K- α -säteilyllä standardijauhemenettelyllä käyttäen Phillips APD 3720 Diffractometer System-laitetta 0,02 asteen 2θ -askelpyyhkäisyllä ja lukuajalla yksi sekunti askelta kohti, vastaavasti esimerkkien 1, 2, 3 ja 4 reaktiotuotteiden tutkimiseksi. XRD-spektritulosten mukaan yhdistettä Pr_4PdO_7 muodostui kuiva-sekoitetussa oksidimenetelmässä jota käytettiin esimerkeissä 1 ja 2, ja esimerkkien 3 ja 4 liuoskuivausmenetelmässä. XRD-analyysi osoittaa uuden yhdisteen läsnäolon pienten määrien lähtöaineiden jäämiä, eli $\text{PrO}_2:\text{a}$, $\text{Pr}_6\text{O}_{11}:\text{a}$ (sama kuin $\text{PrO}_{1,83}$), $\text{PdO}:\text{a}$ ja $\text{Pd}:\text{a}$, lisäksi. Uuden yhdisteen muodostumisen havaittiin olevan riippumatonta sekoitussuhteista palladiumoksidi- ja praseodyymioksidijauheiden välillä. Kuviot 1 - 3 esittävät XRD-spektrit kalsinoidusta reaktiotuotteesta, joka on tehty esimerkkien 1 ja 2 kuiva-sekoitetulla oksidimenetelmällä ja perustuvat vastaavasti Pr:n ja Pd:n atomisuhteisiin 1:1, 4:1 ja 2:1. Vertailun vuoksi praseodyymioksidilähtöainejauheen XRD-spektri on esitetty kuvassa 4, josta käy selvästi ilmi, että lähtöaineena ollut praseodyymioksidijauhe sisälsi sekä $\text{PrO}_2:\text{a}$ että $\text{Pr}_6\text{O}_{11}:\text{a}$ ($\text{PrO}_{1,83}:\text{a}$).

Kuviossa 1 XRD-spektrin piikit reaktiotuotteesta, joka on saatu kalsinoimalla sekoitettua, jauhettua praseodyymioksidipalladiumoksidijauhetta atomisuhteessa 4 Pr - 1 Pd, osoittaa, että PrO_2 -muoto kului täysin kiinteän tilan reaktioiden aikana, ja muuttui uudeksi yhdisteeksi Pr_4PdO_7 , kun taas suurin osa Pr_6O_{11} ($\text{PrO}_{1,83}$) muodosta säilyi. Uskotaan, että PrO_2 on paljon reaktiivisempaa PdO:n kanssa kuin Pr_6O_{11} . Kun atomisuhde Pr:Pd alenee 1:1:een (katso kuva 1), alenee reagoimattoman Pr_6O_{11} :n määrä kun taas metallisen Pd:n (joka on peräisin PdO:n hajoamisesta korkeissa lämpö-

tiloissa) määrä kasvaa. Piikit jotka ovat ominaisia yhdisteelle Pr_4PdO_7 , on merkitty kuvissa 1 - 3 tähdillä.

Yhdisteen Pr_4PdO_7 valmistus voidaan suorittaa myös liuoskuivausmenetelmällä. Kuvat 5 ja 6 esittävät XRD-spek-
 5 trejä kalsinoiduista näytteistä, jotka valmistettiin liuoskuivausmenetelmällä vastaavasti esimerkeissä 3 ja 4, Pr_4PdO_7 :lle tunnusomaisten piikkien ollessa merkittyinä tähdillä.

Vaikka uuden yhdisteen kiderakennetta ei ole täy-
 10 dellisesti tutkittu, uskotaan että tämän uuden yhdisteen kiderakenne on samanlainen kuin tunnetuilla yhdisteillä Nd_4PdO_7 ja La_4PdO_7 . Kuva 7 esittää yhdisteiden Pr_4PdO_7 , La_4PdO_7 ja Nd_4PdO_7 XRD-spektrien vertailun. Yhdisteen Pr_4PdO_7 tärkeimpien röntgensädepiikkien nähdään olevan pohjimmil-
 15 taan samoilla kohden kuin vastaavilla tunnetuilla La- ja Nd-yhdisteillä.

Termogravimetriset analyysit osoittivat, että tämä uusi yhdiste on termisesti stabiili ilmassa noin 1 220 °C:een saakka ja että lämmitettynä lämpötiloihin jotka
 20 ovat riittävän korkeat hajottamaan katalyyttisesti aktiivisen binaarioksidiyhdisteen Pr_4PdO_7 (mikä johtaa katalyyttisesti epäaktiivisten muotojen muodostumiseen), se hapetuu uudelleen ilmassa lämpötiloissa jotka ovat vähemmän kuin 400 °C alapuolella hajoamislämpötilan, jolloin yhdis-
 25 te regeneroituu. Tämä uuden yhdisteen terminen stabiiliuus, samoin kuin regeneroitavuusominaisuudet, ja katalyyttinen aktiivisuus hiilipitoisten kaasumaisten polttoaineiden hapettamisessa, tekevät uudesta yhdisteestä ja sitä sisältävistä reaktioseoksista hyvin soveltuvia käyt-
 30 tettäväiksi katalyyttisissä polttomenetelmissä hiilipitoisille kaasumaisille polttoaineille.

Kuvioiden 8, 9 ja 10 sisältämien ja osittain jäl-
 jempänä taulukkoon I koottujen tulosten kehittämiseksi käytetty tervogravimetrisen menetelmä oli seuraavanlainen.
 35 Termogravimetrisen analyysi tarkoittaa näytteen pienten

painon muutosten mittaamista eri lämpötiloissa, kuten niitä painon muutoksia, jotka johtuvat erilaisista kemiallisista reaktioista joita näytteissä tapahtuu. Tarkasti punnittu kooltaan 20 - 50 milligramman (mg) näyte sijoitettiin kvartsiastiaan, joka oli ripustettu painonmittauslaitteeseen jonka oli valmistanut Thermal Sciences, Malli STA 1500. Näytteen yli syötettiin ilmaa noin $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. Uuni lämmitti näytteen asteittain nopeudella noin $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, jolloin saavutettiin lämpötilat jotka on esitetty kuvioiden 8 - 10 käyrien x-akselilla. Lämmityksen aiheuttamat painonmuutokset on piirretty prosenttiosuutena näytteen lähtöpainosta kuvien vasemmanpuoleiselle y-akselille osoittamaan painohäviöitä, jotka ovat tulosta yhdisteen hajoamisesta ja siitä seuraavasta hapen meneteyksestä.

Kuumennusta jatkettiin kunnes saavutettiin lämpötila $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, ja sitä lämpötilaa pidettiin noin yhden minuutin ajan. Painonmuutosten lisäksi seurattiin kuumennusjakson aikana lämpötilamuutoksia, jotka aiheutti reaktiolämpö (differentiaalitermoanalyysi) näytteessä hajoamisen ja sen jälkeen hapettumisen tapahtuessa. Sitten lämmitys keskeytettiin jotta kuumennettu näyte saisi jäähtyä ilmassa, ja jäähdytysvaiheen aikana seurattiin painonmuutoksia ja lämpötilamuutoksia, jotka aiheutuivat reaktiolämmöstä, joka on peräisin kemiallisista ja/tai faasimuutoksista.

Viitaten nyt kuvioon 8, termogravimetrisen analyysiohjelman lämmitysvaiheen aikana, mikä näkyy TGA:lla merkityissä käyrissä, joissa lämmitysvaihe on ilmaistu nuolenpäillä jotka suuntautuvat oikealle kuten kuvioista 8 näkyy (ja kuvioissa 9 ja 10), kirjattiin asteittainen painon aleneminen alkaen noin $350 \text{ }^\circ\text{C}$:sta, kohdassa noin $975 \text{ }^\circ\text{C}$ on pieni, terävä pudotus painossa, ja välillä noin $1225 - 1325 \text{ }^\circ\text{C}$ on painossa äkkijyrkkä pudotus. Tämä osoittaa että välillä $1225 - 1325 \text{ }^\circ\text{C}$ tapahtuu huomattava yhdisteen Pr_4PdO_7 hajoaminen, minkä jälkeen merkittävää painon alenemista ei tapahdu lämmitettäessä $1400 \text{ }^\circ\text{C}$:een. Jäähdy-

tysjakson, jota ilmaisevat vasemmalle osoittavat nuolenpääät kuviossa 8 (ja kuvioissa 9 ja 10), aikana näytteen painon havaitaan pysyvän olennaiselta osin vakiona jäädytettäessä noin 1 400 °C:sta noin 1 050 °C:een, painon nousemista nopeasti jäähtymisen jatkuessa noin 1 050 °C:sta noin 900 °C:een. Tämä painon nousu osoittaa, että lähes täydellinen materiaalin uudelleen hapettuminen on tapahtunut hetkellä jolloin näyte on jäähtynyt noin 900 °C:een. Vaikka palladiumoksidiä esiintyy katalyyttistä aktiivisuutta termisessä polttoreaktiossa, ovat palladiummetalli ja praseodyymimetalli olennaiselta osin epäaktiivisia tässä reaktiossa. Tämän vuoksi jäähdytysalueella noin 1 038 - 900 °C, erityisesti 1 030 - 1 000 °C, esiintyvän painon kohoamisen ilmaiseva oksidimuodon, ja seurauksena tästä katalyyttisen aktiivisuuden, lähes täydellinen regeneroituminen osoittaa, että tällä uudella tämän keksinnön mukaisella yhdisteellä on erinomaiset regeneroitumisominaisuudet. Lisäjäähdytys alle 900 °C:sta noin 650 °C:een tuotti ainoastaan pienen painonlisäyksen, mutta lisää pientä painon nousua havaitaan jäädytettäessä noin 350 °C:een asti.

