

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 octobre 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/085039 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 53/94, B01J 23/10, 23/63, 35/10, 37/03

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000648

(22) Date de dépôt international : 17 mars 2004 (17.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03 03292 18 mars 2003 (18.03.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS** [FR/FR]; Z.I. -
26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LARCHER, Olivier [FR/FR]; 34, rue de Chevigny,
F-17180 Périgny (FR). **ROHART, Emmanuel** [FR/FR];
43, rue du Moulin, F-17138 Puilboreau (FR).

(74) Mandataire : **DUBRUC, Philippe**; Direction de la
Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306
Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITIONS BASED ON CERIUM OXIDE, ZIRCONIUM OXIDE AND, OPTIONALLY, ANOTHER RARE
EARTH OXIDE, HAVING A SPECIFIC RAISED SURFACE AT 1100 °C, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE
THEREOF AS A CATALYST

(54) Titre : COMPOSITIONS A BASE D'UN OXYDE DE CERIUM, D'UN OXYDE DE ZIRCONIUM ET, EVENTUELLE-
MENT D'UN OXYDE D'UNE AUTRE TERRE RARE, A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE A 1100°C, LEUR PROCEDURE DE
PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME CATALYSEUR

(57) Abstract: The inventive composition, according to a first embodiment, consists essentially of a cerium oxide and a zirconium
oxide in an atomic ratio Ce/Zr of at least 1. According to a second embodiment, said composition is based on cerium oxide, zirconium
oxide with an atomic ratio Ce/Zr of at least 1 and at least one rare earth oxide other than cerium. After calcination at 1100 °C, said
composition has a specific surface of at least 9 m²/g in the first embodiment and at least 19 m²/g in the second embodiment. The
inventive composition can be used as a catalyst especially for the treatment of waste gases from internal combustion engines.

(57) Abrégé : La composition de l'invention, selon un premier mode de réalisation, consiste essentiellement en un oxyde de cérium
et en un oxyde de zirconium dans un rapport atomique Ce/Zr d'au moins 1. Selon un second mode de réalisation, cette composition
est à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium dans un rapport atomique Ce/Zr d'au moins 1 et d'au moins un oxyde
d'une terre rare autre que le cérium. Après calcination à 1100°C, elle présente une surface spécifique d'au moins 9 m²/g dans le cas
du premier mode et d'au moins 19 m²/g dans le cas du second. La composition de l'invention peut être utilisée comme catalyseur
notamment pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

WO 2004/085039 A1

COMPOSITIONS A BASE D'UN OXYDE DE CERIUM, D'UN OXYDE DE ZIRCONIUM ET, EVENTUELLEMENT D'UN OXYDE D'UNE AUTRE TERRE RARE, A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE A 1100°C, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME CATALYSEUR.

5

La présente invention concerne des compositions à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et, éventuellement d'un oxyde d'une autre terre rare, à surface spécifique élevée, leur procédé de préparation et leur utilisation comme catalyseur.

10

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée.

15

20

Il existe un besoin en catalyseurs susceptibles de pouvoir être utilisés à des températures de plus en plus élevées et, pour cela, présentant une grande stabilité de leur surface spécifique.

25

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique pouvant répondre à ce besoin.

30

Dans ce but, et selon un premier mode de réalisation, la composition de l'invention consiste essentiellement en un oxyde de cérium et en un oxyde de zirconium dans un rapport atomique Ce/Zr d'au moins 1, et elle est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1100°C une surface spécifique d'au moins 9 m²/g.

35

Selon un second mode de réalisation, la composition de l'invention est à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium dans un rapport atomique Ce/Zr d'au moins 1, et d'au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, et elle est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1100°C une surface spécifique d'au moins 19 m²/g.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de telles compositions qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du cérium, du zirconium et, le cas échéant, de la terre rare précitée;
- (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
- 5 - (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
- (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- 10 - (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.

