

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 936 718**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **08 05481**

⑤1 Int Cl⁸ : **B 01 D 53/86 (2006.01), B 01 J 23/10, 21/06**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.10.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.04.10 Bulletin 10/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée — FR et INSTITUT REGIONAL DES
MATERIAUX AVANCES IRMA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : HAMON CHRISTIAN et ROHART
EMMANUEL.

⑦3 Titulaire(s) : RHODIA OPERATIONS Société par
actions simplifiée, INSTITUT REGIONAL DES MATE-
RIAUX AVANCES IRMA.

⑦4 Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤4 PROCÉDE DE DECOMPOSITION DU N₂O UTILISANT UN CATALYSEUR A BASE D'UN OXYDE DE CERIUM ET
DE LANTHANE.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour la décomposi-
tion du N₂O. Ce procédé est caractérisé en ce qu'on utilise
comme catalyseur un oxyde à base de cérium et de lantha-
ne qui comprend en outre au moins un oxyde d'un élément
choisi parmi le zirconium et les terres rares autres que le cé-
rium et le lanthane.

Ce catalyseur présente une stabilité améliorée qui per-
met son utilisation à température élevée.

FR 2 936 718 - A1



PROCEDE DE DECOMPOSITION DU N₂O UTILISANT UN CATALYSEUR A
BASE D'UN OXYDE DE CERIUM ET DE LANTHANE

5 La présente invention concerne un procédé de décomposition du N₂O dans lequel on utilise un catalyseur à base d'un oxyde de cérium et de lanthane.

On sait que le N₂O est un des gaz qui participent à l'effet de serre, effet que l'on cherche de plus en plus à diminuer dans le cadre de la lutte contre le réchauffement de la planète.

10 Or le N₂O se trouve en quantité importante dans les gaz émis par certaines installations industrielles comme celles de fabrication de l'acide nitrique ou de l'acide adipique. Pour éviter les rejets de N₂O, ces gaz sont traités de manière à décomposer le N₂O en oxygène et en azote avant d'être
15 rejetés à l'atmosphère. Pour être efficace, ce traitement nécessite l'utilisation de catalyseurs.

Il existe déjà des catalyseurs pour ce type de traitement, par exemple des compositions à base des oxydes de magnésium ou de calcium, d'oxydes de nickel et de cobalt, d'oxydes de cuivre et de zinc ou encore des
20 compositions à base d'oxydes de cérium et de cobalt ou d'oxydes de cérium et de zirconium.

Le problème des catalyseurs connus est qu'ils présentent une stabilité dans le temps qui est insuffisante.

L'objet de l'invention est de fournir un catalyseur de décomposition du
25 N₂O qui présente une stabilité améliorée.

Dans ce but, le procédé de l'invention pour la décomposition du N₂O est caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur un oxyde à base de cérium et de lanthane qui comprend en outre au moins un oxyde d'un élément choisi parmi le zirconium et les terres rares autres que le cérium et le lanthane.

30 Les catalyseurs de l'invention présentent une stabilité améliorée même à des températures supérieures à 1000°C.

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

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

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 - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

5 Les teneurs sont données en masse d'oxyde sauf indication contraire. Dans le catalyseur de l'invention, l'oxyde de cérium est sous forme d'oxyde cérique, les oxydes des autres terres rares sous forme Ln_2O_3 , Ln désignant la terre rare, à l'exception du praséodyme exprimé sous la forme Pr_6O_{11} .

10 On précise aussi pour la suite de la description que, sauf indication contraire, dans toutes les gammes ou limites de valeurs qui sont données, les valeurs aux bornes sont incluses, les gammes ou limites de valeurs ainsi définies couvrant donc toute valeur au moins égale et supérieure à la borne inférieure et/ou au plus égale ou inférieure à la borne supérieure. En outre, les calcinations à l'issue desquelles sont données les valeurs de surface
15 spécifique sont des calcinations sous air sauf indications contraires.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le catalyseur utilisé est un oxyde à base de cérium, de lanthane et de zirconium et il comprend en outre au moins un oxyde d'un élément choisi parmi les terres rares autres que le cérium et le lanthane.