Tätä vastoin, vastaavat lantaani- ja neodyymiyhdisteet, altistettuina samalle lämmitys- ja jäähdytyssyklille, osoittivat hyvin vähäistä regeneroitumiskykyä. Täten kuvio 9 osoittaa että binaarisella lantaani-palladiumoksidilla tapahtui äkkijyrkkä pudotus painossa välillä noin 325 - 500 °C, josta kohdasta paino pysyi enemmän tai vähemmän stabiilina kunnes saavutettiin lämpötila noin 1 250 °C, jolloin havaittiin toinen huomattava painon pudotus johtuen yhdisteen La_2PdO_7 hajoamisesta, painon stabiiloituessa enemmän tai vähemmän lämmitettäessä välillä 1 350 - 1 00 °C. Kuitenkin jäädytettäessä noin 440 °C:een yhdisteen paino pysyi olennaiselta osin samana, mikä osoitti että merkittävää uudelleen hapettumista ei tapahtunut. Samalla tavoin, kuvio 9 esittää merkittävän painon

pudotuksen vastaavalla binaarisella neodyymi-palladiumoksidilla tapahtuvan alueella 30 - 450 °C, olennaiselta osin stabiilin painon noin 1 200 °C:een asti, ja merkittävän Nd_4PdO_7 :n hajoamisesta johtuvan lisäpudotuksen painossa tapahtumisen lämpötila-alueella 1 200 - 1 300 °C, jonka jälkeen paino stabiloituu lämmitettäessä 1 400 °C:een asti. Kuitenkin jäähdytettäessä noin 400 °C:een paino säilyi olennaiselta osin samana, mikä osoitti erittäin vähäistä uudelleen hapettumista binaarisen oksidiyhdisteen uudelleen muodostumiseksi.

TGA-käyrien kanssa samaan kuvaan on piirretty differentiaaltermoanalyysin lämpötilakäyrät, jotka on merkitty kuvissa DTA:lla ja mitattu mikrovoltteissa milligrammaa kohti Pt/Rh-termoparilla osoittaen näytteen reaktiolämmöt. Termoparin lukemat on esitetty käyrien vasemman puoleisella y-akselilla kuvioissa 8, 9 ja 10, oikealle päin osoittavien nuolenpäiden esittäessä lämpötiloja jotka on mitattu lämmitysjakson aikana, ja vasemmalle päin osoittavat nuolenpäät osoittavat lämpötiloja, jotka on mitattu jäähdytysjakson aikana. Käyrissä esiintyvät ylöspäin osoittavat piikit ovat eksotermejä, jotka ilmaisevat hapettumisreaktiota ja alaspäin osoittavat piikit ovat endotermejä, jotka ilmaisevat oksidin hajoamista metalleiksi. On huomattava, että nämä piikit esiintyvät samanaikaisesti näytteen painon muutosten kanssa, siten vahvistaen että painon nousut ja laskut aiheutuvat vastaavasti näytteen hapettumisesta ja hajoamisesta.

Seuraava taulukko esittää valittuja tuloksia kuvista 8, 9 ja 10.

Taulukko I

Pr_4PdO_7 :n, Nd_4PdO_7 :n ja La_4PdO_7 :n termisiä ominaisuuksia

5	Primaarinen aktiivinen muoto reak- tiotuotteessa	Td °C	Tr °C	Arvioitu re- generoitumi- nen painon lisäyksestä
	Pr_4PdO_7	1220-1310	1038-1000	90 %
	Nd_4PdO_7	1230-1290	767-730	5 %
10	La_4PdO_7	1300-1350	767-730	5 %

Td = hajoamislämpötila, eli lämpötila jossa binaarinen oksidi hajoaa metalleiksi.

Tr = regeneroitumislämpötila, eli lämpötila jossa metallit hapettuvat uudelleen binaariseksi oksidiksi.

15

Taulukko I esittää valittuja tuloksia kuvista 8 - 10, vertaillen hajoamislämpötiloja ilmoitetuilla palladiumpitoisilla yhdisteillä, yhdisteiden regeneroitumista (uudelleen hapettumista) jäähdytyssyklin aikana, sekä painon palautumisen likiarvoja regeneroitumisen aikana. Kuten edellä huomautettiin, on kaikilla kolmella yhdisteellä lähes samanlaiset hajoamislämpötila-alueet. Kuitenkin ainoastaan uudella yhdisteellä Pr_4PdO_7 esiintyy noin 90 - 95 %:n palautuminen painossa jäähdytyksen aikana, verrattuna noin 5 %:n palautumiseen vastaavilla Nd- ja La-yhdisteillä. Lisäksi uuden yhdisteen suuri painon palautuminen tapahtuu jäähdytyksen ilmassa aikana välillä 1 038 - 1 000 °C, kun taas äärimmäisen rajoittunut regeneroituminen muilla kahdella yhdisteellä tapahtuu vasta jäähdytettäessä välille 767 - 730 °C. Kaikilla kolmella yhdisteellä painon uudelleen nousun osoittama oksidin regeneroituminen tuottaa aktiivista katalyyttistä materiaalia. On nähtävissä, että noin 90 paino-% tämän keksinnön mukaisesta katalyyttisesti aktiivisesta praseodyymiyhdisteestä regeneroituu, kun taas ainoastaan noin 5 paino-% katalyyttisesti aktiivisista lantaani- ja neodyymiyhdisteistä regeneroituu. Lisäksi, binaarisen praseodyymiyhdisteen regeneroituminen

35

tapahtuu toivottavammassa merkittävästi korkeammassa lämpötilassa kuin rajoittunut regeneroituminen kahdella muulla yhdisteellä. Tämän ilmiön uskotaan johtuvan nopeammasta O_2 :n vaihtumisesta uuden yhdisteen muodostumisessa.

5 Tämän keksinnön mukaisen binaarisen oksidin Pr_4PdO_7 , ilmeisen selvä regeneroitumiskyky tuottaa suuren edun muihin binaarisiin oksideihin, kuten vastaaviin La- ja Nd-yhdisteisiin, nähden. Esimerkiksi, katalyyttisissä poltto-

10 operaatioissa esiintyy usein häiriöolosuhteita jotka johtavat yllilämpötilaolosuhteisiin katalyyttivähykkeellä ajaksi, joka on riittävä hajottamaan kaiken tai osan palladium-harvinainen maametalli-katalyyttistä ja siten inaktiivoimaan katalyytin tai alentamaan sen aktiivisuutta. Vaikka kaikki katalyytti ei yllilämpenisekään deaktivoitumiseen saakka, saattaa esiintyä paikallisia kuumia kohtia, jotka aiheuttavat osan katalyyttistä deaktivoitumisen, mikä johtaa alentuneeseen katalyyttiseen aktiivisuuteen. Mikäli tällaista deaktivoitumista tapahtuisi katalyyttikoostumuksella, jonka katalyyttisesti aktiivinen komponentti olisi

20 La_4PdO_7 , Nd_4PdO_7 tai jokin muu binaarinen palladium-harvinainen maametallioksidi jonka regeneroitumiskyky on samalla tavoin ankarasti rajoittunut, olisi katalyytti vaihdettava, mikä siten aiheuttaisi huomattavan kustannuksen vaihtokatalyyttistä, työstä ja polttolaitteiston alhaalla-

25 oloajasta. Vastakohtana tälle tämän keksinnön mukainen katalyytti voitaisiin regeneroida korkealle katalyyttisen aktiivisuuden tasolle yksinkertaisesti käyttämällä polttoprosessia alemmassa lämpötilassa, esim. noin 600 - 1 050 °C:ssa. Polttoseos, joka sisältää 95 - 99 tilavuus-% ilmaa, tuottaa ylimäärin happea regeneroimaan katalyytin

30 suhteellisen matalan lämpötilan "lämpökylpy"operaation aikana. Täten matalan lämpötilan polttoa tai mitä tahansa muuta sopivaa tekniikkaa katalyytin kontaktoimiseksi kaasulla joka sisältää happea (tavallisesti ilma) lämpötilassa joka on katalyytin regeneroitumislämpötila-alueella,

35

voidaan käyttää tuottamaan tämän keksinnön mukaisen katalyytin tehokas ja kustannuksiltaan alhainen in situ-regenerointi.

5 Pr_4PdO_7 -yhdisteen katalyyttinen aktiivisuus metaanin poltossa on osoitettu seuraavassa esimerkissä 5.

Esimerkki 5

10 Kaasuseosta joka sisälsi 1 tilavuus-%:n CH_4 :a lopun ollessa ilmaa, syötettiin katalyyttipetiin joka sisälsi 0,06 g taulukon II binaarisia oksidikatalyyttejä jauhemuodossa sekoitettuna 2,94 g:aan laimentavaa alfa-alumiinioksidijauhetta. Katalyytin ja laimennusaineen jauheiden partikkelikokoalue oli halkaisija välillä 53 - 150 mikronia. Kaasuseoksen virtausnopeus pedin läpi oli 1,5 l/min. Petiin oli sijoitettu termopari sen lämpötilan seuraamiseksi. Uuni lämmitti petiä ulkoisesti ja Beckmann Industrial Model 400A Hydrocarbon Analyzer-laite seurasi CH_4 :n konversiota lämpötilan funktiona. Lämpötila, jossa saavutettiin CH_4 :n konversioaste 30 %, on annettu alla taulukossa II 15 joukolle Pd-pitoisia yhdisteitä, joita käytettiin katalyytteinä. 20

Taulukko II

	Primaarinen aktiivinen muoto reaktiotuotteessa	Lämpötila ($^{\circ}\text{C}$) CH_4 :n konversiossa 30 %
25	Pr_4PdO_7	610
	Nd_4PdO_7	640
	La_4PdO_7	630

30 Pr_4PdO_7 binaarisen oksidikatalyytin käyttäytyminen on melko samanlainen kuin vastaavilla Nd- ja La-binaarisilla oksidikatalyyteillä mitä tulee katalyyttiseen aktiivisuuteen, minkä ilmaisee lämpötila, joka kullakin tarvitaan CH_4 :n 30 % konversioon. Täten metaanin polttoaktiivisuus tämän keksinnön mukaisella Pr_4PdO_7 :a sisältävällä reaktioseoksella on vertailukelpoinen Nd_4PdO_7 - ja La_4PdO_7 -yh-