Comme cela a été mentionné plus haut, les compositions de l'invention présentent des valeurs de surface spécifique importantes même après calcination à une température élevée de 1100°C.

15 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER -
20 EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

En outre, les calcinations à l'issue desquelles sont données les valeurs de surface sont des calcinations sous air.

25 Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

Les teneurs sont données en oxydes sauf indication contraire. L'oxyde de cérium est sous forme d'oxyde cérique.

30 On précise pour la suite de la description que, sauf indication contraire, dans les fourchettes de valeurs qui sont données, les valeurs aux bornes sont incluses.

Les compositions de l'invention se présentent selon deux modes de réalisation qui diffèrent par la nature de leurs constituants. Selon le premier mode, ces compositions consistent essentiellement en de l'oxyde de cérium et
35 de l'oxyde de zirconium. On entend par là que la composition ne contient pas d'autre oxyde d'un autre élément qui puisse être un stabilisant de la surface de celle-ci sous forme d'une terre rare autre que le cérium.

Dans le cas du premier mode la quantité d'oxyde de cérium dans la composition est telle que le rapport atomique Ce/Zr est d'au moins 1, ce qui correspond à une proportion en masse en oxyde de cérium par rapport à l'ensemble de la composition d'au moins 58%. Cette proportion peut être plus particulièrement comprise entre 58% et 80% environ et encore plus particulièrement entre 58% et 70% environ.

Comme indiqué plus haut les compositions selon ce premier mode présentent après calcination 4 heures à 1100°C une surface qui est d'au moins 9 m²/g. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 10 m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 15 m²/g. Par ailleurs, après calcination 4 heures à 1200°C, ces mêmes compositions peuvent présenter encore une surface spécifique d'au moins 2 m²/g de préférence d'au moins 3 m²/g et encore plus particulièrement d'au moins 4 m²/g.

Ces mêmes compositions peuvent présenter encore une surface spécifique d'au moins 45 m²/g après calcination 4 heures à 900°C. Elles peuvent enfin présenter une surface spécifique d'au moins 20 m²/g après calcination 4 heures à 1000°C, de préférence d'au moins 25 m²/g.

Dans le cas du second mode de réalisation de l'invention, les compositions sont à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium. Il s'agit donc dans ce cas de compositions qui contiennent au moins trois oxydes et, plus particulièrement, quatre. La terre rare autre que le cérium peut être notamment choisie parmi l'yttrium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme et leur combinaison. On peut citer ainsi plus particulièrement comme compositions selon ce second mode celles à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'oxyde de lanthane, celles à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium, d'oxyde de lanthane et d'oxyde de néodyme et celles à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium, d'oxyde de lanthane et d'oxyde de praséodyme.

Toujours dans le cas de ce second mode, la teneur en oxyde de la terre rare autre que le cérium est généralement d'au plus 35% en masse, notamment d'au plus 20%, par rapport à l'ensemble de la composition. Cette teneur peut être plus particulièrement d'au plus 15% et encore plus particulièrement d'au plus 10%. Elle est aussi habituellement d'au moins 1% et plus particulièrement d'au moins 5%.

Les teneurs respectives en cérium et en zirconium dans les compositions de ce second type sont telles que le rapport atomique Ce/Zr est d'au moins 1 ce qui correspond, comme indiqué précédemment, à une proportion en masse

en oxyde de cérium par rapport à l'ensemble de la composition d'au moins 58%. Cette proportion peut être ici plus particulièrement comprise entre 58% et 90% environ et encore plus particulièrement entre 58% et 70% environ.

5 Les compositions du second mode présentent une surface spécifique après calcination 4 heures à 1100°C d'au moins 19 m²/g. Cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 21 m²/g.

En outre, après calcination 4 heures à 1200°C, ces mêmes compositions peuvent présenter encore une surface spécifique d'au moins 3 m²/g de préférence d'au moins 4 m²/g et encore plus particulièrement d'au plus 6 m²/g.