20 Dans les deux modes de réalisation qui ont été décrits ci-dessus, la terre rare autre que le cérium et le lanthane peut être le praséodyme, le néodyme, le gadolinium ou l'yttrium.

La proportion totale en élément lanthane et, éventuellement, terre rare autre que le cérium et le lanthane est généralement d'au plus 15% en masse
25 d'oxyde de cet ou de ces éléments (lanthane + autre terre rare) par rapport à la masse totale du catalyseur. Cette proportion peut être plus particulièrement d'au plus 10%. La quantité minimale en lanthane et, éventuellement, en autre terre rare est généralement d'au moins 3% en masse d'oxyde. Dans le cas précis où le catalyseur comprend du lanthane avec au moins une autre terre
30 rare, la teneur en lanthane est de préférence d'au moins 2% et d'au plus 10%. L'ensemble des valeurs mentionnées ci-dessus est donné à titre indicatif et non limitatif. Les valeurs minimales sont celles en dessous desquelles le catalyseur pourrait ne pas présenter une stabilité suffisante. Les valeurs maximales sont celles au-delà desquelles l'activité du catalyseur pourrait être
35 insuffisante ou bien elles correspondent à des limites économiques.

Dans le cas d'un catalyseur à base de zirconium, la proportion en zirconium est de préférence d'au plus 40% en masse d'oxyde de zirconium par

rapport à la masse totale du catalyseur. Cette proportion peut être plus particulièrement d'au plus 35%.

Par ailleurs, le catalyseur de l'invention peut comprendre en outre au moins un autre élément choisi parmi le cobalt, le fer, le cuivre et le zinc. Cet
5 autre élément est généralement présent dans le catalyseur sous la forme d'un oxyde. La proportion en ce ou ces autres éléments est généralement d'au plus 15% en masse d'oxyde de cet élément par rapport à la masse totale du catalyseur. La quantité minimale en cet élément lorsqu'il est présent dans le catalyseur de l'invention est de préférence d'au moins 1%.

10 On notera que l'invention s'applique au cas où le catalyseur consiste essentiellement en un oxyde à base de cérium, de lanthane et d'un ou des autres éléments qui ont été mentionnés plus haut, c'est-à-dire le zirconium, les terres rares autres que le cérium et le lanthane, le cobalt, le fer, le cuivre et le zinc. Par « consiste essentiellement », on entend que le catalyseur considéré
15 ne contient que les oxydes des éléments précités et qu'il ne contient pas d'oxyde d'un autre élément fonctionnel, c'est à dire susceptible d'avoir une influence positive sur la stabilité du catalyseur. Par contre, le catalyseur peut contenir des éléments tels que des impuretés pouvant notamment provenir de son procédé de préparation, par exemple des matières premières ou des
20 réactifs de départ utilisés.

Selon un autre mode de réalisation intéressant de l'invention, le catalyseur se présente sous la forme d'une solution solide. Au sens de la présente description, on entend par « se présenter sous forme d'une solution
25 solide », le fait que le catalyseur après calcination sous air, en présence d'eau (15% en volume), à une température de 1050°C et pendant 48 heures présente une structure cristallographique de type solution solide. Dans ce cas, les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur le catalyseur après calcination dans les conditions précitées ne révèlent, au sein de celui-ci, que l'existence d'une phase cristallographique unique. Il s'agit généralement
30 d'une phase clairement identifiable de symétrie cristalline cubique de type fluorine, traduisant ainsi l'existence d'une solution solide pure du lanthane, du zirconium et de l'autre terre rare éventuelle dans l'oxyde de cérium.