35

disteiden aktiivisuuteen nähden. Taulukossa II esitetty
 katalyyttisesti aktiivinen reaktiotuote, joka sisältää
 pääasiallisesti Pr_4PdO_7 :a katalyyttisesti aktiivisena muo-
 tona, sisältää muitakin materiaaleja mukaan lukien pienet
 5 määrät muita oksideja, kuten PrO_2 , Pr_6O_{11} ja PdO . Ilmoitettu
 katalyyttinen aktiivisuus on kuitenkin pääasiallisesti,
 ellei jopa kokonaan, peräisin yhdisteestä Pr_4PdO_7 . Yhdis-
 teillä PrO_2 ja Pr_6O_{11} ei ole katalyyttistä aktiivisuutta
 hiilipitoisten polttoaineiden polttamisessa. Mitä tulee
 10 PdO :iin, vaikka se on erinomainen katalyytti tälle reakti-
 olle, on se aktiivinen paljon alemmissa lämpötiloissa
 (niinkin matalissa kuin 271°C ; esimerkkinä, PdO :lla on
 huomattavaa katalyyttistä aktiivisuutta kaasumaisten hii-
 lipitoisten polttoaineiden poltossa esim. 300°C :ssa).
 15 Koska taulukko II osoittaa, että reaktiotuote joka sisäl-
 tää Pr_4PdO_7 -yhdistettä, ei osoita merkittävää katalyyttistä
 aktiivisuutta palamisreaktiossa (aktiivisuus 30 %) ennen
 lämpötilan noin 610°C saavuttamista on selvää, että
 erittäin vähän PdO :a on läsnä. Näytteiden termogravimet-
 20 risissä analyysissä havaittujen painonmenetysten perus-
 teella arvioidaan, että Pr_4PdO_7 -yhdiste muodostaa noin
 20 paino-% kiinteistä reaktiotuotteista, jotka on saatu
 kuvatuissa tämän keksinnön mukaisen yhdisteen valmistusme-
 netelmissä. Hyvän termisen stabiilisuuden ja katalyyttis-
 25 ten ominaisuuksien, esim. luonnonkaasun tai metaanin pol-
 tossa, valossa tätä uutta yhdistettä voidaan käyttää kor-
 kean lämpötilan katalyyttinä katalyyttisissä termisissä
 polttosovelluksissa. Lisäksi, tämän keksinnön mukaisen
 Pr_4PdO_7 -yhdisteen erittäin ylivoimaiset regeneroitumiso-
 30 naisuudet verrattuna vastaaviin La- ja Nd-binaariok-
 sideihin tuottavat merkittävän edun satunnaisen yllilämpö-
 tilassa toimimisen tapauksessa, mitä käytännössä tapahtuu
 usein katalyyttisten poltto-operaatioiden aikana.

Esimerkki 6

Esimerkin 2 katalyytin katalyyttinen aktiivisuus metaanin poltossa mitattiin. Esimerkissä 2 saatu reaktiotuote (joka sisälsi Pr_4PdO_7 :a ja muita oksideja, kuten

5 kuvattiin) sekoitettiin gamma-alumiinioksidiin jolloin saatiin seos joka sisälsi 7 paino-% esimerkissä 2 saatua reaktiotuotetta ja 93 paino-% alumiinioksidia. Valmistettiin slurry 50-paino-%:ista edellä kuvattua materiaalia veteen jossa oli 5 % kiintoaineesta vastaava määrä etikkahappoa. Kordieriitti-hunajakenno jossa oli 62 solua

10 (kaasun virtausaukkoa) neliösenttimetrillä ($400/\text{in}^2$) ja joka oli mitoiltaan 2,54 cm (1") halkaisjalta ja 1,27 cm ($1/2$ ") pituudelta, kastettiin slurryyn. Ilmaveistä käytettiin puhdistamaan kanavat ylimääräisestä slurrysta. Kastopinnoitettua hunajakennoa kuivattiin 16 tunnin ajan

15 $110\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja sitten se kalsinoitiin $500\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ilmassa 2 tunnin ajan, jolloin saatiin lopullinen katalyytti joka kasvatti hunajakennokatalyytin kuivapainoa noin $0,0915\text{ g}$ kuutiosenttimetriä kohti ($1,5\text{ g}/\text{in}^3$). Tämä painonlisäys on

20 katalyytin ja alumiinioksidi-sideaine-laimennusainekerroksen paino. Tämä on suhteellisen pieni katalyyttisesti aktiivisen materiaalin pitoisuus, joka kuitenkin osoittautui olevan melko aktiivinen. Tuloksena saatu katalyyttikappale kiinnitettiin paikoilleen reaktoriputkeen katalyytin testaamiseksi sen aktiivisuuden määrittämistä varten. Koe

25 suoritettiin sen lämpötilan määrittämistä varten, joka tarvittiin ylläpitämään 20 %:n palaminen 1 tilavuus-% CH_4 :ssa ilmakaasuvirrassa jota syötettiin katalyytin läpi noin 20 litraa minuutissa noin ympäristön paineessa

30 ($\leq 103,4\text{ kPa}$ ($\leq 15\text{ psi}$)). Tämä katalyytti vaati lämpötilan $535\text{ }^\circ\text{C}$ jotta saavutettiin 20 %:n palaminen, kun taas muutoin identtinen hunajakennokantaja ilman katalyyttisen materiaalin kerrosta vaati lämpötilan $716\text{ }^\circ\text{C}$ saman metaanin konversiotason saavuttamiseksi.

Täten tämän keksinnön mukaisia yhdisteitä voidaan käyttää katalysoimaan hapen, esim. ilman, ja kaasumaisen hiilipitoisen polttoaineen, mukaan lukien metaania sisältävät polttoaineet, polttoseoksen palamista ilman merkittävää NO_x :n muodostumista. Tällainen kaasumaisten hiilipitoisten polttoaineiden polttaminen suoritetaan menetelmillä jotka ovat alalla aikaisemmin tunnettuja, kuten niitä on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 3 928 961, myönnetty 30. joulukuuta 1975 William C. Pfefferlelle. Tämä patentti kuvaa tällaista menetelmää ja laitteistoa menetelmän suorittamiseksi. Pfefferlen patentin kuva 4 ja kuvaus paltalla 10, riveillä 29 - 49, kuvaavat järjestelmää jossa polttoaine-ilma-polttoseos syötetään katalyyttivyöhykkeeseen 34, joka voi olla mitoitettu tuottamaan ainoastaan pienen osan polttoaineesta palamisen siinä, suurimman osan polttoaineesta palaessa termisessä poltossa polttovyöhykkeessä 37 joka on sijoitettu katalyytin 34 jälkeen ja on tilavuudeltaan suurempi kuin katalyytti 34. Tällä tavoin palaminen aloitetaan katalyytillä mutta pääosa palamisesta tapahtuu termisessä palamisessa vyöhykkeessä, joka on katalyytin jälkeen.

Kuten edellä mainitussa Pfefferlen patentissa on selitetty, toimivat tavanomaiset, eli ei-katalyyttiset, tämän tyyppiset termiset polttojärjestelmät joita käytetään moottoreissa ja voimalaitoksissa, kuten kaasuturbineissa, polttolämpötiloissa jotka ovat riittävän korkeita muodostamaan typen oksideja (NO_x) mukaan lukien NO :n. Tämä johtuu siitä, että kipinäsytytetyt palavat seokset sellaisista polttoaineista kuten luonnonkaasu ja metaani, palavat lämpötiloissa jotka ovat noin $1\,815,6\text{ }^\circ\text{C}$ ($3\,300\text{ }^\circ\text{F}$) tai korkeampia, mikä johtaa huomattavien määrien NO_x :a muodostumiseen ilmakehän tyydestä. Katalyyttisellä poltolla on se etu, että se tapahtuu matalammissa lämpötiloissa joissa NO_x :n muodostuminen vältetään tai se vähenee suuresti. Joltuen kuitenkin rajoituksista polttoaineen ja hapen aineen-

siirron nopeudessa katalyytin pinnalle on joko tuotettava aivan liian suuri katalyytin pinta-ala, tai aineensiirtonopeutta on nostettava siinä määrin, että tapahtuu liian suuri painehäviö katalyytin yli. Pfefferlen patentissa nämä vaikeudet voitetaan käyttämällä katalyyttisesti avustettua termistä polttoa, joka perustuu siihen havaintoon, että jos katalyytin toimintalämpötilaa nostetaan olennaisesti aineensiirron rajoittamalle toiminta-alueelle, alkaa reaktion nopeus kasvaa eksponentiaalisesti. Pfefferle teoretisoi, että tämä ilmiö voidaan selittää sillä seikalla, että katalyytin pinta ja kaasukerros lähellä katalyytin pintaa ovat yläpuolella sen lämpötilan jossa terminen palaminen tapahtuu nopeudella, joka on suurempi kuin katalyyttinen nopeus, ja katalyytin pinnan lämpötila on polttoaine-ilmaseoksen välittömän itsesyttymislämpötilan yläpuolella. Tuloksena tästä polttoainemolekyylit jotka saapuvat tähän korkean lämpötilan kerrokseen palavat spontaanisti ilman tarvetta niiden siirtyä katalyytin pinnalle. Palamisprosessin edetessä tämä korkean lämpötilan kaasukerros tulee syvemmäksi kunnes lopulta olennaiselta osin koko polttoseoksen kaasuvirta kohoaa lämpötilaan jossa tapahtuu termisiä palamisreaktioita. Seurauksena tästä terminen palaminen tapahtuu koko kaasuvirrassa, ei pelkästään katalyyttikerroksen lähellä. Pfefferlen määrittelemä "välitön itsesyttymislämpötila" tarkoittaa sitä lämpötilaa jossa katalyyttiin saapuvan polttoaine-ilmaseoksen syttymisviive on mitätön suhteessa palavan seoksen viipymäaikaan polttovyöhykkeessä.

Patenttikirjallisuudessa esiintyy lukuisia muita kehittäjiä ja muunnelmia Pfefferlen kuvaamasta perusjärjestelmästä, mukaan lukien William C. Pfefferlen US-patentit 3 940 923, 3 846 979, 3 975 900 ja 4 094 142. Tällaisessa menetelmässä muodostetaan perinpohjainen seos polttoaineesta ja ilmasta ja sitä kontaktoidaan polttovyöhykkeessä katalyyttikoostumuksella, joka sisältää tämän kek-

sinnön mukaista uutta yhdistettä. Ainakin osan polttoaineesta palaminen saadaan näin aikaan olennaiselta osin adiabaattisissa olosuhteissa nopeudella, joka ylittää aineensiirron rajoitukset muodostaen virtaavan seoksen jolla on korkea lämpöenergiapitoisuus. Polttovyöhyke voidaan pitää lämpötilassa joka on välillä noin 925 - noin 1 650 °C ja poltto suoritetaan tavallisesti paineessa joka on välillä 1 - 20 ilmakehää. Katalyytin konfiguraatio, jossa käytetään tämän keksinnön mukaista katalyyttiä vyöhykkeessä joka normaalin toiminnan aikana altistuu lämpötiloille jotka eivät ylitä noin 950 °C, sulkee pois katalyytin merkittävän deaktivoitumisen normaalin toiminnan aikana. Toimintahäiriöt, jotka nostavat lämpötilan tasoille jotka ovat esim. yli 1 050 °C, ja joissa Pr_4PdO_7 -yhdisteet hajoavat, siten tehden katalyytin epäaktiiviseksi, voidaan korjata jäähdyttämällä katalyytti alle noin 950 °C:een, esim. lämpötilaan joka on alueella 800 - 900 °C, siten hapettaen yhdisteen uudelleen ja regeneroiden katalyytin.

