



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2007/02/13
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2007/08/23
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2016/08/23
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2008/08/12
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2007/051387
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2007/093593
(30) **Priorités/Priorities:** 2006/02/17 (FR0601407);
2006/11/16 (FR0610032)

(51) **Cl.Int./Int.Cl. *B01J 35/10*** (2006.01),
C01G 25/02 (2006.01), *B01J 23/63* (2006.01),
B01J 37/03 (2006.01), *B01J 37/06* (2006.01)

(72) **Inventeurs/Inventors:**
LARCHER, OLIVIER, FR;
VERDIER, STEPHAN, FR;
ROHART, EMMANUEL, FR;
HUANG, AIMIN, CN

(73) **Propriétaire/Owner:**
RHODIA OPERATIONS, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM, D'YTTRIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE
TERRE RARE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN CATALYSE**
(54) **Title: COMPOSITION BASED ON OXIDES OF ZIRCONIUM, CERIUM, YTTRIUM, LANTHANUM AND OF ANOTHER RARE
EARTH, METHOD FOR PREPARING SAME AND CATALYTIC USE**

(57) **Abrégé/Abstract:**

La composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium dans une proportion massique d'au moins 25 %, et elle comprend entre 15 % et 60 % d'oxyde de cérium, entre 10 % et 25 % d'oxyde d'yttrium, entre 2 % et 10 % d'oxyde de lanthane et entre 2 % et 15 % d'oxyde d'une autre terre rare; elle, présente en outre, après calcination 10 heures à 1150 °C, une surface spécifique d'au moins 15 m²/g ainsi qu'une phase cubique. Elle est obtenue en formant un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire; en précipitant ce mélange avec une base; en chauffant en milieu aqueux ledit précipité; en y ajoutant un tensioactif et en calcinant le précipité. Cette composition peut être utilisée comme catalyseur.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
23 août 2007 (23.08.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/093593 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 35/10 (2006.01) **B01J 37/06** (2006.01)
C01G 25/02 (2006.01) **B01J 23/63** (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2007/051387

(22) Date de dépôt international :

13 février 2007 (13.02.2007)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0601407 17 février 2006 (17.02.2006) FR
0610032 16 novembre 2006 (16.11.2006) FR(71) **Déposant** (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-**
DIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES [FR/FR];
52, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) :
LARCHER, Olivier [FR/FR]; 34, rue de Cheverny,
F-17180 Perigny (FR). **VERDIER, Stephan** [FR/FR];
3, allée de la Pagerie, F-92500 Rueil-Malmaison (FR).
ROHART, Emmanuel [FR/FR]; 7, rue de la Sablière,
F-17220 Sainte Soule (FR). **HUANG, Aimin** [FR/CN];
11 Shu Ying Road, Xin Cheng Yuan Building 42, Apt.
501, Min Hang District, Shanghai 60330 (CN).(74) **Mandataires** : **DUBRUC, Philippe** etc.; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-
Coq, F-93300 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre*
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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 reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.(54) **Title:** COMPOSITION BASED ON OXIDES OF ZIRCONIUM, CERIUM, YTTRIUM, LANTHANUM AND OF ANOTHER RARE EARTH, METHOD FOR PREPARING SAME AND CATALYTIC USE(54) **Titre :** COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM, D'YTTRIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE RARE, PROCÉDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN CATALYSE(57) **Abstract:** The invention concerns a composition based on zirconium oxide in a weight proportion of at least 25%, and comprising between 15% and 60% of cerium oxide, between 10% and 25% of yttrium oxide, between 2% and 10% of lanthanum oxide and between 2% and 15% of another rare earth oxide. Additionally, it has, after calcination for 10 hours at 1150°C, a specific surface of at least 15 m²/g as well as a cubic phase. It is obtained by forming a mixture comprising zirconium, cerium, yttrium, lanthanum and the additional rare earth, by precipitating said mixture with a base, heating in aqueous medium said precipitate, adding thereto a surfactant and calcining the precipitate. Said composition can be used as catalyst.(57) **Abrégé :** La composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium dans une proportion massique d'au moins 25 %, et elle comprend entre 15 % et 60 % d'oxyde de cérium, entre 10 % et 25 % d'oxyde d'yttrium, entre 2 % et 10 % d'oxyde de lanthane et entre 2 % et 15 % d'oxyde d'une autre terre rare; elle, présente en outre, après calcination 10 heures à 1150 °C, une surface spécifique d'au moins 15 m²/g ainsi qu'une phase cubique. Elle est obtenue en formant un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire; en précipitant ce mélange avec une base; en chauffant en milieu aqueux ledit précipité; en y ajoutant un tensioactif et en calcinant le précipité. Cette composition peut être utilisée comme catalyseur.

WO 2007/093593 A1

COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM,
D'YTTRIUM, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE RARE, PROCEDE
DE PREPARATION ET UTILISATION EN CATALYSE

5

La présente invention concerne une composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium, d'yttrium, de lanthane et d'une autre terre rare, son procédé de préparation et son utilisation en catalyse, notamment pour le traitement des gaz d'échappement d'automobile.

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 oxydes 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

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

30

Par ailleurs, une autre qualité requise pour ces oxydes ou matériaux est leur réductibilité. On entend par réductibilité, ici et pour le reste de la description, le taux de cérium IV dans ces matériaux susceptible de se transformer en cérium III sous l'effet d'une atmosphère réductrice et à une température donnée. Cette réductibilité peut se mesurer par exemple par une consommation d'hydrogène dans un domaine de température donné. Elle est due au cérium qui a la propriété de se réduire ou de s'oxyder. Cette réductibilité doit, bien sûr, être la plus élevée possible.

35

Il est donc intéressant d'obtenir des produits présentant à la fois une réductibilité élevée et une surface spécifique stabilisée, c'est-à-dire présentant une valeur de surface suffisante à haute température.

Un second objet de l'invention est la mise au point d'une composition pouvant offrir une combinaison intéressante de ces propriétés.

