

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 09.12.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 11.06.93 Bulletin 93/23.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Bonneau Lionnel, Chopin Thierry et Touret Olivier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Dutruc-Rosset Marie-Claude.

⑤4 Composition à base d'oxyde cérique, préparation et utilisation.

⑤7 L'invention concerne des compositions à base d'oxyde cérique dont la surface spécifique a été stabilisée par ajout de silicium. Ces compositions présentent, après calcination à 800°C pendant 6 heures, une surface spécifique d'au moins 40 m²/g, et, après calcination à 1000°C pendant 6 heures, une surface spécifique d'au moins 20 m²/g. Leur teneur en silicium est de préférence inférieure à 1 % en poids. Elles présentent une taille de cristallites remarquablement faible, même aux hautes températures. Elles sont obtenues selon un des procédés consistant à autoclaver en milieu basique et en présence d'un composé du silicium, une suspension d'hydroxynitrate de cérium, à récupérer le produit obtenu, puis à le calciner.

Les compositions peuvent être utilisées comme catalyseurs et/ou support de catalyseurs.

FR 2 684 662 - A1



COMPOSITION A BASE D'OXYDE CERIQUE, PREPARATION ET UTILISATION

La présente invention concerne une nouvelle composition à base d'oxyde
cérique. Elle concerne plus particulièrement une composition à base
5 d'oxyde cérrique contenant du silicium, qui présente une surface
spécifique élevée aux hautes températures.

L'invention vise également un procédé pour l'obtention d'une telle
composition, ainsi que l'utilisation de cette dernière, notamment dans
10 le domaine de la catalyse.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, 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
15 BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of
American Society, 60, 309 (1938)". Les surfaces spécifiques données sont
mesurées sur des produits ayant subi une opération de calcination à la
température et pendant le temps indiqués.

Par ailleurs, on utilise indifféremment dans cette description les
20 expressions "composition à base d'oxyde cérrique contenant du silicium",
"oxyde cérrique stabilisé par du silicium", ou plus simplement encore
"oxyde cérrique stabilisé", pour désigner le même produit, objet de la
présente invention.

25 Il est connu que l'oxyde cérrique peut être utilisé en tant que
catalyseur ou support de catalyseur. On peut citer, par exemple, les
travaux de Paul MERIAUDEAU et Coll. relatifs à la synthèse du méthanol à
partir de $\text{CO} + \text{H}_2$ sur des catalyseurs au platine déposé sur de l'oxyde
cérique. (CR. Acad. Sc. Paris t. 297 - Série II - 471 - 1983).

30 Il est également bien connu que l'efficacité d'un catalyseur est
généralement d'autant plus grande que la surface de contact entre le
catalyseur et les réactifs est grande. Pour ce faire, il est nécessaire
que le catalyseur soit maintenu en un état le plus divisé possible,
c'est-à-dire que les particules solides qui le composent soient aussi
35 petites et individualisées que possible. Le rôle fondamental du support
est donc de maintenir les particules de catalyseur ou cristallites au
contact des réactifs, à l'état le plus divisé possible.

Or, lors de l'emploi prolongé d'un support de catalyseur, il se produit une diminution de la surface spécifique qui peut être due soit à la coalescence des micropores très fins, soit à la croissance des cristallites. Au cours de cette coalescence, une partie du catalyseur est englobée dans la masse du support et ne peut plus être en contact avec les réactifs.

Il en va ainsi de la plupart des oxydes cérriques préparés à ce jour, qui présentent une surface spécifique décroissant rapidement pour des températures de fonctionnement supérieures à 500°C.

Ainsi, R. ALVERO et coll. (J. Chem. Soc. Dalton Trans 1984, 87) ont obtenu à partir de cérinitrate d'ammonium, un oxyde cérrique présentant après calcination à une température de 600°C, une surface spécifique de 29 m²/g seulement.

On a également décrit dans FR-A 2 559 754 un oxyde cérrique présentant une surface spécifique d'au moins 85 ± 5 m²/g mesurée après calcination entre 350 et 450°C et, de préférence, située entre 100 et 130 m²/g après calcination entre 400 et 450°C. Ledit oxyde est préparé par hydrolyse d'une solution aqueuse de nitrate cérrique en milieu acide nitrique, puis séparation du précipité obtenu, lavage à l'aide d'un solvant organique, éventuellement séchage, puis calcination. L'oxyde cérrique obtenu présente une surface spécifique intéressante lorsqu'il est utilisé dans une gamme de température de calcination allant de 300 à 600°C. Toutefois, on note une chute de la surface spécifique après calcination à une température plus haute, cette surface spécifique étant de 10 m²/g, après calcination à 800°C.