Tämän keksinnön mukaista katalyyttiä voidaan käyttää vyöhykkeisiin jaetussa katalyyttipedissä, jollaista on kuvattu esimerkiksi US-patentissa 4 089 654. Katalyyttirakenteen jakaminen ylävirran ja alavirran vyöhykkeisiin on edullista, ei pelkästään toiminnallisesta näkökulmasta, vaan myös pedin eri vyöhykkeiden suorituskyvyn seuraamisen kannalta.

Katalyyttikoostumus voi sisältää kantaja-aineen tai alustan, kuten yhtenäisen rakenteen, joka muodostuu keräämisestä rungosta jossa on monia hienojakoisia, yhdensuuntaisia kaasun virtausväyliä jotka ulottuvat sen läpi, sen sisäänmenopuolelta ulostulopuolelle, väylien ohuiden seinämien ollessa pinnoitettuna "kastopinnoitteella" joka koostuu katalyyttisestä materiaalista joka sisältää tämän keksinnön mukaista binaarista praseodyymi-palladiumoksidia. Tämä kantaja-aine tai alusta voi olla rakenteeltaan sylinterimäinen, ja tavallisesti se on poikkileikkauksel-

taan pyöreä tai ovaalin muotoinen, sisäänmeno- ja ulostu-
 lopintojen ollessa sijoittuneina kohtisuoraan kaasun vir-
 tausväyliin ja sylinterin pituusakseliin nähden. Tällaisia
 kantaja-aineita kutsutaan toisinaan hunajakakenno- tai mono-
 5 liittikantajiksi, ja ne voivat olla valmistettuja mistä
 tahansa sopivasta tulenkestävästä materiaalista, kuten
 kordieriitista, mulliitista tai muusta keraamimaisesta ma-
 teriaalista joka on ekstrudoitu hunajakennorungoksi. Vaih-
 toehtoisesti metallia, kuten vuorottelevia kerroksia ta-
 10 saista ja aallotettua ruostumatonta terästä voidaan kääriä
 hunajakennorakenteeksi tai hunajakkenno voi olla valmistet-
 tu keraamisista esimuotokuiduista jotka on kelattu tuur-
 nalle ja poltettu hunajakennorungon aikaan saamiseksi.
 Virtausväylät tuloksena olevissa hunajakennorakenteissa
 15 voivat olla poikkileikkaukseltaan millaisia tahansa, kuten
 neliömäisiä, suorakulmaisia, kolmikulmaisia tai kuusikul-
 maisia. Kanavien lukumäärä pinta-alayksikköä kohti vaihte-
 lee riippuen kyseessä olevasta sovelluksesta, ja kaupalli-
 sesti on saatavilla monoliittisiä hunajakakennoja joissa on
 20 mikä tahansa määrä väliltä noin 1,39 - 93 kanavaa neliö-
 senttimetriä kohti ($9 - 600 \text{ kpl/in}^2$). Hunajakennon alusta-
 tai kantajaosuus on mielellään huokoinen, mutta se voi
 olla ei-huokoinenkin, kuten metallialustojen tapauksessa,
 ja se on katalyyttisesti suhteellisen tai täysin inerttiä
 25 hapetusreaktioon nähden.

Tämän keksinnön mukainen binaarinen praseodyymi-
 palladiumoksidiyhdiste, yksinään tai sekoitettuna muiden
 materiaalien kanssa (kuten käytettäessä katalyyttisenä
 materiaalina esimerkkien 1, 2, 3 tai 4 mukaista reaktio-
 30 tuotetta) voidaan sekoittaa sopivan tulenkestävän metalli-
 oksidisideaineen kanssa tuottaen katalyyttisen materiaalin
 kastokerros, joka kiinnittyy lujasti hunajakennotyyppisen
 tai muun kantajan kaasun virtausväyliin seinämiin. Sopiva
 sideaine voi olla esim. alumiinioksidi tai piioksidi. Si-
 35 deaine toimii myös laimennusaineena katalyyttiselle mate-

riaalille. Tyypillisesti, kastopinnoite voi sisältää noin 80 - 99 paino-% laimennusaine-sideainetta ja noin 20 - 1 paino-% katalyyttiä joka sisältää tämän keksinnön mu-
 5 kaista binaarista oksidia. Itse katalyytti voi sisältää pelkästään uutta binaarista Pr_4PdO_7 -oksidiyhdistettä, tai se voi sisältää seosta materiaaleista jotka käsittävät esim. praseodyymioksideja, palladiumoksideja, palladium- ja praseodyymimetalleja ja/tai muita binaarisia praseodyymi-palladiumoksideja. Edullisesti ainakin noin 20 paino-%
 10 itse katalyytistä muodostuu Pr_4PdO_7 :sta.

Kuten alan tuntijat voivat havaita, ovat palladiumin ja praseodyymin binaarisen oksidin hajoamis- ja regeneroitumislämpötila-alueet riippuvaisia hapen osapaineesta, ja korkeammissa paineissa, jollaisia voidaan koh-
 15 data esimerkiksi muodostettaessa polttoseosta, joka olisi käyttökelpoista kaasuturbiinien käyttämiseen, kohoaa hajoamislämpötila jossa binaarioksidin hajoaa katalyyttisesti epäaktiiviseksi muodoksi, kuten myös regenerointilämpötila, jossa binaarinen oksidi muodostuu uudelleen. Viittauk-
 20 set näihin hajoamis- ja regeneroitumislämpötiloihin ovat kaikki ilmakehän paineissa, ja edellytetään, että nostettaessa hapen osapainetta nämä hajoamis- ja regeneroitumislämpötilat siirtyvät ylöspäin. Tällaisten korkeammissa hapen osapaineissa kohonneiden lämpötilojen määrittäminen
 25 on asia joka on alan tuntijoille tuttu. Tämän keksinnön mukaisen katalyytin osoitettu katalyyttinen aktiivisuus, yhdistettynä sen termiseen stabiilisuuteen ja hyviin regeneroituvuusominaisuuksiin tekevät siitä hyvän ehdokkaan edellä mainitussa Pfefferlen US-patentissa 3 928 961 ja
 30 Farrauton US-patentissa 4 893 465 kuvatun tyyppisten katalyyttisten polttimien korkean lämpötilan vyöhykkeisiin.

Patenttivaatimukset:

1. Yhdiste joka on tunnettu siitä, että sen kaava on Pr_4PdO_7 .

5 2. Katalyyttikoostumus joka on tunnettu siitä, että se muodostuu tulenkestävästä kantajasta jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia, joka koostuu tulenkestävän epäorgaanisen sideaineen ja katalyyttisesti tehokkaan määrän binaarista oksidia jonka kaava on Pr_4PdO_7 ,
10 seoksesta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyyttikoostumus, tunnettu siitä, että binaarinen oksidiyhdiste sisältyy reaktiotuotteeseen, joka on saatu kuumentamalla praseodyymioksidin ja palladiumoksidin seosta kohotetussa lämpötilassa ajan joka on riittävä oksidien reagoimiseksi muodostaen mainitun yhdisteen.

4. Katalyyttikoostumus joka on tunnettu siitä, että se muodostuu tulenkestävästä kantajasta jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia, joka koostuu tulenkestävän epäorgaanisen sideaineen ja katalyyttisesti tehokkaan määrän reaktiotuotetta, joka on saatu kuumentamalla praseodyymioksidin ja palladiumoksidin seosta kohotetussa lämpötilassa ajan, joka on riittävä oksidien reagoimiseksi muodostaen praseodyymin ja palladiumin binaarisen oksidin, seoksesta.
20
25

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyyttikoostumus, tunnettu siitä, että binaarinen oksidi sisältää Pr_4PdO_7 :a.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen katalyyttikoostumus, tunnettu siitä, että reaktiotuote sisältää lisäksi PrO_2 :a, Pr_6O_{11} :a ja PdO :a.
30

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 2, 3, 4 tai 5 mukainen katalyyttikoostumus, tunnettu siitä, että sideaine on valittu ryhmästä johon kuuluvat yksi tai

useammat piidioksidista, alumiinioksidista, titaanidioksidista ja zirkoniumoksidista.

5 8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 2, 3, 4 tai 5 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että sideaine koostuu alumiinioksidista.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että mainittu binaarinen oksidi muodostaa noin 1 - 20 paino-% mainitusta katalyyttisestä materiaalista ja mainittu sideaine muodostaa noin 10 99 - 80 paino-% mainitusta katalyyttisestä materiaalista.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 2, 3, 4 tai 5 mukainen katalyyttikoostumus, t u n n e t t u siitä, että kantaja on kappale jossa on useita yhdensuuntaisia kaasun virtauskanavia jotka ulottuvat sen läpi, kanavien 15 ollessa rajoittuneina seinämiin joille katalyyttinen materiaali on laskeutettu kastopinnoitteena.

11. Menetelmä kaasumaisen hiilipitoisen polttoaineen katalyyttisesti avustetuksi polttamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) polttoainetta ja 20 happea sisältävän kaasumaisen polttoseoksen muodostamisen, (b) polttoseoksen kontaktoimisen katalyyttivyöhykkeessä katalyyttikoostumuksella, joka muodostuu tulenkestävästä kantajasta jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia joka sisältää seosta (i) tulenkestävästä epäorgaanisesta 25 sideaineesta ja (ii) katalyyttisesti tehokkaasta määrästä praseodyymin ja palladiumin binaarista oksidia, olosuhteissa, jotka soveltuvat polttoseoksen polttamiseen katalyyttisesti, siten aiheuttaen ainakin osan mainitun polttoseoksen polttoaineesta hidastuneen palamisen ilman merkittävää typen oksidien muodostumista. 30

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se sisältää katalyyttisen polton suorittamisen olennaiselta osin adiabaattisissa olosuhteissa reaktion nopeudella, joka ylittää kaasumaisen 35 polttoaineen ja hapen aineensiirtonopeuden katalyyttiin,

jolloin saadaan aikaan katalyyttisesti avustettu terminen palaminen ainakin osalle mainitun polttoseoksen polttoaineesta.

5 13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että binaarinen oksidi sisältää Pr_4PdO_7 :a.

10 14. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lämpötilan välillä noin 925 - 1 650 °C ja paineen noin 1 - 20 ilmakehää ylläpitämisen katalyyttivöhykkeessä.

15 15. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lämpötilan välillä noin 1 000 - 1 500 °C ja paineen noin 1 - 15 ilmakehää ylläpitämisen katalyyttivöhykkeessä.