10 Ces mêmes compositions peuvent présenter encore une surface spécifique d'au moins 60 m²/g, plus particulièrement d'au moins 65 m²/g après calcination 4 heures à 900°C. Elles peuvent enfin présenter une surface spécifique d'au moins 35 m²/g après calcination 4 heures à 1000°C, de préférence d'au moins 40 m²/g.

15 Selon une autre caractéristique, les compositions peuvent se présenter avantageusement sous forme d'une solution solide. Les spectres en diffraction X de ces compositions révèlent dans ce cas, au sein de ces dernières, l'existence d'une seule phase pure ou homogène. Cette phase correspond en fait à une structure cristalline de type fluorine tout comme l'oxyde cérique
20 CeO₂ cristallisé, et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium et, le cas échéant, de l'autre terre rare dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie. Dans le cas
25 des compositions du premier mode de réalisation, cette phase pure est conservée jusqu'à une température de 1000°C. Elle est conservée jusqu'à une température de 1100°C pour les compositions du second mode.

Le procédé de préparation des compositions de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 30 - (a) on forme un mélange comprenant des composés du cérium, du zirconium et, le cas échéant, de la terre rare précitée;
- (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
- (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
- 35 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;

- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.

La première étape (a) du procédé consiste donc à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium, d'un composé du cérium et éventuellement d'au moins un composé de la terre rare précitée supplémentaire.

Le mélange se fait généralement dans un milieu liquide qui est l'eau de préférence.

Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium, de cérium et de lanthanide. Ces composés peuvent être choisis parmi les nitrates, les sulfates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.

A titre d'exemples, on peut ainsi citer le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle. Le nitrate de zirconyle est utilisé le plus généralement. On peut citer aussi notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacaux par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. Il est avantageux d'utiliser des sels de pureté d'au moins 99,5% et plus particulièrement d'au moins 99,9%. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel cérique, par exemple le nitrate cérique, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate cérique tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première intéressante.

On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium et de sels de zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale qui peut être ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Il est cependant autant possible de mettre en œuvre une solution initiale de sels de cérium et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se faire par addition d'un composé basique au mélange précité de manière à limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque.

On notera enfin que lorsque le mélange de départ contient du cérium sous forme III, il est préférable de faire intervenir dans le cours du procédé un

agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée. Cet agent oxydant peut être utilisé en étant ajouté au milieu réactionnel lors de l'étape (a) ou lors de l'étape (b), notamment à la fin de celle-ci.

5 Il est aussi possible d'utiliser un sol comme composé de départ du zirconium ou du cérium. Par sol on désigne tout système constitué de fines
particules solides de dimensions colloïdales, c'est à dire des dimensions
comprises entre environ 1nm et environ 500nm, à base d'un composé de
zirconium ou de cérium ce composé étant généralement un oxyde et/ou un
oxyde hydraté de zirconium ou de cérium, en suspension dans une phase
10 liquide aqueuse, lesdites particules pouvant en outre, éventuellement, contenir
des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des
nitrates, des acétates, des chlorures ou des ammoniums. On notera que dans
un tel sol, le zirconium ou le cérium peuvent se trouver soit totalement sous la
forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme
15 de colloïdes.

Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés
initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve
d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions de ces
composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

20 Dans la deuxième étape (b) du procédé, on met en présence ledit
mélange avec un composé basique. On peut utiliser comme base ou composé
basique les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins
ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires
ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés
25 dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins
ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

La manière d'effectuer la mise en présence du mélange et de la solution,
c'est à dire l'ordre d'introduction de ceux-ci n'est pas critique. Toutefois, cette
mise en présence peut se faire en introduisant le mélange dans la solution du
30 composé basique. Cette variante est préférable pour obtenir les compositions
sous forme de solutions solides.

La mise en présence ou la réaction entre le mélange et la solution,
notamment l'addition du mélange dans la solution du composé basique, peut
être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de
35 préférence réalisée sous agitation. Elle est de préférence conduite à
température ambiante.