Dans le cas de ce même mode de réalisation et pour les catalyseurs comprenant un autre élément choisi parmi le cobalt, le fer, le cuivre et le zinc,
35 cet élément se trouve de préférence sous forme finement divisé dans le catalyseur, généralement à la surface de celui-ci, de sorte que la présence d'un oxyde de cet élément n'apparaît pas à l'analyse aux rayons X.

Dans le cas de ce mode de réalisation, les catalyseurs sous forme d'une solution solide présentent une activité catalytique améliorée.

Il est préférable d'utiliser à titre de catalyseur des oxydes présentant une surface spécifique importante à température élevée. Ainsi, le catalyseur peut
5 avantageusement présenter une surface d'au moins $20 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination 6 heures à 900°C sous air. Dans le cas particulier de catalyseurs comprenant de l'oxyde de zirconium, cette surface, dans les mêmes conditions de température et de durée, est de préférence d'au moins $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et encore plus préférentiellement d'au moins $35 \text{ m}^2/\text{g}$.

10 Les oxydes susceptibles d'être utilisés comme catalyseur pour la présente invention sont connus. On peut par exemple utiliser ceux décrits dans la demande de brevet EP-0906244-A1. Il s'agit de compositions à base d'oxydes de cérium, de zirconium et d'une autre terre rare.

Pour les compositions à base d'oxydes de cérium, de lanthane et,
15 éventuellement, d'une autre terre rare on peut utiliser les produits décrits EP-0444470-A1 qui peuvent présenter à 900°C des surfaces adaptées à la présente invention.

On va décrire maintenant plus particulièrement une composition à base d'oxydes de cérium, de lanthane et, éventuellement, d'une autre terre rare, qui
20 présente une surface à haute température encore plus élevée et qui peut convenir tout particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

Cette composition spécifique ou particulière est du type consistant essentiellement en de l'oxyde de cérium et en au moins un oxyde d'une autre terre rare, et elle est caractérisée en ce qu'elle présente une surface
25 spécifique d'au moins $20 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1000°C pendant 5 heures.

Par « consiste essentiellement », on entend, là encore, que la composition considérée ne contient que les oxydes des éléments précités, cérium et autre terre rare et qu'elle ne contient pas d'oxyde d'un autre élément susceptible d'avoir une influence positive sur la stabilité de la surface
30 spécifique de la composition. Par contre, la composition peut contenir des éléments tels que des impuretés pouvant notamment provenir de son procédé de préparation, par exemple des matières premières ou des réactifs de départ utilisés.

Cette composition particulière peut présenter en outre une surface
35 spécifique d'au moins $22 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1000°C pendant 5 heures. Plus généralement, des valeurs d'au moins environ $25 \text{ m}^2/\text{g}$ peuvent être obtenues dans les mêmes conditions de calcination.

La surface spécifique de cette même composition peut rester encore élevée même à une température encore plus importante. Ainsi, cette surface peut être d'au moins $10 \text{ m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $14 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1100°C pendant 5 heures.

5 Cette même composition peut se caractériser aussi par sa porosité. Elle présente en effet, même à haute température, des porosités qui sont importantes et qui sont apportées par des pores dont la taille est d'au plus 200 nm. En d'autres termes, la composition présente une mésoporosité importante.

10 Les porosités indiquées dans la présente description sont mesurées par porosimétrie par intrusion de mercure conformément à la norme ASTM D 4284-03 (Standard method for determining pore volume distribution of catalysts by mercury intrusion porosimetry).

15 Plus précisément, la composition présente après calcination à 1000°C pendant 5 heures, une porosité apportée par des pores de diamètre d'au plus 200 nm qui est d'au moins $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. En outre, cette même composition peut présenter après calcination à 1000°C pendant 5 heures, une porosité d'au moins $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ cette porosité étant apportée par des pores de diamètre d'au plus 50 nm.

20 Il faut aussi noter que cette composition spécifique présente des porosités sensiblement identiques après calcination à 900°C pendant 5 heures. En d'autres termes, la porosité de la composition ne varie pratiquement pas après calcination à 900°C puis à 1000°C pendant 5 heures. Ceci s'applique tout particulièrement à la porosité apportée par les pores d'au plus 200 nm. Dans ce cas, en effet, la diminution de la porosité est généralement d'au plus 10%, de préférence d'au plus 5%.