Dans ce but, la composition de l'invention, selon une première variante, est à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium, dans une proportion massique d'au moins 25% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique.

Selon une seconde variante de l'invention, la composition de l'invention est à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium, dans une proportion massique d'au moins 25% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire; en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 80%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique.

L'invention concerne également une composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium, dans une proportion massique comprise entre 25% et 71% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la composition

2a

présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la proportion massique totale en oxydes d'yttrium, de lanthane et de la terre rare supplémentaire est d'au plus 30%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 40% et celle en oxyde de cérium d'au plus 40%.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 50% et celle en oxyde de cérium d'au plus 25%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 50%, celle en oxyde de cérium est comprise entre 15% et 30%, celle en oxyde d'yttrium est comprise entre 10% et 20% et celle en oxyde de lanthane est comprise entre 2% et 5%.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde d'yttrium est comprise entre 15% et 20%.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique comprise entre 30 m²/g et 62 m²/g.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la terre rare supplémentaire est le praséodyme ou le néodyme et en ce qu'elle présente après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 20 m²/g et 23 m²/g.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 900°C, une surface spécifique comprise entre 65 m²/g et 72 m²/g.

2b

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce que la terre rare supplémentaire est le néodyme ou le praséodyme et en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique comprise entre 45 m²/g et 62 m²/g.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 20 m²/g et 23 m²/g.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 10 heures à 1100°C, une surface spécifique comprise entre 30 m²/g et 32 m²/g.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 80%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 85%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition est caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 90%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C.

20 L'invention concerne aussi un procédé de préparation de la composition selon l'invention.

L'invention concerne aussi une composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium, dans une proportion massique comprise entre 25% et 71% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la

2c

composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique, ladite composition étant obtenue selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;

- (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;

10 - (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; et

- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.

L'invention concerne de plus une composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium, dans une proportion massique comprise entre 25% et 71% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 20 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique, ladite composition étant obtenue selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;

- (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;

2d

- (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; et

- (e) on effectue une première calcination du précipité ainsi obtenu sous gaz inerte ou sous vide puis une seconde calcination sous atmosphère oxydante.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise comme composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire un composé choisi parmi les nitrates, les sulfates, les acétates et les chlorures.

10 Selon un autre mode de réalisation particulier, on utilise des nitrates céri-ammoniacaux comme composés du cérium.

Selon un autre mode de réalisation particulier, le chauffage du précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.

Selon un autre mode de réalisation particulier, on lave le précipité à l'issue de l'étape (d) et avant la calcination.

L'invention concerne également un système catalytique comprenant une composition telle que décrite selon l'invention.

20 L'invention concerne de plus un 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 ou une composition tels que définis selon l'invention.

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 1150°C.

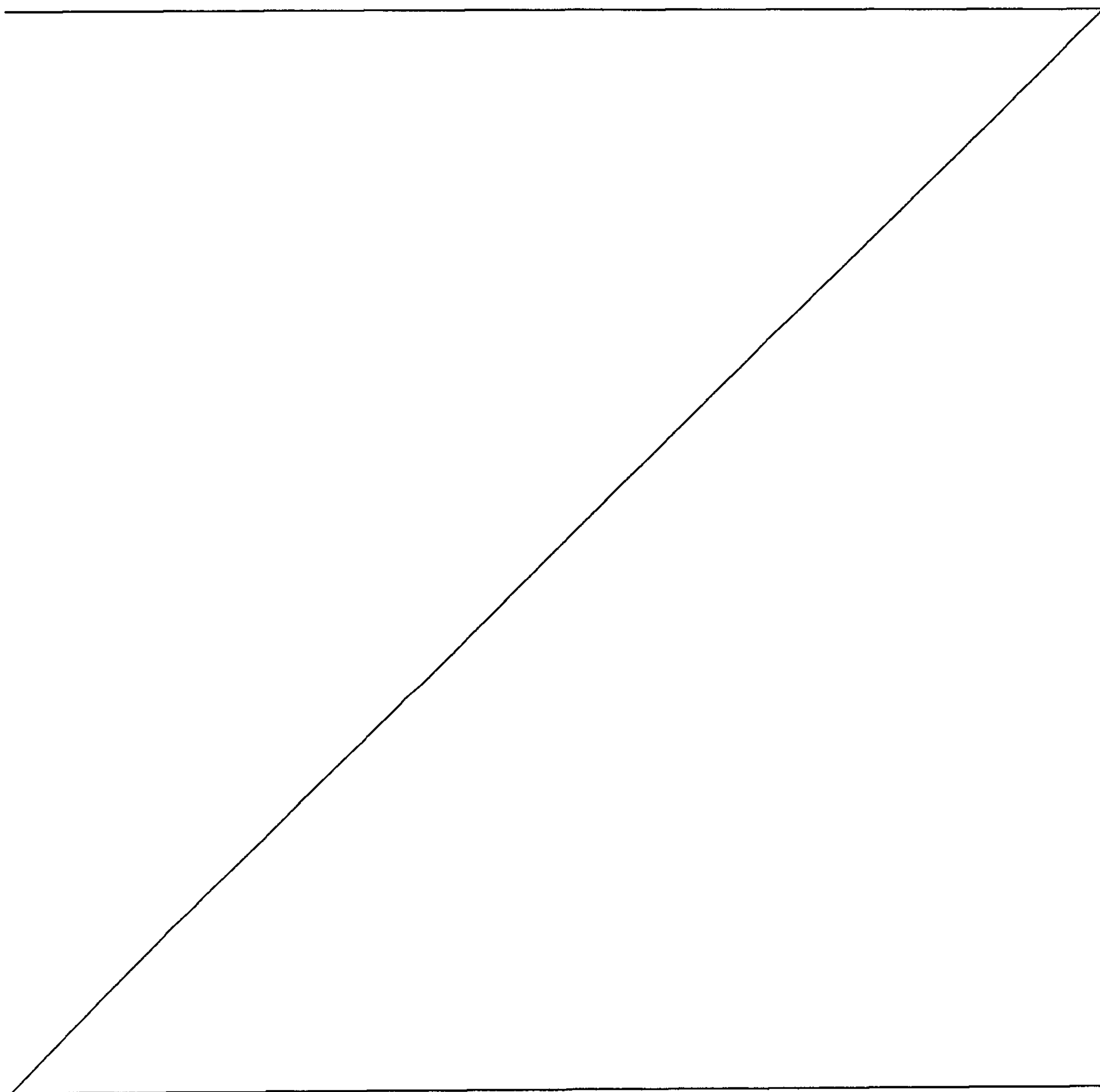
D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des dessins annexés dans lesquels:

- les figures 1 à 3 sont des diagrammes RX de produits selon l'invention.