16 16. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polttoaine muodostuu metaanista ja happi on peräisin ilmasta.

20 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polttoseos sisältää noin 95 - 99 tilavuus-% ilmaa mainitun hapen lähteenä.

25 18. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää katalyyttikoostumuksen regeneroimisen sen deaktivoitumisen, joka aiheutuu katalyytin kuumenemisestä lämpötilaan, joka on sen hajoamislämpötilan yläpuolella, jälkeen kuumentamalla katalyyttikoostumusta happipitoisen kaasun läsnä ollessa regenerointilämpötilassa joka on alle noin 1 200 °C.

30 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että regenerointilämpötila on välillä noin 600 - 1 200 °C.

20. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happipitoinen kaasu muodostuu ilmasta.

35 21. Menetelmä sellaisen katalyyttikoostumuksen regeneroimiseksi, joka muodostuu tulenkestävästä kantajasta

jolle on laskeutettu katalyyttistä materiaalia joka sisältää seosta (i) tulenkestävästä epäorgaanisesta sideaineesta ja (ii) katalyyttisesti tehokkaasta määrästä praseodyymin ja palladiumin binaarista oksidia jonka kaava on Pr_4PdO_7 ja jolla on tapahtunut deaktivoituminen jonka on aiheuttanut kuumentuminen lämpötilaan joka on sen deaktivoitumislämpötilan yläpuolella, t u n n e t t u siitä, että se käsittää katalyyttikoostumuksen kuumentamisen happipitoisen kaasun läsnäollessa regenerointilämpötilassa joka on alle noin 1 200 °C.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää katalyyttikoostumuksen kuumentamisen lämpötilassa joka on välillä noin 600 - 1 200 °C.

23. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happipitoinen kaasu muodostuu ilmasta.

Patentkrav:

1. Förening med formeln Pr_4PdO_7 .

5 2. Katalysatorkomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en eldfast bärare, på vilken utfällts ett katalytiskt material, som omfattar en blandning av ett eldfast oorganiskt bindemedel och en katalytiskt effektiv mängd binär oxid med formeln Pr_4PdO_7 .

10 3. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den binära oxidföreningen inneslutits i en reaktionsprodukt, erhållen genom uppvärmning av en blandning av praseodymoxid och palladiumoxid till förhöjd temperatur för en tid, tillräcklig att reagera oxiderna för bildande av nämnda förening.

15 4. Katalysatorkomposition, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en eldfast bärare, på vilken utfällts ett katalytiskt material, som omfattar en blandning av ett eldfast oorganiskt bindemedel och en katalytiskt effektiv mängd av en reaktionsprodukt, erhållen genom uppvärmning av en blandning av praseodymoxid och palladiumoxid till förhöjd temperatur för en tid, tillräcklig att reagera oxiderna för bildande av en binär oxid av praseodym och palladium.

20 5. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den binära oxiden omfattar Pr_4PdO_7 .

6. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att reaktionsprodukten ytterligare omfattar PrO_2 , Pr_6O_{11} och PdO .

30 7. Katalysatorkomposition enligt något av patentkraven 2, 3, 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att bindemedlet valts ur gruppen bestående av en eller flera av följande: kiseldioxid, aluminiumoxid, titanoxid och zirkoniumoxid.

8. Katalysatorkomposition enligt något av patentkrav 2, 3, 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att bindemedlet omfattar aluminiumoxid.

5 9. Katalysatorkomposition enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att nämnda binära oxid omfattar ca 1 - 20 vikt-% av nämnda katalytiska material och nämnda bindemedel omfattar ca 99 - 80 vikt-% av nämnda katalytiska material.

10 10. Katalysatorkomposition enligt något av patentkrav 2, 3, 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att bäraren är en kropp med ett flertal parallella genomgående gasströmningskanaler, varvid kanalerna avgränsas genom väggar, på vilka det katalytiska materialet utfälls som en spolbeläggning.

15 11. Förfarande för katalytiskt understödd förbränning av ett gasformigt kolhaltigt bränsle, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar (a) bildande av en gasformig förbränningsblandning, vilken omfattar bränslet och syre, (b) kontaktande av förbränningsblandningen i en
20 katalysatorzon med en katalysatorkomposition, vilken omfattar en eldfast bärare, på vilken utfällts ett katalytiskt material, som omfattar en blandning av (i) ett eldfast oorganiskt bindemedel och (ii) en katalytiskt effektiv mängd binär oxid av praseodym och palladium, under
25 förhållanden, lämpliga för katalyserad förbränning av förbränningsblandningen och därvid upprätthålla förbränning av åtminstone en del av bränslet i nämnda förbränningsblandning utan väsentlig uppkomst av kväveoxider.

30 12. Förfarande enligt patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att den katalyserade förbränningen leds under väsentligen adiabatiska förhållanden vid en reaktionshastighet, vilken överstiger massaöverföringshastigheten av gasformigt bränsle och syre, till katalysatorn för uppnående av en katalytiskt understödd termal

förbränning av åtminstone en del av bränslet i nämnda förbränningsblandning.

5 13. Förfarande enligt patentkrav 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att den binära oxidföreningen omfattar Pr_4PdO_7 .

14. Förfarande enligt patentkrav 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar upprätthållande av en temperatur från ca 925 °C till 1 650 °C och ett tryck från ca 1 till 20 atmosfärer i katalysatorzonen.

10 15. Förfarande enligt patentkrav 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att det omfattar upprätthållande av en temperatur från ca 1 000 °C till 1 500 °C och ett tryck från ca 1 till 15 atmosfärer i katalysatorzonen.

15 16. Förfarande enligt patentkrav 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att bränslet omfattar metan och syret tillförs med luft.

20 17. Förfarande enligt patentkrav 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att förbränningsblandningen omfattar ca 95 - 99 volym-% luft som källa för nämnda syre.

25 18. Förfarande enligt patentkrav 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att man regenererar katalysatorkompositionen efter dess deaktivering, vilken förorsakats genom uppvärmning av katalysatorkompositionen till en temperatur, högre än dess nedbrytningstemperatur, genom uppvärmning av katalysatorkompositionen i närvaro av en syrehaltig gas vid en regenereringstemperatur, lägre än ca 1 200 °C.

30 19. Förfarande enligt patentkrav 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att regenereringstemperaturen är ca 600 - 1 200 °C.

20. Förfarande enligt patentkrav 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att den syrehaltiga gasen omfattar luft.

21. Förfarande för regenerering av en katalysator-
komposition, vilken omfattar en eldfast bärare, på vilken
utfällts ett katalytiskt material, som omfattar en bland-
ning av (i) ett eldfast oorganiskt bindemedel och (ii) en
5 katalytiskt effektiv mängd binär oxid av praseodym och
palladium, och vilken har formeln Pr_4PdO_7 , och uppehållen
deaktivering, förorsakad av uppvärmning till en temperatur
över dess deaktiveringstemperatur, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att katalysatorkompositionen uppvärms i när-
10 varo av en syrehaltig gas vid en regenereringstemperatur,
lägre än ca 1 200°C.

22. Förfarande enligt patentkrav 21, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att katalysatorkompositionen upp-
värms vid en temperatur i området ca 600 - 1 200 °C.

15 23. Förfarande enligt patentkrav 21 eller 22,
k ä n n e t e c k n a t därav, att den syrehaltiga gasen
omfattar luft.