Le procédé de préparation de cette composition spécifique va maintenant être décrit.

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

- 30 - on forme un milieu liquide comprenant un composé du cérium;
- on chauffe le milieu à une température d'au moins 100°C ;
- on sépare le précipité obtenu à l'issue de l'étape précédente du milieu liquide, on y ajoute un composé de l'autre terre rare et on forme un autre milieu liquide;
35 - on chauffe le milieu ainsi obtenu à une température d'au moins 100°C ;
- on amène le milieu réactionnel obtenu à l'issue du chauffage précédent à un pH basique;
- on sépare le précipité issu de l'étape précédente et on le calcine.

La première étape du procédé consiste donc à former un milieu liquide comprenant un composé du cérium.

Le milieu liquide est généralement l'eau.

Le composé du cérium est de préférence choisi parmi les composés
5 solubles. Ce peut être notamment un sel d'acide organique ou inorganique
comme un nitrate, un sulfate, un acétate, un chlorure, un nitrate céri-
ammoniacal.

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
10 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 céreux, par
exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniac en présence d'eau
oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate
15 cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de
nitrate céreux 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 peuvent
présenter une certaine acidité libre initiale qui peut être ajustée par l'addition
20 d'une base ou d'un acide. Il est cependant autant possible de mettre en œuvre
une solution initiale de sels de cérium 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
25 précité de manière à limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par
exemple une solution d'ammoniac ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium,
potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniac.

On notera enfin que lorsque le mélange de départ contient du cérium
essentiellement sous forme III, il est préférable de faire intervenir dans le cours
30 du procédé un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée.

Il est aussi possible d'utiliser un sol comme composé de départ 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 cérium ce composé
35 étant généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté de cérium, en
suspension dans une phase 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 cérium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

5 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.

La seconde étape du procédé consiste à chauffer le milieu préparé à l'étape précédente à une température d'au moins 100°C.

10 La température à laquelle est chauffé le milieu est généralement comprise entre 100°C et 150°C, plus particulièrement entre 110°C et 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
15 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.

20 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 30 minutes et 48 heures, de préférence entre 1 et 5 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on
25 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.

On obtient à l'issue du chauffage un précipité qui est séparé du milieu liquide par tout moyen convenable, par exemple par soutirage des eaux
30 mères. On ajoute au précipité ainsi séparé un composé de l'autre terre rare en formant un second milieu liquide.

Le composé de terre rare peut être de même nature que le composé de cérium utilisé dans la première étape du procédé. Ce qui a été décrit plus haut pour ce composé s'applique donc ici au composé de terre rare qui peut être
35 plus particulièrement choisi parmi les nitrates, les sulfates, les acétates, les chlorures.

Dans une autre étape du procédé, le second milieu liquide est chauffé à une température d'au moins 100°C.

Là encore, ce qui a été décrit plus haut pour le premier chauffage s'applique de même ici pour le second chauffage.

A l'issue de ce second chauffage on amène le milieu réactionnel obtenu à un pH basique. Pour cela on introduit dans le milieu réactionnel un composé
5 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'ammoniac peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino
10 terreux. On peut aussi mentionner l'urée. Le composé basique peut être plus particulièrement utilisé sous forme d'une solution.

La valeur du pH à laquelle est amené le milieu peut être plus particulièrement comprise entre 8 et 10, plus particulièrement entre 8 et 9.

Dans une dernière étape du procédé, le précipité récupéré est ensuite
15 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, 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
20 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 intervalle de valeurs comprises entre 300°C et 1000°C.