On peut également citer FR-A 2 559 755 qui concerne un oxyde cérrique présentant une surface spécifique d'au moins 85 ± 5 m²/g après calcination entre 350 et 500°C, et, de préférence, située entre 150 et 180 m²/g après calcination entre 400 et 450°C. Cet oxyde est obtenu selon un procédé qui consiste à précipiter un sulfate basique cérrique en faisant réagir une solution aqueuse de nitrate cérrique et une solution aqueuse contenant des ions sulfate, à séparer le précipité obtenu, à le laver à l'aide d'une solution d'ammoniaque, éventuellement à le sécher puis à le calciner à une température variant entre 300 et 500°C. L'oxyde cérrique ainsi préparé présente une grande surface spécifique, mais lorsqu'il est soumis à une opération de calcination à 800°C, sa surface spécifique décroît considérablement et se situe vers 10 m²/g.

Dans le but d'améliorer la stabilisation de la surface spécifique des

oxydes cériques à des températures élevées, on a déjà proposé dans la demande de brevet EP-A- 207857 au nom de la Demanderesse, de faire appel à divers agents de stabilisation, et plus particulièrement à de l'oxyde de silicium. Cet additif (ou dopant) peut être introduit soit par imprégnation d'un oxyde cérique présynthétisé, soit au cours de la fabrication même de l'oxyde cérique. Dans ce dernier cas, on introduit un précurseur de l'oxyde de silicium dans un sol d'un composé de cérium IV, on précipite ce mélange par ajout d'une base, et le précipité récupéré est ensuite calciné.

Bien que les oxydes cériques stabilisés ainsi obtenus présentent, au niveau de leur surface spécifique, une tenue en température nettement améliorée par rapport à des produits non additivés en silicium, cette dernière apparaît encore comme insuffisante puisque, pour une calcination de 6 heures à 800°C, le meilleur produit obtenu ne présente plus une surface spécifique que de 36 m²/g ; en outre, portés à 1000°C, les produits voient leur surface spécifique chuter à moins de 10 m²/g. Par ailleurs, il ressort de l'enseignement du document précité que pour obtenir un effet de stabilisation convenable, des quantités de l'ordre de 2,5 % en poids de SiO₂ doivent être utilisées ; or, à de telles teneurs, la présence de silicium au sein de l'oxyde cérique peut devenir gênante pour certaines applications catalytiques (effet poison du silicium).

La présente invention a pour but d'obvier aux inconvénients ci-dessus.

Plus précisément, l'invention vise à proposer des oxydes cériques contenant du silicium à titre de stabilisant, qui présentent l'avantage de conserver des surfaces spécifiques importantes même après des calcinations à des températures élevées, et plus particulièrement d'au moins 800°C.

Elle vise également à proposer des oxydes cériques tels que ci-dessus, stabilisés par des quantités minimales de silicium.

Elle vise enfin à proposer un procédé de synthèse permettant d'accéder aux nouveaux oxydes cériques selon l'invention.

A cet effet, il est maintenant proposé une nouvelle composition à base d'oxyde cérique contenant du silicium à titre d'agent de stabilisation, ladite composition étant caractérisée par le fait qu'elle présente une

surface spécifique d'au moins 40 m²/g, mesurée après calcination pendant 6 heures à 800°C.

Une des caractéristiques essentielles de l'oxyde cérique stabilisé selon l'invention est donc qu'il présente une très grande surface spécifique après une calcination à température élevée.

Il présente ainsi de préférence une surface spécifique d'au moins 50 m²/g, et encore plus préférentiellement d'au moins 60 m²/g, mesurée après calcination à une température de 800°C pendant 6 heures.

Les oxydes cériques selon l'invention les plus avantageux présentent une surface spécifique d'au moins 70 m²/g, et plus particulièrement d'au moins 80 m²/g, mesurée après calcination à 800°C pendant 6 heures ; cette dernière n'excède néanmoins généralement pas 100 m²/g.

En outre, lorsque les oxydes cériques selon l'invention sont soumis à des températures de calcination encore plus élevées, par exemple au cours de leur utilisation dans le domaine de la catalyse, ils présentent la caractéristique remarquable de conserver une surface spécifique encore très importante ; ainsi, portés à 1000°C pendant 6 heures, les oxydes cériques selon l'invention présentent encore une surface spécifique d'au moins 20 m²/g, généralement d'au moins 30 m²/g, et de préférence d'au moins 40 m²/g ; cette dernière peut même dépasser 50 m²/g, sans toutefois généralement dépasser 100 m²/g.

Selon une autre caractéristique des compositions à base d'oxyde cérique selon l'invention, la teneur en silicium, exprimé en SiO₂, n'excède avantageusement pas 2 % en poids par rapport à la quantité d'oxyde cérique.

De préférence, les compositions selon l'invention contiennent moins de 1 % en poids de silicium, exprimé sous forme SiO₂, par rapport à la quantité d'oxyde cérique.