FIG.1

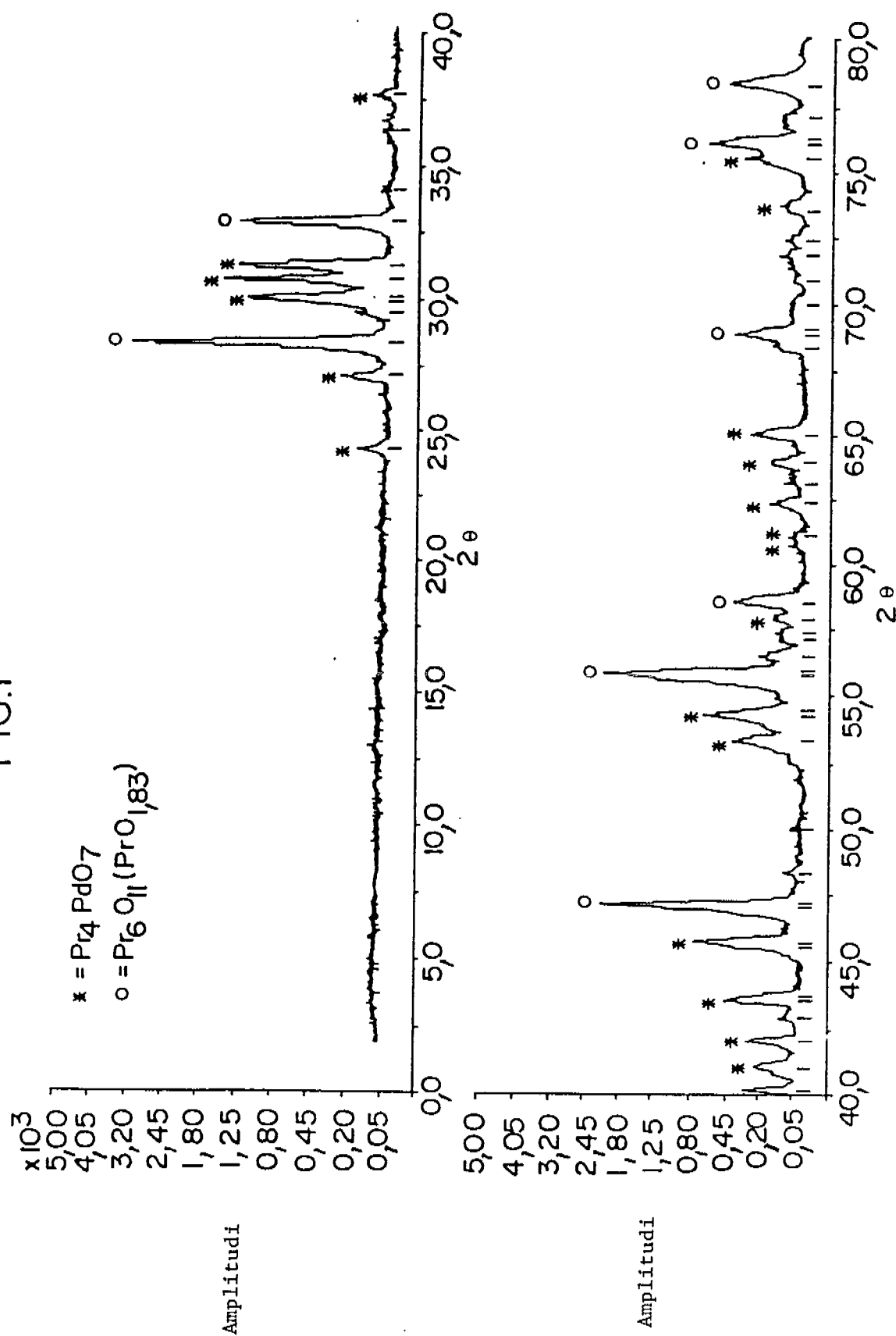


FIG.2

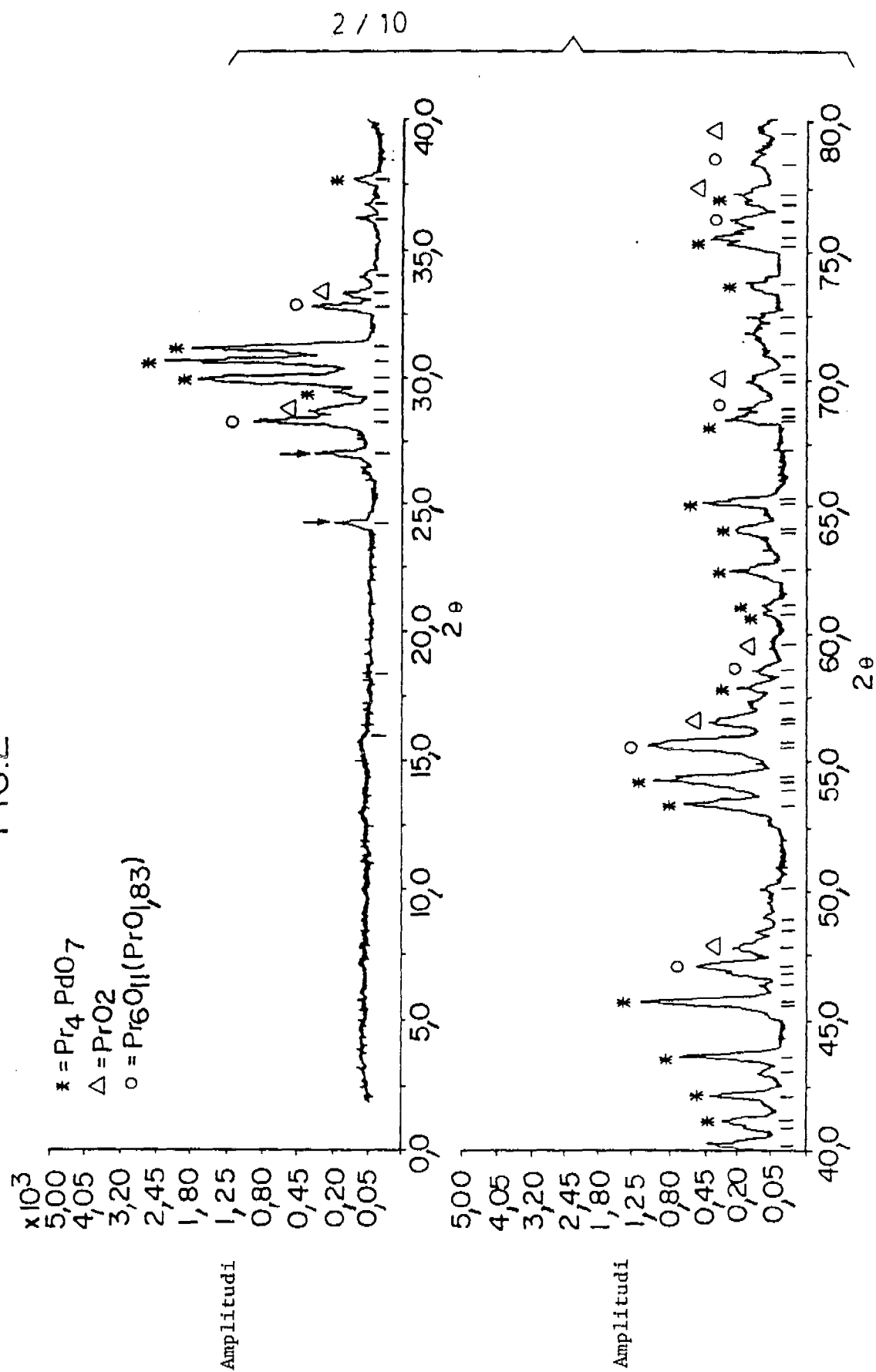


FIG. 3

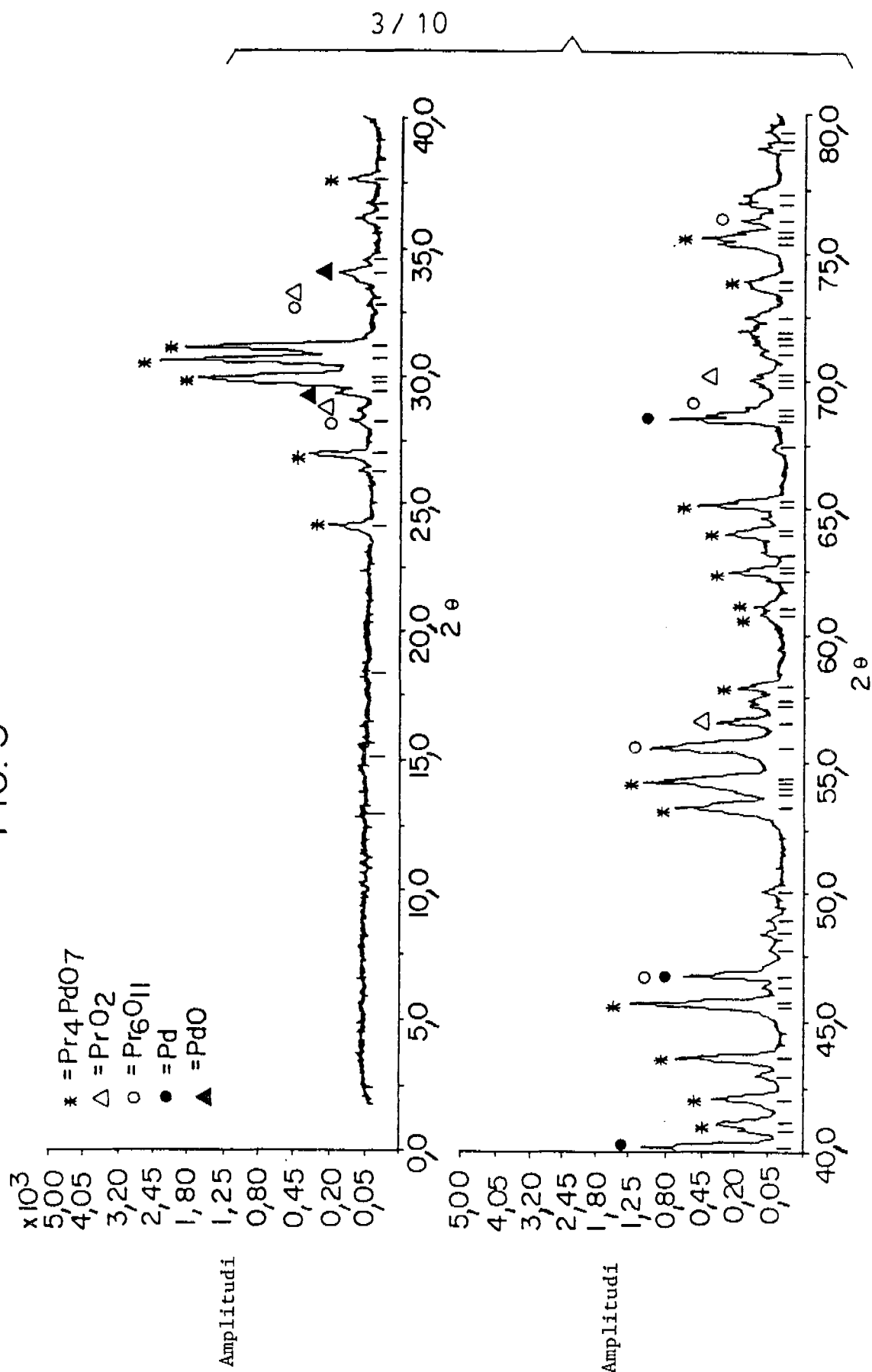