En revenant maintenant, à l'issue de la description de la composition
25 particulière précédente, à la description plus générale de l'invention, on notera que pour les catalyseurs comprenant un autre élément choisi parmi le cobalt, le fer, le cuivre et le zinc, ceux-ci peuvent être obtenus à partir des oxydes mixtes décrits précédemment en y incorporant ledit élément par toute
30 technique connue de dépôt en surface notamment comme l'imprégnation à sec ou l'imprégnation humide.

L'oxyde doit avoir été mis en forme pour pouvoir être utilisé comme catalyseur dans l'application de l'invention.

Il peut ainsi se présenter par exemple sous forme d'extrudé ou de bille.
35 L'oxyde ainsi mis en forme peut comprendre en outre un liant. Ce liant est choisi parmi ceux que l'on utilise habituellement dans les techniques d'extrusion, comme par exemple la silice, l'alumine, la boehmite, les argiles, les silicates, les silico-aluminates, le sulfate de titane, les fibres céramiques.

Ces liants sont présents dans les proportions généralement utilisées c'est à dire jusqu'à environ 30%, plus particulièrement d'au plus environ 20% en poids.

5 Le catalyseur peut aussi être sous forme d'un revêtement (coating) à base de l'oxyde de l'invention sur un substrat céramique ou métallique.

Compte tenu de sa stabilité le catalyseur de l'invention peut être utilisé dans une large gamme de température et surtout à des températures élevées, notamment supérieures à 1000°C.

10 Le procédé de décomposition du N_2O de l'invention peut être mis en œuvre tout particulièrement dans un procédé de préparation d'acide nitrique ou d'acide adipique.

Dans le cas particulier d'un procédé de préparation d'acide nitrique, le catalyseur peut être notamment utilisé en étant placé sous les toiles de platine du réacteur d'oxydation de l'ammoniac.

15 Des exemples vont maintenant être donnés.

On donne dans le tableau 1 ci-dessous, les caractéristiques des catalyseurs qui sont utilisés dans les exemples qui suivent.

Le catalyseur C0 est un catalyseur comparatif, les catalyseurs C1 à C4 sont des catalyseurs selon l'invention.

20 Les catalyseurs C1 à C3 ont été préparés selon l'enseignement de EP-0906244-A1 et par imprégnation des oxydes obtenus par une solution de cobalt. Le catalyseur C4 a été préparé de la manière suivante.

25 201,6 ml d'une solution de nitrate cérique à au moins 90% mol d'ions cérium IV et contenant 50 g de CeO_2 sont neutralisés avec 5,7 ml d'une solution d'ammoniaque à 25% puis dilués avec 792,7 ml d'eau pure. Cette solution est ensuite chauffée à 100°C pendant 0,5 heure. Après élimination des eaux-mères 6,1 ml d'une solution de nitrate de lanthane contenant 2,63 g de La_2O_3 et 5,3 ml d'une solution de nitrate de praséodyme contenant 2,63 g de Pr_6O_{11} sont ajoutés au milieu. De l'eau pure est ajoutée pour amener le
30 volume total de la solution à 1 litre. On procède ensuite comme dans l'exemple 1 pour obtenir une composition contenant 5% en masse de La_2O_3 , 5% en masse de Pr_6O_{11} et 90% en masse de CeO_2 .

L'oxyde obtenu a été imprégné par une solution de cobalt.

35 Le traitement thermique a été effectué sous un mélange air + eau (15%) à la température et pendant la durée indiquées.

Tableau 1

Référence	Composition (% masse d'oxydes)	Structure cristallographique après traitement thermique	
		950°C 6 heures	1050°C 48 heures
C0	CeO ₂ /ZrO ₂ (58/42)	SS	MP
C1	CeO ₂ /ZrO ₂ /La ₂ O ₃ /Pr ₆ O ₁₁ (60/30/3/7)	SS	SS
C2	95% CeO ₂ /ZrO ₂ /La ₂ O ₃ /Pr ₆ O ₁₁ (60/30/3/7) + 5% Co ₃ O ₄	SS	SS
C3	90% CeO ₂ /ZrO ₂ /La ₂ O ₃ /Pr ₆ O ₁₁ (60/30/3/7) + 10% Co ₃ O ₄	SS	SS
C4	90% CeO ₂ /La ₂ O ₃ /Pr ₆ O ₁₁ (90/5/5) + 10% Co ₃ O ₄	SS	SS

MP : mélange de phases

SS : solution solide

5

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre les conversions en N₂O obtenus sur les différents catalyseurs après un traitement thermique à 950°C dans les conditions données plus haut.