2e

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 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.



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
5 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} .

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
10 incluses.

Les caractéristiques plus précises qui vont maintenant être données s'appliquent aux deux variantes sauf indications contraires.

Les compositions selon l'invention se caractérisent par la nature de leurs constituants. Comme indiqué plus haut, elles sont à base de zirconium et de
15 cérium ainsi que d'au moins trois autres terres rares qui sont l'yttrium, le lanthane et une terre rare supplémentaire autre que le cérium, l'yttrium et le lanthane, ces éléments étant présents sous forme oxyde et dans les proportions massiques qui ont été données plus haut.

L'invention couvre bien entendu le cas où les compositions comprennent
20 plusieurs terres rares supplémentaires, c'est-à-dire autres que le cérium, l'yttrium et le lanthane, en combinaison. La ou les terre(s) rare(s) supplémentaire(s) peu(ven)t être choisie(s) plus particulièrement parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium ainsi que leurs combinaisons.

Les compositions de l'invention se caractérisent aussi par leur surface
25 spécifique qui est d'au moins $15 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1150°C pendant 10 heures. Comme on le verra plus loin, des valeurs de surface d'au moins $20 \text{ m}^2/\text{g}$ peuvent être obtenues et les compositions de l'invention peuvent même atteindre, dans ces mêmes conditions de calcination, des surfaces
30 allant jusqu'à environ $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

Cette surface peut être d'au moins $30 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination 4 heures à 1000°C . Plus particulièrement, dans ces mêmes conditions de calcination, cette surface peut être d'au moins $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Il est possible d'obtenir des valeurs, allant jusqu'à environ $65 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas des compositions selon la
35 première variante et allant jusqu'à environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas des compositions selon la seconde variante.

La surface peut être d'au moins $60 \text{ m}^2/\text{g}$ et plus particulièrement d'au moins $65 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination 4 heures à 900°C dans le cas des

compositions selon la première variante et elle peut être d'au moins 45 m²/g et plus particulièrement d'au moins 50 m²/g après calcination dans les mêmes conditions dans le cas des compositions selon la seconde variante.

Enfin, elle peut être d'au moins 15 m²/g et plus particulièrement d'au moins 20 m²/g après calcination 10 heures à 1100°C, voire d'au moins 30 m²/g dans certains cas pour les compositions selon la première variante.

Les compositions de l'invention se caractérisent par ailleurs par la nature de la phase cristallographique qu'elles présentent. Ces compositions sont en effet sous forme d'une phase cubique, de type fluorine, de préférence pure, ceci après calcination dans les conditions données ci-dessus (1150°C sous air). Les compositions de l'invention présentent de ce fait une stabilité phasique élevée. Cette structure de la phase est déterminée par analyse par diffraction des rayons X.

Des modes de réalisation plus particuliers de l'invention vont maintenant être décrits.

Ainsi, les compositions peuvent présenter une proportion massique totale en oxydes d'yttrium, de lanthane et de la terre rare supplémentaire qui est d'au plus 30%.

Selon un autre mode, elles peuvent aussi présenter une proportion en oxyde de zirconium d'au moins 40% et une proportion en oxyde de cérium d'au plus 40%.

Selon encore un autre mode, elles peuvent aussi présenter une proportion en oxyde de zirconium d'au moins 50% et une proportion en oxyde de cérium d'au plus 25%.

Les compositions de l'invention peuvent aussi présenter plus particulièrement les proportions massiques suivantes : oxyde de zirconium au moins 50%, oxyde de cérium : entre 15% et 30% et plus particulièrement entre 15% et 20%, oxyde d'yttrium : entre 10% et 20% et oxyde de lanthane : entre 2% et 5%. Pour ce mode de réalisation avec ces dernières proportions en oxydes, la terre rare supplémentaire peut être encore plus particulièrement le néodyme ou le praséodyme. Dans ce cas particulier, la composition, selon la première variante de l'invention, peut présenter après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique d'au moins 45 m²/g. Enfin, dans le cas où la terre rare supplémentaire est le praséodyme ou le néodyme, les compositions de l'invention peuvent présenter après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique d'au moins 20 m²/g.

Selon encore un autre mode de réalisation plus particulier, les compositions présentent les mêmes proportions que celles données ci-dessus

dans le paragraphe précédent, à l'exception de la teneur en oxyde d'yttrium qui est ici comprise entre 15% et 20%. Dans ce dernier cas et pour les compositions selon la première variante, les surfaces spécifiques sont d'au moins 50 m²/g après calcination 4 heures à 1000°C et d'au moins 30 m²/g après calcination 10 heures à 1100°C.

Les compositions de l'invention présentant une teneur en oxyde d'yttrium d'au moins 10% et une teneur globale en oxydes d'yttrium, de lanthane et de la terre rare supplémentaire d'au moins 20% peuvent présenter une surface d'au moins 8 m²/g, plus particulièrement d'au moins 10 m²/g après calcination 10 heures à 1200°C.

Les compositions selon la seconde variante de l'invention présentent comme autre caractéristique une réductibilité élevée qui se traduit par un taux de réductibilité d'au moins 80%. Cette réductibilité est généralement inférieure à 70% dans le cas des compositions selon la première variante.