FIG.4

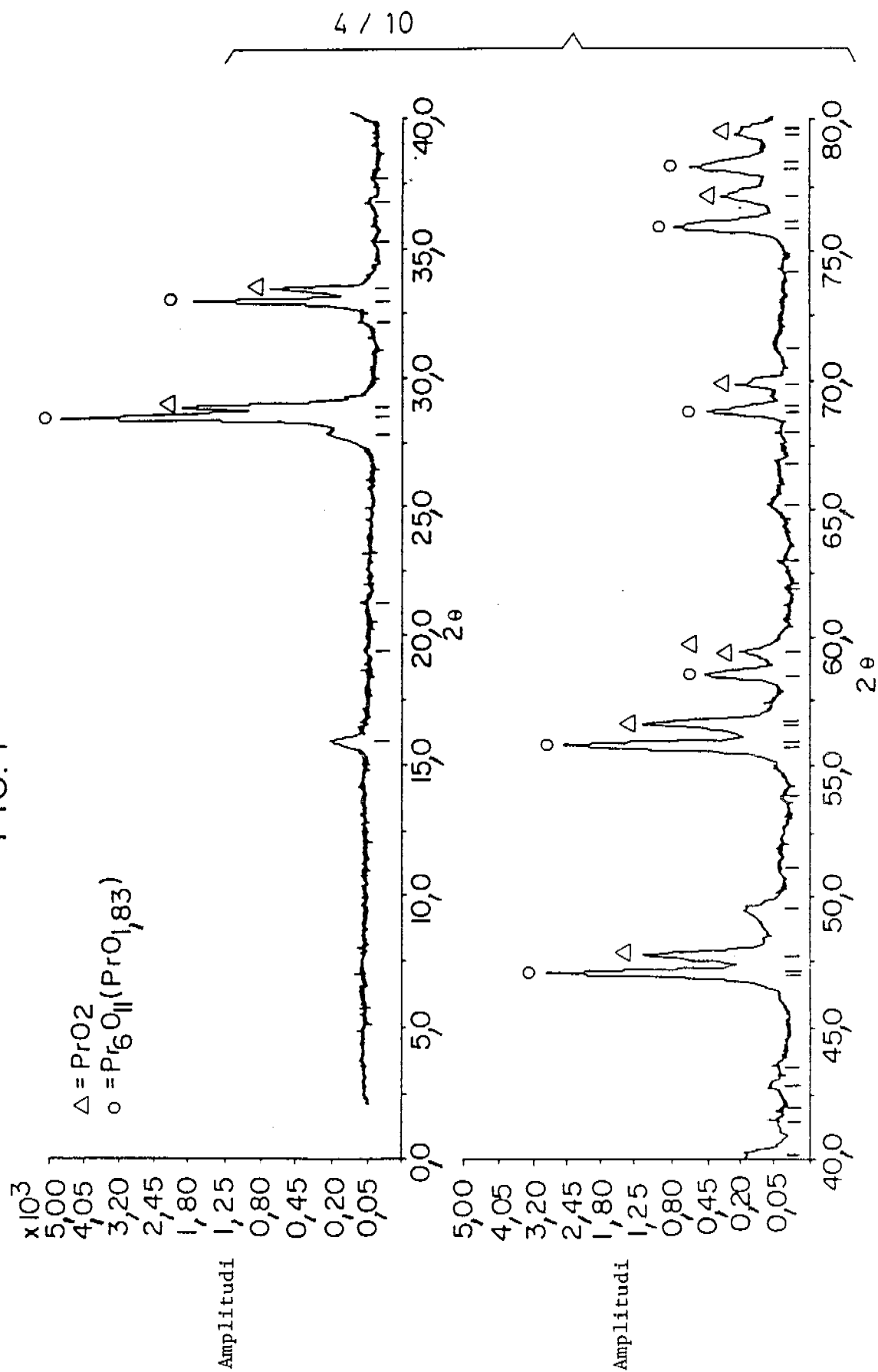


FIG.5

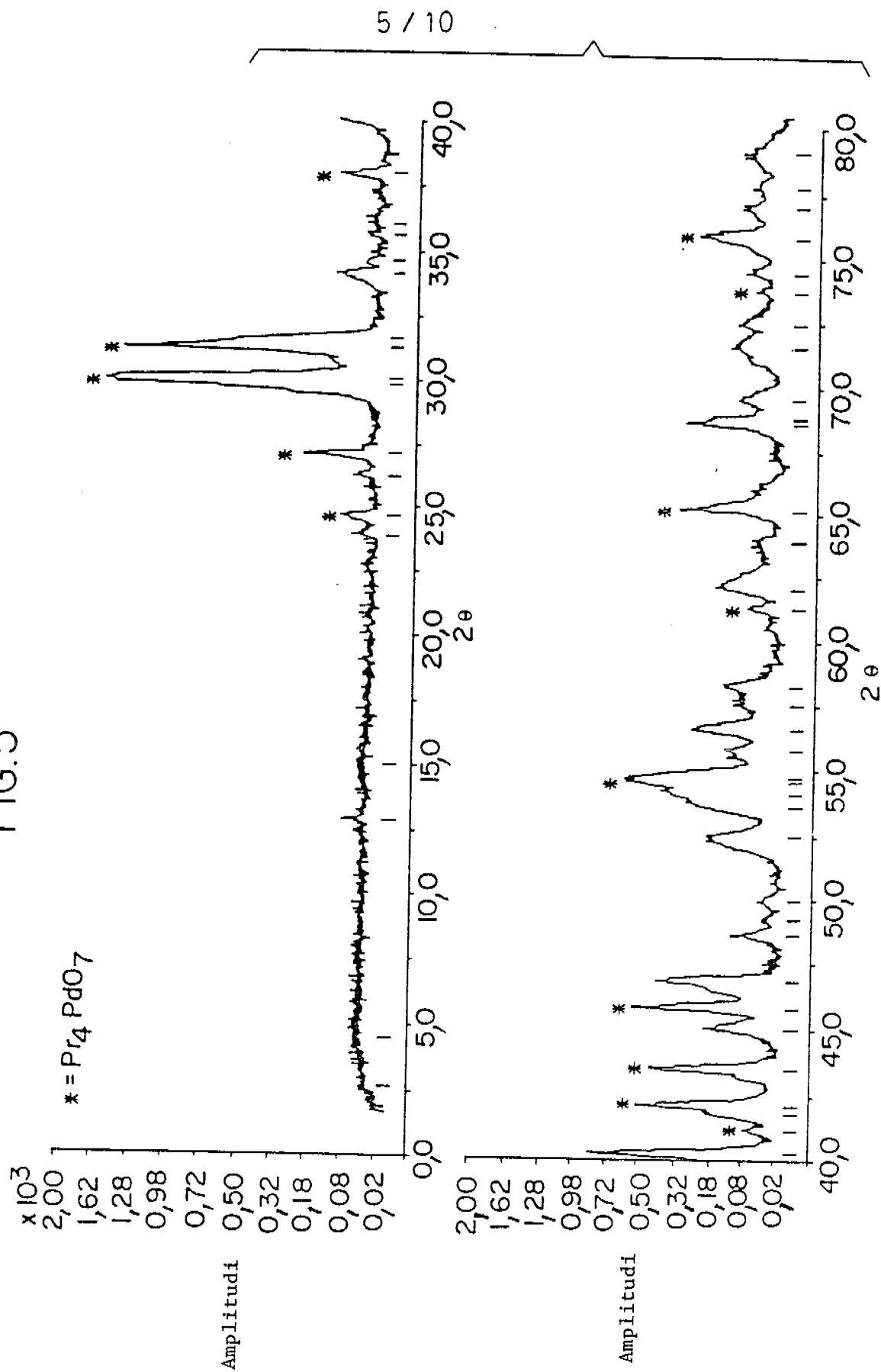


FIG.6

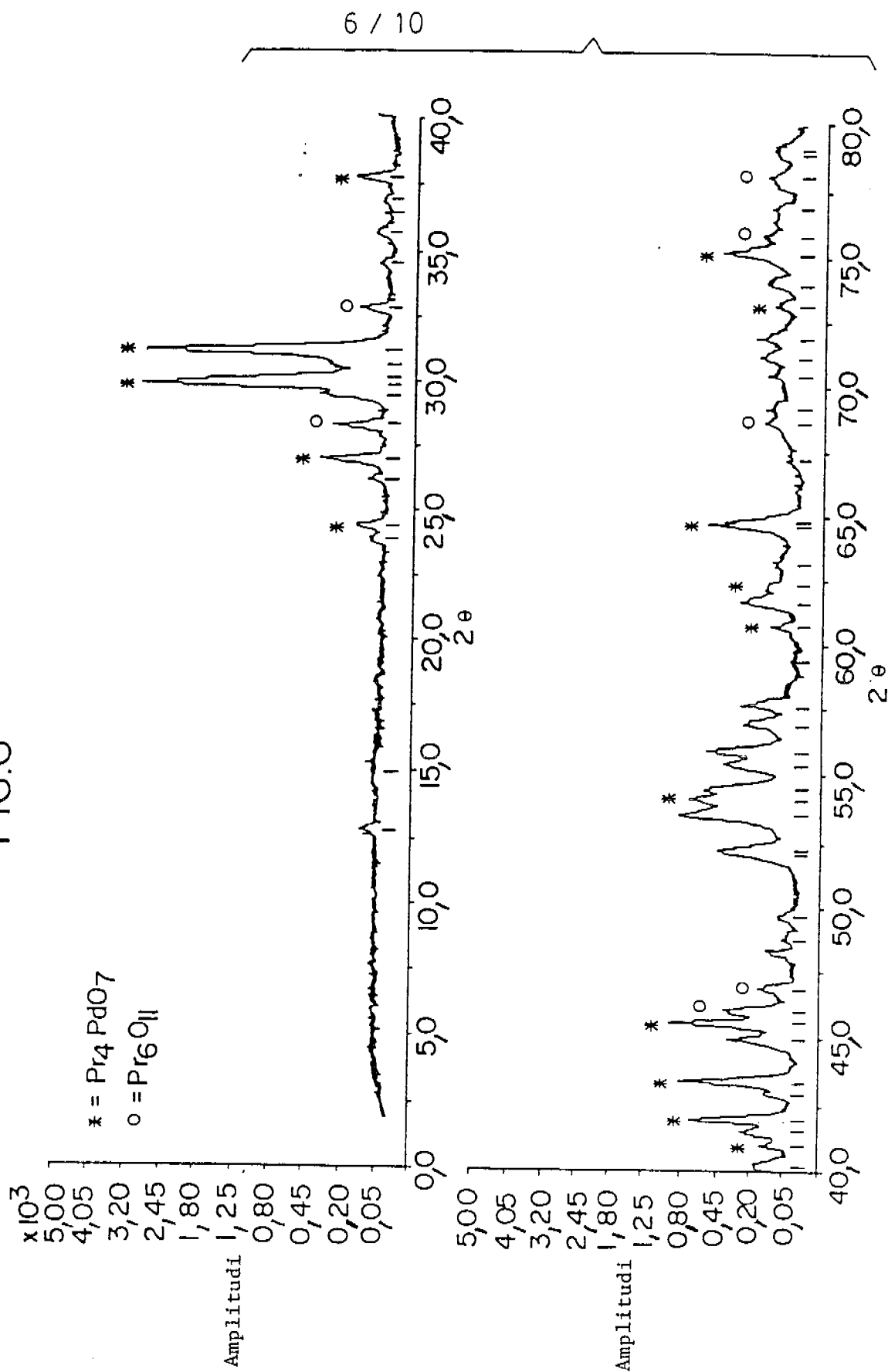


FIG.7