L'étape suivante (c) du procédé est l'étape de chauffage du précipité en
milieu aqueux.

Ce chauffage peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel obtenu après réaction avec le composé basique ou sur une suspension obtenue après séparation du précipité du milieu réactionnel, lavage éventuel et remise dans l'eau du précipité. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 100°C et encore plus particulièrement d'au moins 130°C. L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieu aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du chauffage peut varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

Le milieu soumis au chauffage présente généralement un pH d'au moins 5. De préférence, ce pH est basique, c'est à dire qu'il est supérieur à 7 et, plus particulièrement, d'au moins 8.

Il est possible de faire plusieurs chauffages. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de chauffage et éventuellement un lavage puis effectuer un autre chauffage du milieu ainsi obtenu. Cet autre chauffage se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le premier.

L'étape suivante (d) du procédé consiste à ajouter au précipité issu de l'étape précédente un additif qui est choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols et les acides carboxyliques et leurs sels.

En ce qui concerne cet additif on pourra se référer à l'enseignement de la demande WO-98/45212 et utiliser les tensioactifs décrits dans ce document.

On peut mentionner comme tensioactifs du type anionique les éthoxycarboxylates, les acides gras éthoxylés, les sarcosinates, les esters phosphates, les sulfates comme les sulfates d'alcool les sulfates d'éther alcool

et les éthoxylates d'alcanolamide sulfatés, les sulfonates comme les sulfosuccinates, les alkyl benzène ou alkyl naphthalène sulfonates.

Comme tensioactif non ionique on peut mentionner les tensioactifs acétyléniques, les éthoxylates d'alcool, les alcanolamides, les oxydes d'amine, les alcanolamides éthoxylés, les amines éthoxylées à longues chaînes, les copolymères oxyde d'éthylène/oxide de propylène, les dérivés du sorbiant, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, les esters polyglycère et leurs dérivés éthoxylés, les alkylamines, les alkylimidazolines, les huiles éthoxylées et les éthoxylates d'alkylphénol. On peut citer notamment les produits vendus sous les marques IGEPAL[®], DOWANOL[®], RHODAMOX[®] et ALKAMIDE[®].

En ce qui concerne les acides carboxyliques, on peut utiliser notamment les acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques et parmi ceux-ci plus particulièrement les acides saturés. On peut utiliser aussi des acides gras et plus particulièrement les acides gras saturés. On peut citer ainsi notamment les acides formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique. Comme acides dicarboxyliques, on peut mentionner les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque et sébacique.

Les sels des acides carboxyliques peuvent aussi être utilisés, notamment les sels ammoniacaux.

A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement l'acide laurique et le laurate d'ammonium.

Enfin, il est possible d'utiliser un tensioactif qui est choisi parmi ceux du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés.

Par produit du type éthoxylats d'alcool gras carboxyméthylés on entend les produits constitués d'alcools gras éthoxylés ou propoxylés comportant en bout de chaîne un groupement CH₂-COOH.

Ces produits peuvent répondre à la formule :

$R_1-O-(CR_2R_3-CR_4R_5-O)_n-CH_2-COOH$

dans laquelle R₁ désigne une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, dont la longueur est généralement d'au plus 22 atomes de carbone, de préférence d'au moins 12 atomes de carbone; R₂, R₃, R₄ et R₅ peuvent être identiques et représenter l'hydrogène ou encore R₂ peut représenter un groupe CH₃ et R₃, R₄ et R₅ représentent l'hydrogène; n est un nombre entier non nul pouvant aller jusqu'à 50 et plus particulièrement compris entre 5 et 15, ces valeurs étant incluses. On notera qu'un tensio-actif peut être constitué d'un mélange de produits de la formule ci-dessus pour lesquels R₁ peut être

saturé et insaturé respectivement ou encore des produits comportant à la fois des groupements $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ et $-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$.