Ce taux de réductibilité peut être plus particulièrement d'au moins 85% et encore plus particulièrement d'au moins 90%. On précise ici et pour le reste de la description que ce taux de réductibilité est mesuré sur une composition qui a subi une calcination à 900°C sous air pendant 4 heures en palier.

La réductibilité des compositions est déterminée par la mesure de leur consommation d'hydrogène mesurée entre 30°C et 900°C. Cette mesure est faite par réduction programmée en température en utilisant de l'hydrogène dilué dans l'argon. On détecte un signal avec un détecteur de conductivité thermique. La consommation de l'hydrogène est calculée à partir de la surface manquante du signal d'hydrogène de la ligne de base à 30°C à la ligne de base à 900°C. Le taux de réductibilité représente le pourcentage de cérium réduit, étant entendu qu'1/2 mole d'H₂ consommée et mesurée par cette méthode correspond à 1 mole de CeIV réduit.

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

Ce procédé de préparation des compositions selon la première variante de l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;
- (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 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.

La première étape (a) du procédé consiste donc à préparer un mélange
5 en milieu liquide des composés des éléments constitutifs de la composition ,
c'est à dire du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare
supplémentaire.

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

10 Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être
notamment des sels de zirconium, de cérium et de terre rare. 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
15 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
20 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
25 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
30 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
35 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.

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 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 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.

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 dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée. Le composé basique peut être plus particulièrement utilisé sous forme d'une solution.

La manière d'effectuer la mise en présence du mélange et du composé basique, 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 le composé basique sous forme d'une solution. Cette variante est préférable pour obtenir les compositions de l'invention sous forme d'une phase cubique pure.

La mise en présence ou la réaction entre le mélange et le composé basique, notamment l'addition du mélange dans le composé basique sous forme d'une solution, peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou

en continu, et elle est de 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.

- 5 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.
- 10 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),
- 15 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.

- 20 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
- 25 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.
- 30

- 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 ainsi que les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés.
- 35

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 naphtalène 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/oxyde de propylène, les dérivés du sorbiatan, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, les esters polyglycérile 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 R_2 peut représenter un groupe CH_3 et R_3 , R_4 et R_5 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
5 d'un mélange de produits de la formule ci-dessus pour lesquels R_1 peut être saturé et insaturé respectivement ou encore des produits comportant à la fois des groupements $-CH_2-CH_2-O-$ et $-C(CH_3)-CH_2-O-$.

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
10 précédente de chauffage (c). Il peut aussi être ajouté au précipité solide après 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
15 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
20 broyeur colloïdal ou une turbine d'agitation.

Selon une autre variante avantageuse de l'invention, avant de mettre en œuvre la dernière étape du procédé (étape de calcination), on procède à un lavage du précipité après l'avoir séparé du milieu dans lequel il se trouvait en suspension. Ce lavage peut se faire à l'eau, de préférence avec de l'eau à pH
25 basique, par exemple de l'eau ammoniacquée.

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
30 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.

35 En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 500 et 1000°C.

Le procédé de préparation des compositions selon la seconde variante de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé est identique à celui qui a été décrit pour la préparation des compositions selon la première variante pour les étapes (a), (b), (c) et (d). Ces étapes se déroulent de la même manière et dans le même ordre que pour le procédé décrit ci-dessus et donc toute la description qui a été donnée plus haut s'applique ici.

Le procédé de préparation des compositions selon la seconde variante se distingue du procédé décrit plus haut par l'étape de calcination.

La dernière étape du procédé, étape (e'), comporte une double calcination du précipité obtenu précédemment.

La première calcination est conduite sous gaz inerte ou sous vide. Le gaz inerte peut être l'hélium, l'argon ou l'azote. Le vide est généralement un vide primaire avec une pression partielle en oxygène inférieure à 10^{-1} mbar. La température de calcination est généralement d'au moins 900°C. Une température en deçà de cette valeur risque de ne pas conduire à un produit présentant les caractéristiques données plus haut de réductibilité. L'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de la réductibilité qui peut atteindre des valeurs de 100% vers les plus hautes températures. La température est en outre fixée à une valeur 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. Ainsi, généralement, la température maximale de calcination est d'au plus 1000°C car au-delà la surface spécifique risque d'être insuffisante. La durée de cette première calcination est généralement d'au moins 2 heures de préférence d'au moins 4 heures et notamment d'au moins 6 heures. Une augmentation de cette durée entraîne habituellement une augmentation du taux de réductibilité. Bien entendu, la durée peut être fixée en fonction de la température, une durée de calcination faible nécessitant une température plus élevée.

On effectue à l'issue de la première calcination une seconde calcination sous atmosphère oxydante. Par atmosphère oxydante, on entend l'air ou un gaz à propriété oxydante comme l'ozone, plus particulièrement un mélange air/gaz oxydant. Cette seconde calcination se fait généralement à une température d'au moins 600°C sur une durée qui est généralement d'au moins 30 minutes. Une température inférieure à 600°C peut rendre difficile l'élimination des additifs utilisés lors de l'étape (d) décrite plus haut. Il est préférable de ne pas dépasser une température de calcination de 900°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

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 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 démétallation, 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 ou pour favoriser la réduction des NOx même en milieu oxydant.

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.

Dans ces exemples, la mesure du taux de réductibilité est faite dans les conditions suivantes.

Taux de réductibilité

Le taux de réductibilité du cérium est mesuré en effectuant une réduction en température programmée sur un appareil Ohkura Riken TP5000. Cet appareil permet de mesurer la consommation d'hydrogène d'une composition selon l'invention en fonction de la température et d'en déduire le taux de réduction du cérium.

Plus précisément, on utilise l'hydrogène comme gaz réducteur à 10% en volume dans l'argon avec un débit de 30 mL/mn. Le protocole expérimental consiste à peser 200 mg de l'échantillon dans un récipient préalablement taré. L'échantillon est ensuite introduit dans une cellule en quartz contenant dans le fond de la laine de quartz. L'échantillon est enfin recouvert de laine de quartz et positionné dans le four de l'appareil de mesure. Le programme de température est le suivant :

- oxydation : montée en température jusqu'à 500°C avec une rampe de montée à 10°C/mn sous O₂ à 5%vol dans He;

- palier de 30 mn puis descente à 30°C;

- traitement à 30°C sous Ar pendant 20 mn;

- réduction : montée en température jusqu'à 900°C avec une rampe de montée à 20°C/mn sous H₂ à 10 %vol dans Ar;

- calibration;

- descente en température sous Ar de 900°C à 30°C.