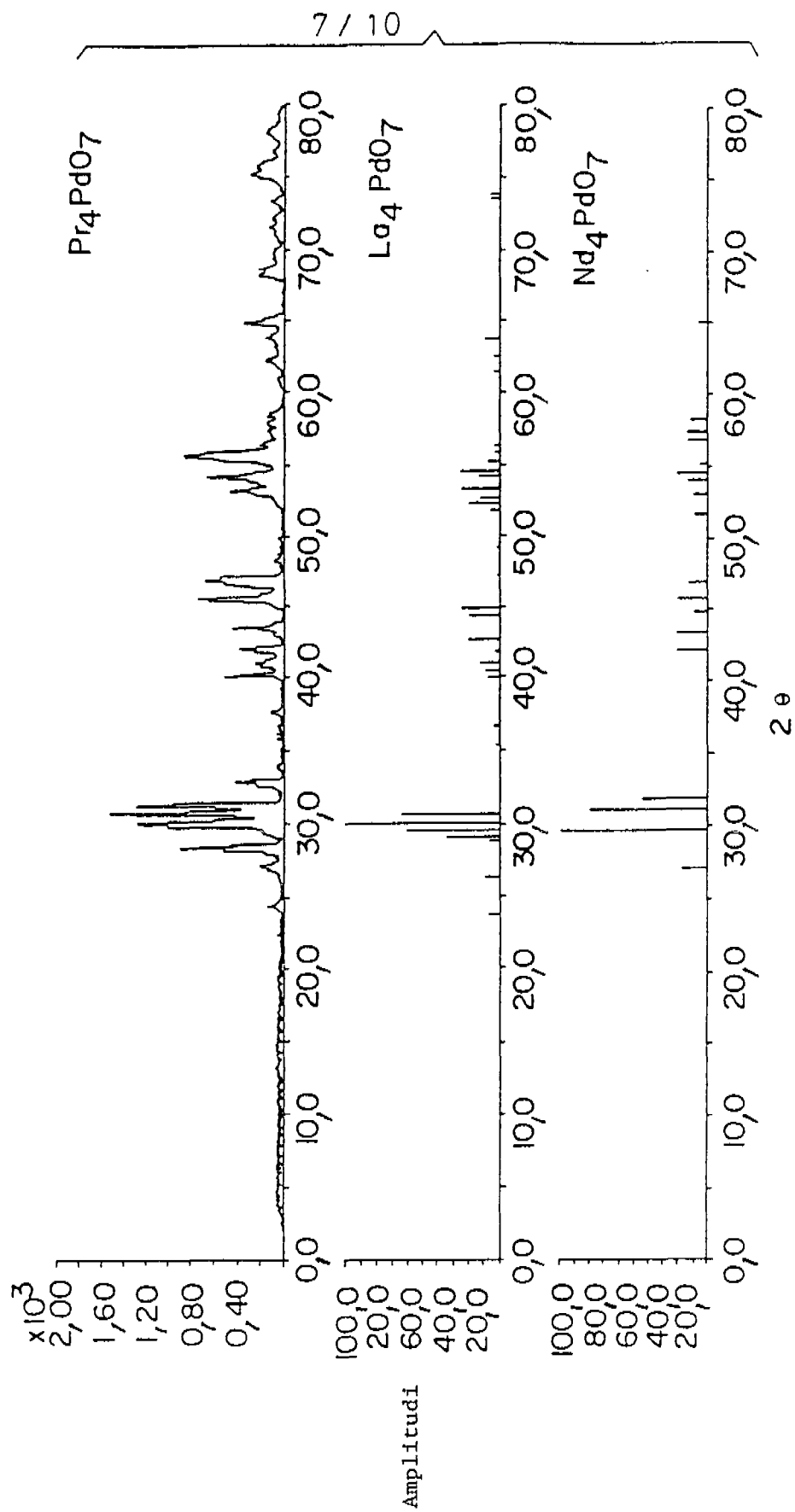


FIG.8

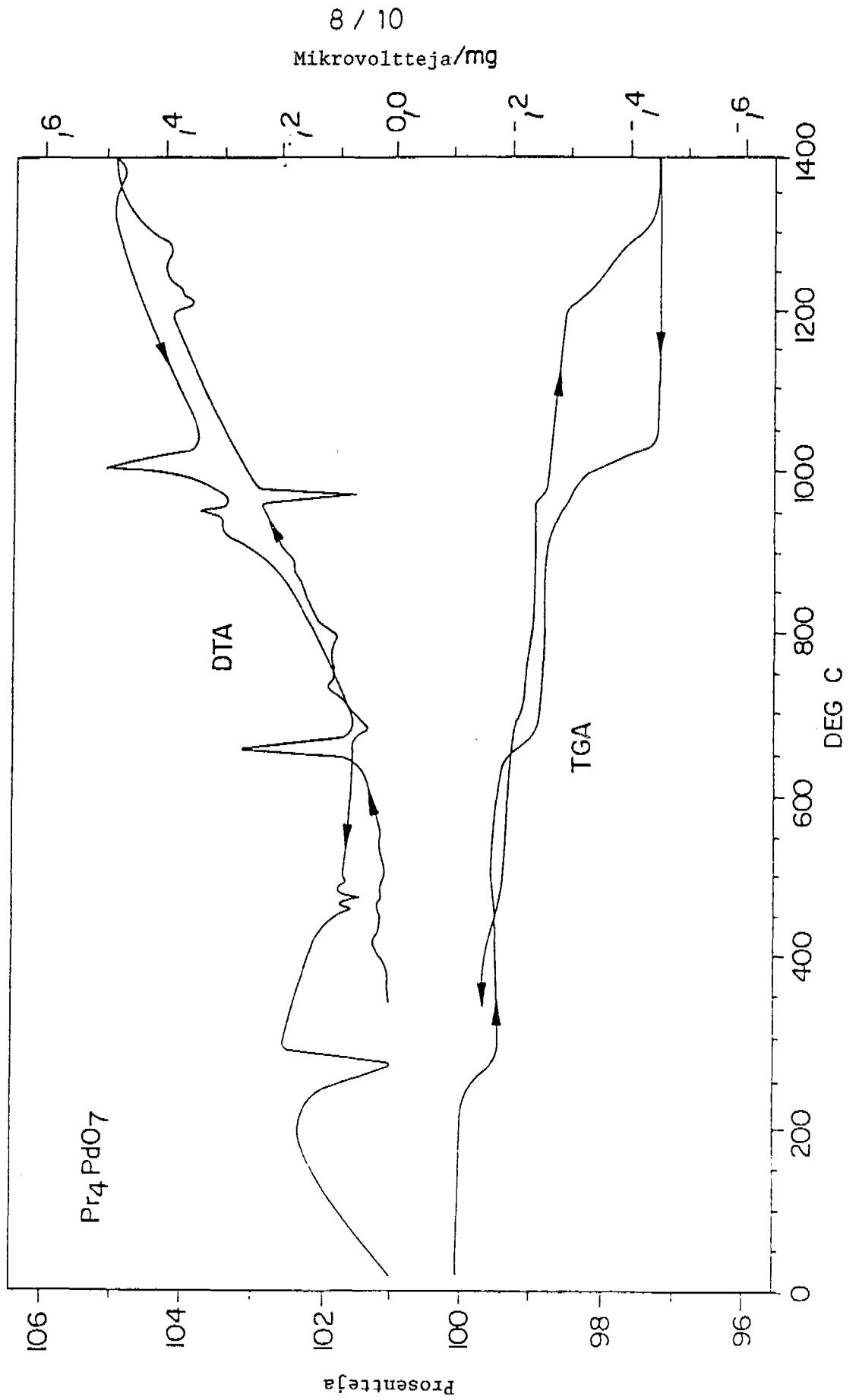


FIG.9

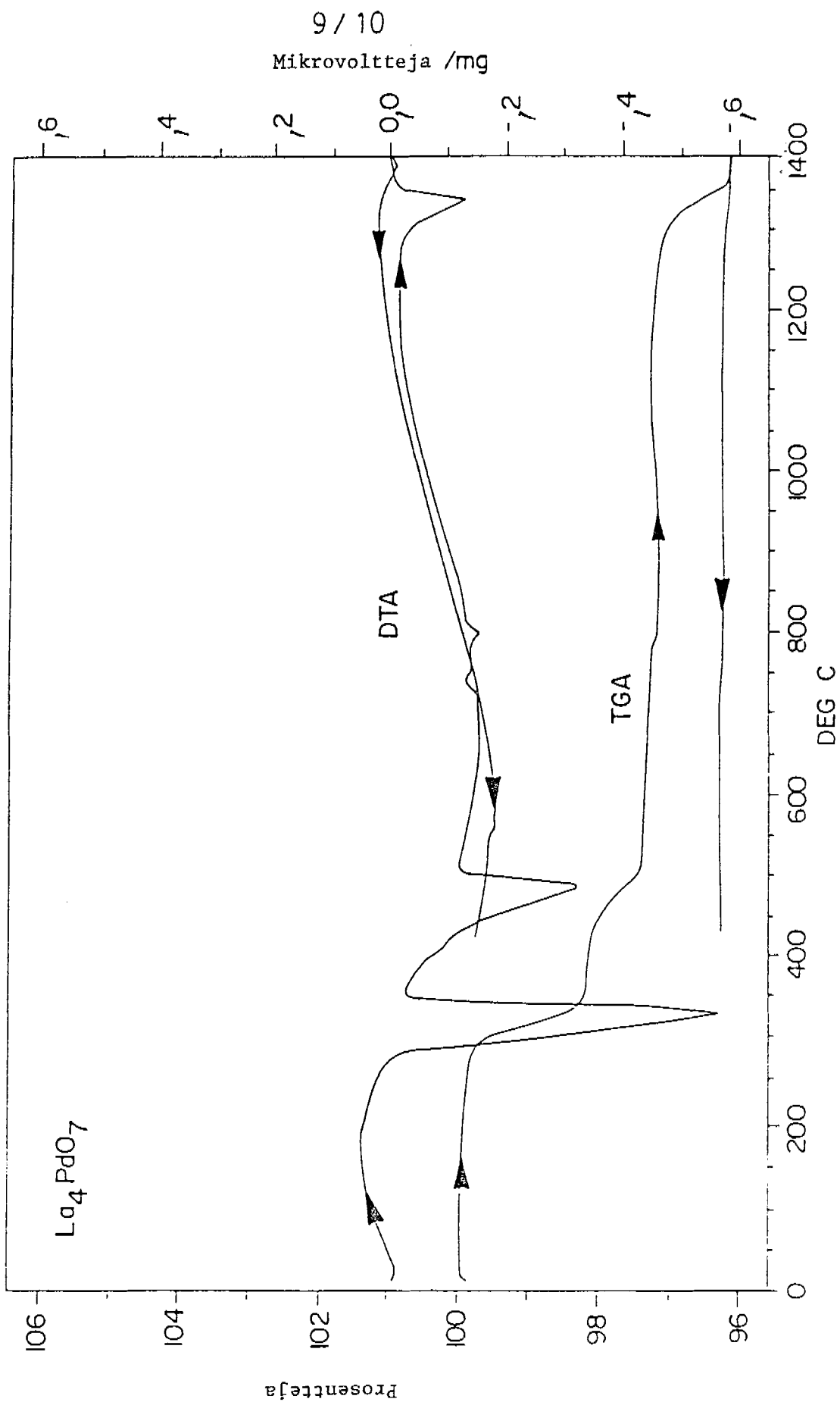


FIG.10