10 Les catalyseurs sont testés à l'état de granules dont la taille des grains est comprise entre 0,5 mm et 1 mm. Pour chaque test la masse de catalyseur est de 10,5 g (soit un volume de granule de 10 ml) et la vitesse volumique horaire est de 70000 h⁻¹.

Les conditions du test réalisé en laboratoire sont les suivantes :

15 Le mélange gazeux traité contient 15% en volume de H₂O, 1000 ppm de N₂O et le complément est de l'air. La teneur en vapeur d'eau est ajustée par un saturateur inox en température (60°C).

Le N₂O est analysé par infra-rouge en sortie de réacteur. La conversion en N₂O est mesurée à température constante égale à 850°C.

20 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Catalyseur	Conversion N ₂ O (%)
C0 (comparatif)	87
C1	95
C2	98
C3	100

On note une nette différence entre les taux de conversion des catalyseurs selon l'invention (au moins 95% de conversion de N₂O) et celui du catalyseur comparatif (que 87% de conversion) dans les mêmes conditions expérimentales.

EXEMPLE 2

Cet exemple illustre les conversions en N₂O obtenus sur les différents catalyseurs après des traitements thermiques à 1050°C dans les conditions données plus haut.

La mise en forme des catalyseurs et les conditions expérimentales de leur utilisation sont identiques à celles décrites précédemment dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

Catalyseur	Conversion N ₂ O (%)
	1050°C
C0 (comparatif)	77
C1	91

Le tableau 3 montre que le catalyseur selon l'invention permet après traitement thermique à 1050°C, une meilleure conversion en N₂O que le catalyseur comparatif. En outre, sa baisse d'activité est nettement moindre que celle du catalyseur comparatif.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre les conversions en N₂O obtenus sur des catalyseurs après un traitement thermique à 850°C sous un mélange air + eau (15% en volume) pendant 1 mois.

La mise en forme des catalyseurs et les conditions expérimentales de leur utilisation sont identiques à celles décrites précédemment dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4 ci-dessous.

5

Tableau 4

Catalyseur	Conversion N ₂ O (%)
C0 (comparatif)	94
C3	98
C4	99

REVENDEICATIONS

- 5 1- Procédé de décomposition du N_2O , caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur un oxyde à base de cérium et de lanthane qui comprend en outre au moins un oxyde d'un élément choisi parmi le zirconium et les terres rares autres que le cérium et le lanthane.
- 10 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur un oxyde à base de cérium, de lanthane et de zirconium et qui comprend en outre au moins un oxyde d'un élément choisi parmi les terres rares autres que le cérium et le lanthane.
- 15 3- Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur du type précité dans lequel l'autre terre rare est le praséodyme, le néodyme, le gadolinium ou l'yttrium.
- 20 4- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur du type précité et qui après calcination sous air, en présence d'eau, à une température de $1050^{\circ}C$ et pendant 48 heures se présente sous la forme d'une solution solide.
- 25 5- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur du type précité dans lequel la proportion totale en élément lanthane et, éventuellement, terre rare autre que le cérium et le lanthane est d'au plus 15% en masse d'oxyde de cet ou de ces éléments par rapport à la masse totale du catalyseur.
- 30 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur du type précité dans lequel la proportion en zirconium est d'au plus 40% en masse d'oxyde de zirconium par rapport à la masse totale du catalyseur.
- 35 7- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur du type précité qui comprend en outre au moins un autre élément choisi parmi le cobalt, le fer, le cuivre et le zinc.