Lors de ce programme, la température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé dans la cellule de quartz au-dessus de l'échantillon. La consommation d'hydrogène lors de la phase de réduction est déduite grâce à la calibration de la variation de la conductivité thermique du

flux gazeux mesurée en sortie de la cellule à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD).

Le taux de réduction du cérium est calculé à partir de la consommation d'hydrogène mesurée entre 30 °C et 900 °C.

5

Les exemples 1 à 11 concernent des compositions selon la première variante de l'invention.

EXEMPLE 1

10

Cet exemple concerne une composition à 63% de zirconium, 15% de cérium, 2% de lanthane, 15% d'yttrium et 5% de praséodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 et Pr_6O_{11} .

15

Dans un bécher agité, on introduit 237 ml de nitrate de zirconium (265 g/l en ZrO_2), 59,1 ml de nitrate de cérium (254g/l en CeO_2 , 6,6% du cérium total sous forme Ce^{3+} , le restant du cérium sous forme Ce^{4+} et 0,65 mol/l d'acidité libre), 4,4 ml de nitrate de lanthane (456 g/l en La_2O_3), 39,3 ml de nitrate d'yttrium (382 g/l en Y_2O_3) et 10 ml de nitrate de praséodyme (500 g/l en Pr_6O_{11}). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

20

Dans un réacteur agité, on introduit 225 ml d'une solution d'ammoniaque (12 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 1 litre.

25

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

La suspension ainsi 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.

30

On ajoute à la suspension ainsi obtenue 33 grammes d'acide laurique. La suspension est maintenue sous agitation pendant 1 heure.

La suspension est alors filtrée sur Büchner, puis on ajoute sur le précipité filtré de l'eau ammoniacuée à raison d'une fois le volume des eaux-mères de filtration. Le produit obtenu est ensuite porté à 900 °C pendant 4 heures en palier.

35

EXEMPLES 2 à 10

On procède de la même façon que dans l'exemple 1. Les proportions des constituants des différentes compositions et les quantités de réactifs mis en

œuvre sont indiquées respectivement dans les tableaux 1 et 2 ci-après. Pour l'exemple 6, le chauffage est effectué à 150°C pendant 30 minutes. Pour l'exemple 7, la solution de nitrate de gadolinium présente une concentration de 390 g/l en Gd₂O₃. Pour l'exemple 8, la solution de nitrate de samarium présente une concentration de 422 g/l en Sm₂O₃. Pour l'exemple 10, la solution de nitrate de néodyme présente une concentration de 524 g/l en Nd₂O₃. Dans le tableau 1 TR désigne la terre rare supplémentaire.

Tableau 1

10

Exemple	%Zr	%Ce	%La	%Y	%TR	TR
1	63	15	2	15	5	Pr
2	58	15	2	20	5	Pr
3	53	20	2	20	5	Pr
4	53	30	2	10	5	Pr
5	40	40	2	14	4	Pr
6	25	55	3	14	3	Pr
7	53	20	2	20	5	Gd
8	53	20	2	20	5	Sm
9	45	31	4	10	10	Gd
10	45	31	6	12	6	Nd

Tableau 2

Exemple	VZr	VCe	VLa	VY	VTR	Vammoniaque
1	237	59,1	4,4	39,3	10	225
2	218	59,1	4,4	52,4	10	231
3	200	78,7	4,4	52,4	10	237
4	200	118,1	4,4	26,2	10	235
5	151	157,5	4,4	36,6	8	251
6	94	216,5	6,6	36,6	6	251
7	200	78,7	4,4	52,4	12,8	203
8	200	78,7	4,4	52,4	11,8	236
9	169	122	8,8	26	25,6	236
10	169	122	13,2	31,4	11,5	240

15

VZr désigne le volume de la solution de nitrate de zirconium utilisée
VCe désigne le volume de la solution de nitrate de cérium utilisée

VLa désigne le volume de la solution de nitrate de lanthane utilisée

VY désigne le volume de la solution de nitrate d'yttrium utilisée

VTR désigne le volume de la solution de nitrate de la terre rare supplémentaire utilisée

Vammoniaque désigne le volume de la solution d'ammoniaque utilisée

Toutes les valeurs sont données en ml.

10 Afin de déterminer leur stabilité thermique, les compositions telles qu'obtenues à l'issue du procédé décrit dans l'exemple 1 ont été ensuite soumises à des calcinations sous air à différentes températures. Les surfaces spécifiques mesurées après ces traitements thermiques sont reportées dans le tableau 3 suivant. Les valeurs sont exprimées en m²/g.