L'addition du tensio-actif peut se faire de deux manières. Il peut être ajouté directement dans la suspension de précipité issue de l'étape précédente de chauffage (c). Il peut aussi être ajouté au précipité solide après
5 séparation de celui-ci par tout moyen connu du milieu dans lequel a eu lieu le chauffage.

La quantité de tensio-actif utilisée, exprimée en pourcentage en masse d'additif par rapport à la masse de la composition calculée en oxyde, est
10 généralement comprise entre 5% et 100% plus particulièrement entre 15% et 60%.

Selon une variante de mise en œuvre du procédé, il est possible de soumettre le précipité en suspension à un broyage d'énergie moyenne en soumettant cette suspension à un cisaillement, par exemple en utilisant un
15 broyeur colloïdal ou une turbine d'agitation.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré est ensuite calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit formé et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition
20 selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un
25 intervalle de valeurs comprises entre 300 et 1000°C.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans le procédé étudié précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se
30 présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

Les compositions de l'invention peuvent être utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseur. Ainsi, l'invention concerne aussi des systèmes catalytiques comprenant les compositions de l'invention. Pour de tels
35 systèmes, ces compositions peuvent ainsi être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zirconium, la silice,

les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la déméallation, la méthanation, la shift conversion, l'oxydation catalytique des suies émises par les moteurs à combustion interne comme les moteurs diesel ou essence fonctionnant en régime pauvre. Les systèmes catalytiques et les compositions de l'invention peuvent enfin être utilisés comme pièges à NOx.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux, elles jouent ainsi le rôle de support pour ces métaux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans les compositions supports sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante. De ce fait, l'invention concerne aussi un procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne qui est caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique tel que décrit ci-dessus ou une composition selon l'invention et telle que décrite précédemment.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxyde
5 de cérium et d'oxyde de zirconium dans les proportions respectives en masse
de 58/42.

Dans un bécher agité, on introduit 525 ml de nitrate de zirconium (80g/l)
et 230 ml d'une solution de nitrate cérique ($\text{Ce}^{4+} = 236,5 \text{ g/l}$, $\text{Ce}^{3+} = 15,5 \text{ g/l}$ et
acidité libre = 0,7N). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à
10 obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

Dans un réacteur agité à fond rond, on introduit 253 ml d'une solution
d'ammoniaque et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir
un volume total de 1 litre.

La solution de nitrates est introduite en une heure dans le réacteur sous
15 agitation constante.

La solution obtenue est placée dans un autoclave en acier inoxydable
équipé d'un mobile d'agitation. La température du milieu est portée à 150°C
pendant 2 heures sous agitation.

La suspension ainsi obtenue est alors filtrée sur Büchner. On récupère
20 un précipité contenant 23,4 % en masse d'oxyde.

On prélève 100 g de ce précipité.

Parallèlement, on a préparé un gel de laurate d'ammonium dans les
conditions suivantes : on introduit 250 g d'acide laurique dans 135 ml
d'ammoniaque (12 mol/l) et 500 ml d'eau distillée, puis on homogénéise à
25 l'aide d'une spatule.

28 g de ce gel sont ajoutés à 100 g du précipité puis l'ensemble est
malaxé jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

Le produit obtenu est ensuite porté à 650°C pendant 2 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations
30 ultérieures à différentes températures.

4h 900°C = 49 m²/g

4h 1000°C = 31 m²/g

4h 1100°C = 15 m²/g

10h 1200°C = 4 m²/g

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, de lanthane et de praséodyme dans les proportions respectives en masse de 60%, 30%, 3% et 7%.

Dans un bécher agité, on introduit 375 ml de nitrate de zirconium (80g/l), 121 ml de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l), 6,6 ml de nitrate de lanthane (454 g/l) et 14 ml de nitrate de praséodyme (500 g/l). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

Dans un réacteur agité à fond rond, on introduit 200 ml d'une solution d'ammoniaque (12 mol/l), 302 ml d'eau oxygénée (110 volumes) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 1 litre.