14

8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise un catalyseur dans lequel la proportion en l'autre élément précité est d'au plus 15% en masse d'oxyde de cet élément par rapport à la masse totale du catalyseur.

5

9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans un procédé de préparation d'acide nitrique ou d'acide adipique.

10



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 713434
FR 0805481

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 504 805 A (RADICI CHIMICA SPA [IT]) 9 février 2005 (2005-02-09) * alinéas [0001], [0013]; revendications; exemples 6,13 *	1,7	B01D53/86 B01J23/10 B01J21/06
Y	FR 2 847 830 A (IRMA [FR]; GRANDE PAROISSE SA [FR]) 4 juin 2004 (2004-06-04) * page 3, ligne 21 - page 4, ligne 2 * * page 4, ligne 25 - page 5, ligne 4 * * revendications *	1-9	
Y	FR 2 748 740 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]) 21 novembre 1997 (1997-11-21) * page 3, ligne 4 - ligne 12 * * page 4, ligne 6 - ligne 13 * * revendications; exemples 4,6 *	1-9	
Y	EP 0 789 621 A (GRIGOROVA BOJIDARA [ZA]; PALAZOV ATANAS [ZA]; MELLOR JOHN [ZA]; TUMILT) 20 août 1997 (1997-08-20) * page 2, ligne 41 - page 3, ligne 37; revendications *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
E	US 2009/041645 A1 (WASSERMANN KNUT [US] ET AL) 12 février 2009 (2009-02-12) * alinéa [0017] - alinéa [0019] *	1-9	B01D B01J
E	DE 10 2007 038711 A1 (UHDE GMBH [DE]) 19 février 2009 (2009-02-19) * alinéa [0001] * * alinéa [0032] - alinéa [0033] * * alinéa [0057] - alinéa [0061] *	1-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 mars 2009		Fourgeaud, Damien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0805481 FA 713434**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-03-2009

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1504805	A	09-02-2005	AUCUN	

FR 2847830	A	04-06-2004	AT 395959 T	15-06-2008
			AU 2003294099 A1	30-06-2004
			BR 0316975 A	25-10-2005
			CA 2507001 A1	24-06-2004
			CN 1720092 A	11-01-2006
			EP 1567239 A1	31-08-2005
			WO 2004052512 A1	24-06-2004
			US 2004228785 A1	18-11-2004
			ZA 200504503 A	26-04-2006

FR 2748740	A	21-11-1997	AT 212322 T	15-02-2002
			AU 716835 B2	09-03-2000
			AU 2965897 A	05-12-1997
			BR 9709236 A	10-08-1999
			CA 2255571 A1	20-11-1997
			CN 1222127 A	07-07-1999
			DE 69710067 D1	14-03-2002
			DE 69710067 T2	18-07-2002
			EP 0906244 A1	07-04-1999
			ES 2168636 T3	16-06-2002
			WO 9743214 A1	20-11-1997
			JP 3623517 B2	23-02-2005
			JP 2000501061 T	02-02-2000
			JP 4041106 B2	30-01-2008
			JP 2005119949 A	12-05-2005
			KR 20000011064 A	25-02-2000
			NO 985313 A	15-01-1999
			US 6228799 B1	08-05-2001
			ZA 9704025 A	16-01-1998

EP 0789621	A	20-08-1997	AT 179907 T	15-05-1999
			AU 698375 B2	29-10-1998
			AU 3809995 A	31-05-1996
			CN 1171063 A	21-01-1998
			DE 69509672 D1	17-06-1999
			DE 69509672 T2	16-09-1999
			ES 2132728 T3	16-08-1999
			WO 9614153 A1	17-05-1996
			JP 10509377 T	14-09-1998

US 2009041645	A1	12-02-2009	WO 2009023468 A2	19-02-2009

DE 102007038711	A1	19-02-2009	WO 2009021586 A1	19-02-2009