Tableau 3

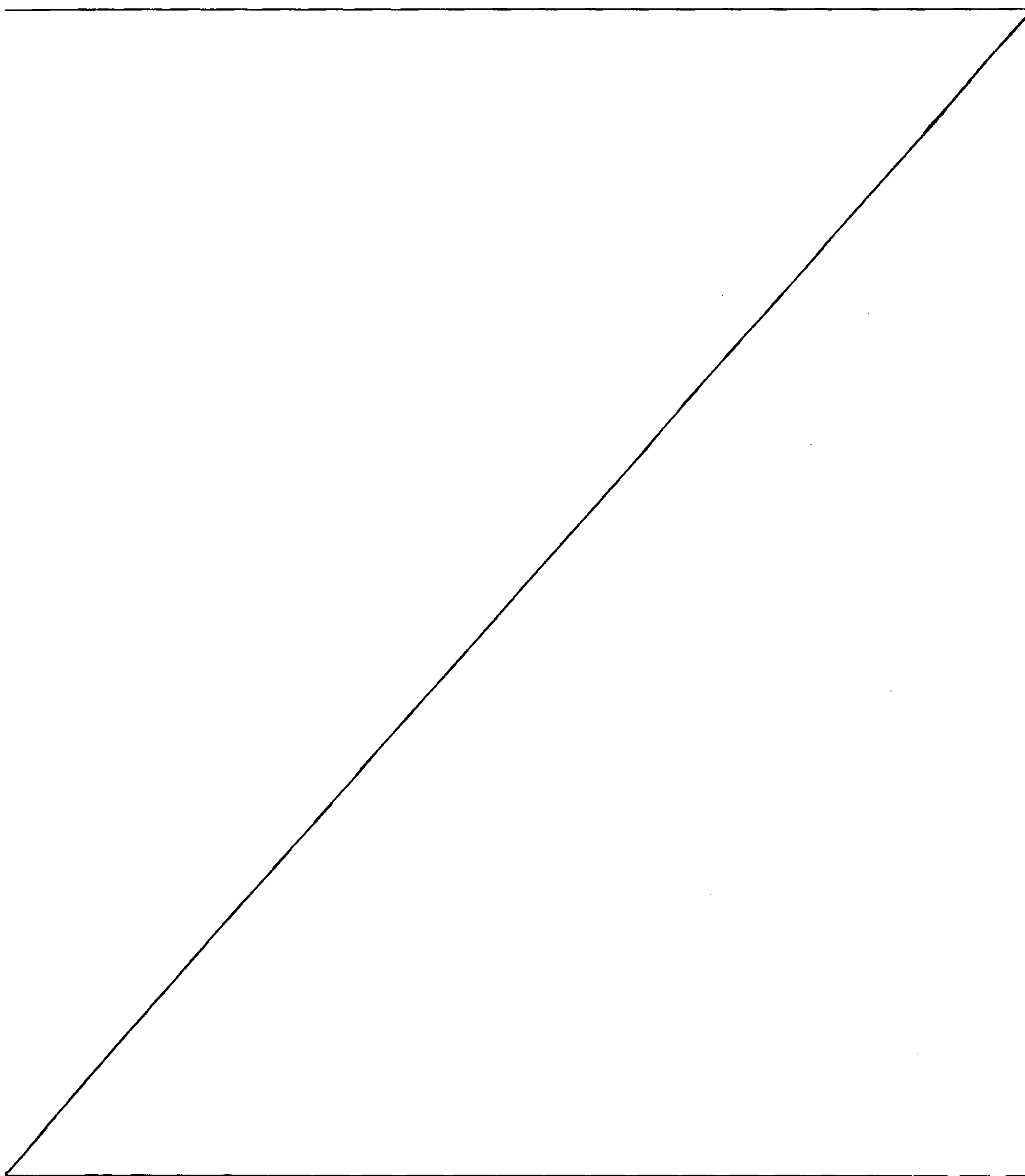
Exemple	4h/900 °C	4h/1000 °C	10h/1100 °C	10h/1150 °C
1	72	62	32	18
2	70	53	30	23
3	66	47	27	22
4	71	55	26	16
5	74	55	32	17
6	61	43	24	16
7	72	34	19	15
8	72	34	17	15
9	72	55	30	20
10	73	56	31	20

20 Après un traitement thermique pendant 10 heures à 1150 °C sous air, on effectue l'analyse par les rayons X de ces échantillons. Les analyses sont faites sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Panalytical* équipé d'un détecteur multicanal de type X'Celerator* et d'un monochromateur K β /K α . Les données sont collectées en 20 minutes entre $2\theta = 10^\circ$ et $2\theta = 95^\circ$ avec un pas de 0,017 mm.

* (marques de commerce)

16a

Les figures jointes sont les diagrammes RX obtenus par ces analyses. Ces diagrammes font systématiquement apparaître une phase unique de symétrie cubique (les pics à $2\theta = 44.6^\circ$ et $2\theta = 51.5^\circ$ sont dus au porte-échantillon).



La figure 1 correspond au diagramme RX du produit selon l'exemple 1. Le paramètre de maille mesuré est de 5,205 Å.

La figure 2 correspond au diagramme RX du produit selon l'exemple 5. Le paramètre de maille mesuré est de 5,269 Å.

5 La figure 3 correspond au diagramme RX du produit selon l'exemple 6. Le paramètre de maille mesuré est de 5,322 Å.

EXEMPLE 11

Cet exemple concerne une composition à 53% de zirconium, 20% de
10 cérium, 4% de lanthane, 18% d'yttrium et 5% de néodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 et Nd_2O_3 .

Dans un bécher agité, on introduit 200 ml de nitrate de zirconium (265 g/l en ZrO_2), 80 ml de nitrate de cérium IV (254 g/l en CeO_2), 9 ml de nitrate de
15 lanthane (456 g/l en La_2O_3), 48 ml de nitrate d'yttrium (382 g/l en Y_2O_3) et 10 ml de nitrate de néodyme (500 g/l en Nd_2O_3). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

Dans un réacteur agité, on introduit 225 ml d'une solution d'ammoniaque (12 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un
20 volume total de 1 litre.

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

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

On ajoute à la suspension ainsi obtenue 33 grammes d'acide laurique. La suspension est maintenue sous agitation pendant 1 heure.

La suspension est alors filtrée sur Büchner, puis on ajoute sur le précipité filtré de l'eau ammoniacquée à raison d'une fois le volume des eaux-mères de
30 filtration.

Le précipité obtenu après filtration et lavage est ensuite calciné sous air 4 heures à 900°C.

Les exemples qui suivent concernent des compositions selon la seconde
35 variante de l'invention

EXEMPLE 12

On prépare la même composition que dans l'exemple 11 en procédant de la même manière jusqu'à l'étape de calcination.

- 5 On procède ensuite dans un premier temps à une première calcination sous azote à 1000°C pendant 4h. Après retour à l'ambiante, on procède à une seconde calcination sous air à 700°C pendant 4h.