On procède ensuite comme dans l'exemple 1 et la suspension obtenue à l'issue du traitement en autoclave est alors filtrée sur Büchner. On récupère un précipité contenant 30,5 % en masse d'oxyde.

On prélève 100 g de ce précipité et on y ajoute 36,5 g d'un gel de laurate d'ammonium préparé comme dans l'exemple 1, jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

Le produit obtenu est ensuite porté à 650°C pendant 2 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 900°C = 65 m²/g
4h 1000°C = 42 m²/g
4h 1100°C = 23 m²/g
10h 1200°C = 4 m²/g

REVENDEICATIONS

- 5 1- Composition consistant essentiellement en un oxyde de cérium et en un oxyde de zirconium dans un rapport atomique Ce/Zr d'au moins 1, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1100°C une surface spécifique d'au moins 9 m²/g.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1100°C une surface spécifique d'au moins 15 m²/g.
- 15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1200°C une surface spécifique d'au moins 2 m²/g, plus particulièrement d'au moins 4 m²/g.
- 20 4- Composition à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium dans un rapport atomique Ce/Zr d'au moins 1 et d'au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1100°C une surface spécifique d'au moins 19 m²/g.
- 25 5- Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1200°C une surface spécifique d'au moins 3 m²/g, plus particulièrement d'au moins 6 m²/g.
- 30 6- Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium qui est choisie parmi le lanthane, le néodyme et le praséodyme.
- 35 7- Composition selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en oxyde d'une terre rare autre que le cérium d'au plus 20% en masse.
- 8- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- (a) on forme un mélange comprenant des composés du cérium, du zirconium et, le cas échéant, de la terre rare précitée;

- (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
 - (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi
- 5 les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.
- 10 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium, du cérium et de la terre rare précitée un composé choisi parmi les nitrates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.
- 15 10- Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise dans le mélange de l'étape (a) un composé du cérium dans lequel celui-ci est sous forme de Ce III et on ajoute un agent oxydant lors de l'étape (a) ou lors de l'étape (b), notamment à la fin de celle-ci.
- 20 11- Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que le chauffage du précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.
- 25 12- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 7.
- 30 13- Procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique selon la revendication 12 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR2004/000648
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01D53/94 B01J23/10 B01J23/63 B01J35/10 B01J37/03

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01D B01J

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 778 071 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 11 June 1997 (1997-06-11) page 2, line 5 - line 14 page 6, line 52 - page 7, line 32 nineteenth preferred embodiment: page 14 - page 15; examples figure 6	1, 3, 8-13
X	----- FR 2 829 129 A (RHODIA ELECTRONICS AND CATALYS) 7 March 2003 (2003-03-07) page 1, line 6 - line 19 page 4, line 6 - line 10 examples 1,2; tables ----- -/--	1, 12, 13

Further documents are listed in the continuation of box C.
 Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search 6 August 2004	Date of mailing of the international search report 16/08/2004
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Holzwarth, A
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCI/FR2004/000648

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/45212 A (RHODIA) 15 October 1998 (1998-10-15) cited in the application sample B:figure 1; example 13 claims 1,34,35 co-thermohydrolysis: page 4, line 27 - page 7, line 8 -----	1,8-13
X	EP 1 035 074 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU CO LTD) 13 September 2000 (2000-09-13) paragraph '0002!; example 1 -----	1-4,6, 12,13
A	EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 November 1999 (1999-11-10) table 1 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/FR2004/000648