EXEMPLE 13

- 10 On prépare la même composition que dans l'exemple 10 et selon le même mode opératoire jusqu'à la calcination. Ensuite dans un premier temps on effectue une première calcination sous azote à 1000°C pendant 4h. Après retour à l'ambiante, on procède à une seconde calcination sous air à 700°C pendant 4h.

15

On donne dans les tableaux 4 et 5 qui suivent les valeurs de réductibilité des compositions des exemples 10, 11, 12 et 13 et de surface pour les compositions 11 à 13.

- 20 Les valeurs de surface et de réductibilité données ont été mesurées sur des produits obtenus selon le procédé décrit dans les exemples et qui ont subi de nouveau une calcination aux températures et pendant les durées indiquées dans les tableaux.

25

Tableau 4

Calcination	4h 900 °C
Réductibilité	
Exemple 10	65%
Exemple 11	65%
Exemple 12	96%
Exemple 13	85%

On précise qu'après calcination 10h à 1150°C les compositions des exemples 11 à 13 se présentent sous la forme d'une phase cristalline cubique pure.

30

Tableau 5

Calcination Surface	4h 900 °C	4h 1000 °C	10h 1150 °C	10h 1200 °C
Exemple 11	65 m ² /g	52 m ² /g	22 m ² /g	9 m ² /g
Exemple 12	51 m ² /g	37,5 m ² /g	21 m ² /g	10,5 m ² /g
Exemple 13	49,7 m ² /g	35 m ² /g	21 m ² /g	12 m ² /g

- 5 On voit que les compositions selon la seconde variante de l'invention présentent une réductibilité à 900 °C nettement améliorée tout en gardant une surface spécifique importante à cette même température et aussi à des températures plus élevées.

REVENDICATIONS

1. Composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium, dans une proportion massique comprise entre 25% et 71% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la proportion massique totale en oxydes d'yttrium, de lanthane et de la terre rare supplémentaire est d'au plus 30%.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 40% et celle en oxyde de cérium d'au plus 40%.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 50% et celle en oxyde de cérium d'au plus 25%.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 50%, celle en oxyde de cérium est comprise entre 15% et 30%, celle en oxyde d'yttrium est comprise entre 10% et 20% et celle en oxyde de lanthane est comprise entre 2% et 5%.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde d'yttrium est comprise entre 15% et 20%.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique comprise entre 30 m²/g et 62 m²/g.
8. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la terre rare supplémentaire est le praséodyme ou le néodyme et en ce qu'elle présente après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 20 m²/g et 23 m²/g.
- 10 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 900°C, une surface spécifique comprise entre 65 m²/g et 72 m²/g.
10. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la terre rare supplémentaire est le néodyme ou le praséodyme et en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique comprise entre 45 m²/g et 62 m²/g.
11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 20 m²/g et 23 m²/g.
- 20 12. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 10 heures à 1100°C, une surface spécifique comprise entre 30 m²/g et 32 m²/g.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 11, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 80%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 11, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 85%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 11, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité d'au moins 90%, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C.

10 16. Composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium, dans une proportion massique comprise entre 25% et 71% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique, ladite composition étant obtenue selon
20 un procédé comprenant les étapes suivantes:

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;

- (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 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; et

- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.

17. Composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium, dans une proportion massique comprise entre 25% et 71% en oxyde de zirconium, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, comprise entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, comprise entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et comprise entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique comprise entre 15 m²/g et 25 m²/g ainsi qu'une phase cubique, ladite composition étant obtenue selon un procédé comprenant les étapes suivantes:

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;
- (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;
- 20 - (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; et
- (e) on effectue une première calcination du précipité ainsi obtenu sous gaz inerte ou sous vide puis une seconde calcination sous atmosphère oxydante.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17, caractérisée en ce que dans le procédé on utilise comme composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du

lanthane et de la terre rare supplémentaire un composé choisi parmi les nitrates, les sulfates, les acétates et les chlorures.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'on utilise des nitrates céri-ammoniacaux comme composés du cérium.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisée en ce que dans le procédé, le chauffage du précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisée en ce que dans le procédé, on lave le précipité à l'issue de l'étape (d) et avant la calcination.

22. Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21.

23. 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 tel que défini dans la revendication 22 ou une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 21.