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0778071	A	11-06-1997	JP 3238316 B2	10-12-2001
			JP 9155192 A	17-06-1997
			JP 3341973 B2	05-11-2002
			JP 9221304 A	26-08-1997
			DE 69631638 D1	01-04-2004
			EP 0778071 A1	11-06-1997
			US 5958827 A	28-09-1999
FR 2829129	A	07-03-2003	FR 2829129 A1	07-03-2003
			WO 03020643 A1	13-03-2003
WO 9845212	A	15-10-1998	US 6133194 A	17-10-2000
			AU 6876098 A	30-10-1998
			NO 994794 A	01-12-1999
			WO 9845212 A1	15-10-1998
			BR 9807930 A	25-09-2001
			CA 2285228 A1	15-10-1998
			CN 1255105 T	31-05-2000
			EP 0971855 A1	19-01-2000
			JP 2001524918 T	04-12-2001
EP 1035074	A	13-09-2000	EP 1035074 A1	13-09-2000
			JP 2000319019 A	21-11-2000
			US 6255242 B1	03-07-2001
EP 0955267	A	10-11-1999	JP 10194742 A	28-07-1998
			DE 69724655 D1	09-10-2003
			DE 69724655 T2	24-06-2004
			EP 0955267 A1	10-11-1999
			US 6171572 B1	09-01-2001
			CN 1241988 A ,B	19-01-2000
			WO 9829341 A1	09-07-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D
nde Internationale No
PCI/FR2004/000648

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
CIB 7	B01D53/94	B01J23/10	B01J23/63	B01J35/10	B01J37/03
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)					
CIB 7 B01D B01J					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)					
EPO-Internal					

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 778 071 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 11 juin 1997 (1997-06-11) page 2, ligne 5 - ligne 14 page 6, ligne 52 - page 7, ligne 32 nineteenth preferred embodiment: page 14 - page 15; exemples figure 6	1, 3, 8-13
X	FR 2 829 129 A (RHODIA ELECTRONICS AND CATALYS) 7 mars 2003 (2003-03-07) page 1, ligne 6 - ligne 19 page 4, ligne 6 - ligne 10 exemples 1,2; tableaux	1, 12, 13
	----- -/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités:	
<p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
6 août 2004	16/08/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Holzwarth, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D/ de Internationale No
PCT/FR2004/000648

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 98/45212 A (RHODIA) 15 octobre 1998 (1998-10-15) cité dans la demande sample B:figure 1; exemple 13 revendications 1,34,35 co-thermohydrolysis: page 4, ligne 27 - page 7, ligne 8</p>	1,8-13
X	<p>EP 1 035 074 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU CO LTD) 13 septembre 2000 (2000-09-13) alinéa '0002!; exemple 1</p>	1-4,6, 12,13
A	<p>EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 novembre 1999 (1999-11-10) tableau 1</p>	1-7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. Code Internationale No

PCT/FR2004/000648

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 0778071	A	11-06-1997	JP	3238316 B2	10-12-2001
			JP	9155192 A	17-06-1997
			JP	3341973 B2	05-11-2002
			JP	9221304 A	26-08-1997
			DE	69631638 D1	01-04-2004
			EP	0778071 A1	11-06-1997
			US	5958827 A	28-09-1999
FR 2829129	A	07-03-2003	FR	2829129 A1	07-03-2003
			WO	03020643 A1	13-03-2003
WO 9845212	A	15-10-1998	US	6133194 A	17-10-2000
			AU	6876098 A	30-10-1998
			NO	994794 A	01-12-1999
			WO	9845212 A1	15-10-1998
			BR	9807930 A	25-09-2001
			CA	2285228 A1	15-10-1998
			CN	1255105 T	31-05-2000
			EP	0971855 A1	19-01-2000
			JP	2001524918 T	04-12-2001
EP 1035074	A	13-09-2000	EP	1035074 A1	13-09-2000
			JP	2000319019 A	21-11-2000
			US	6255242 B1	03-07-2001
EP 0955267	A	10-11-1999	JP	10194742 A	28-07-1998
			DE	69724655 D1	09-10-2003
			DE	69724655 T2	24-06-2004
			EP	0955267 A1	10-11-1999
			US	6171572 B1	09-01-2001
			CN	1241988 A , B	19-01-2000
WO	9829341 A1	09-07-1998			