1/2

Figure 1

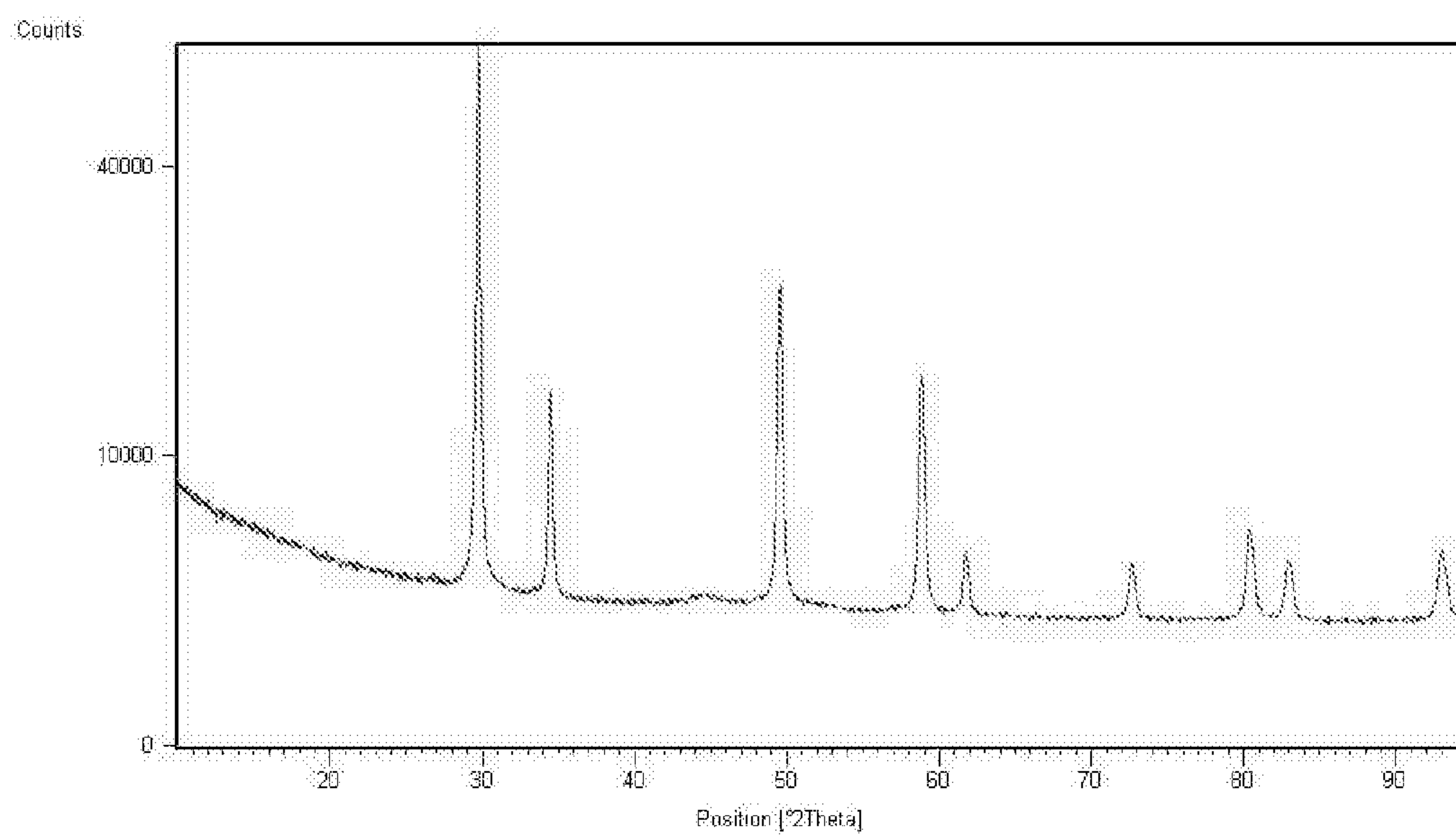
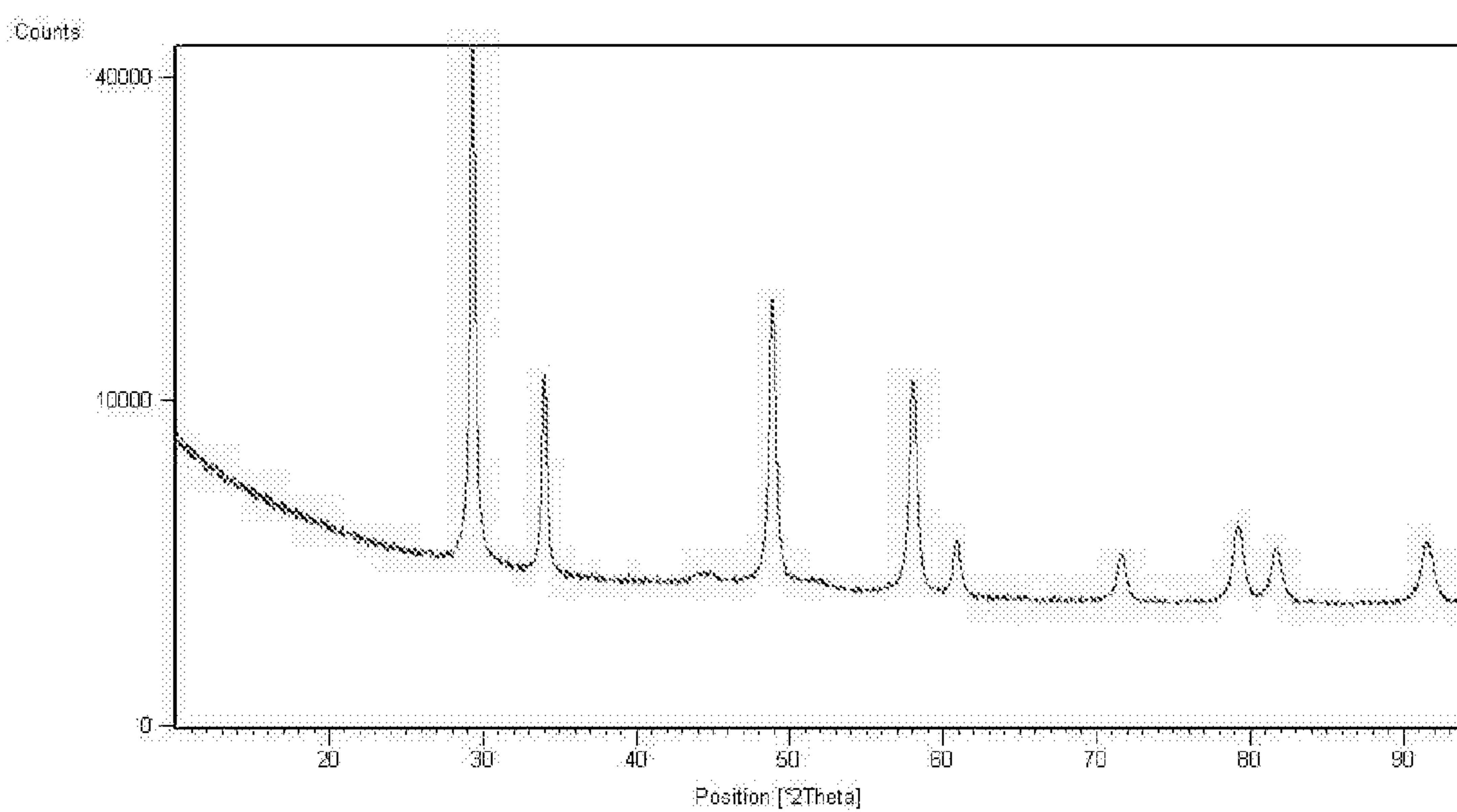


Figure 2



2/2

Figure 3