Des rapports pondéraux SiO₂/CeO₂ compris entre environ 0,001 et 0,01 et plus particulièrement entre 0,003 et 0,01, conviennent généralement bien.

L'analyse par diffraction X montre que l'oxyde cérique stabilisé de l'invention présente, après calcination à 800°C, une phase cristalline de type CeO₂ ayant un taux de cristallisation élevé, supérieur à 90 %.

L'analyse des spectres de diffraction X montre également que ce produit, toujours après calcination à 800°C, se présente sous la forme de cristallites de faibles dimensions, la taille de ces derniers variant généralement entre 100 Å et 200 Å, selon la teneur en silicium. Après calcination à 1000°C, cette taille reste encore comprise entre 130 Å et 450 Å, toujours selon la teneur en silicium.

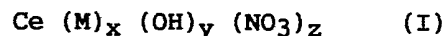
Cette très faible taille des cristallites, ainsi que la très faible croissance de ces derniers avec la température, constituent des avantages particulièrement importants pour des applications en catalyse.

Elles permettent en effet d'une part d'éviter l'encapsulation, aux hautes températures, des métaux précieux, tels que platine, qui imprègnent les cristallites d'oxyde cérique, et d'autre part d'améliorer la capacité de stockage d'oxygène de cet oxyde. L'exemple donné ci-après montrera l'excellent comportement en température de l'oxyde cérique selon l'invention lorsqu'il est noyé dans une matrice alumine, comme cela est le cas dans les compositions type wash-coat.

Le procédé de synthèse des compositions à base d'oxyde cérique selon l'invention va maintenant être développé.

Ce procédé est caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on met en suspension dans une solution aqueuse contenant une base décomposable et un composé du silicium, un hydroxyde cérique répondant à la formule générale (I)



dans laquelle :

- M représente un métal alcalin ou un radical ammonium quaternaire,
- x est compris entre 0,01 et 0,2,
- y est tel que $y = 4 - z + x$,

- z est compris entre 0,4 et 0,7

5 b) on chauffe ladite suspension dans une enceinte close jusqu'à une température et une pression inférieures respectivement à la température critique et à la pression critique dudit milieu (étape appelée également autoclavage)

10 c) on refroidit le milieu réactionnel et on le ramène à la pression atmosphérique,

 d) on sépare l'hydroxyde cérique ainsi traité,

 e) puis on le calcine.

15 La Demanderesse a découvert qu'un oxyde cérique stabilisé par du silicium présentant une très grande surface spécifique même à des températures très élevées, pouvait être obtenu en soumettant un hydroxyde cérique (ou hydrate d'oxyde cérique) particulier à un traitement d'autoclavage effectué en milieu basique et en présence d'un
20 composé du silicium.

 Intervient donc dans le procédé de l'invention, un hydroxyde cérique répondant à la formule (I) ci-dessus. Celui-ci fait l'objet de la demande de brevet EP-A 0 208 580, dont l'enseignement est ici totalement
25 inclus à titre de référence.

 Il s'agit plus précisément d'un hydroxynitrate de cérium IV qui possède la propriété de se peptiser, c'est-à-dire de donner un sol par simple mise en dispersion dans l'eau.

30 L'analyse thermique différentielle dudit produit révèle lors de sa calcination sous atmosphère d'air un pic exothermique de 250°C à 300°C pour une montée en température de 300°C par heure.

 Il présente une phase cristalline type CeO₂ ayant un paramètre de maille de 0,542 nm à 0,544 nm et un taux de cristallisation variant de 30 à 70 % et, de préférence, de 40 à 60 %.

35 L'hydroxyde cérique répondant à la formule (I) avec les caractéristiques précitées qui est mis en oeuvre selon l'invention peut être préparé selon un procédé tel que décrit dans EP-A 0 208 580 qui consiste à

préparer une dispersion colloïdale d'un composé de cérium IV en faisant réagir une solution aqueuse d'un sel de cérium IV et une base de telle sorte que l'on obtienne un taux de neutralisation inférieur ou égal à 3,0 ; à soumettre ladite dispersion à un traitement thermique puis à séparer le précipité formé.

Synthèse de l'hydroxyde cérique de formule (I)

Dans la première étape du procédé décrit dans EP-A 0 208 580, on prépare une dispersion colloïdale d'un composé de cérium IV. Dans celle-ci, le cérium IV se trouve simultanément sous forme d'ions et de colloïdes, ce qui signifie qu'il y a présence de particules de dimensions colloïdales. On désigne par "dispersion colloïdale", ce mélange ions-colloïdes.

On réalise la préparation de ladite dispersion colloïdale en faisant réagir une solution aqueuse d'un sel de cérium IV avec une base dans les conditions définies ci-après.

La solution de sel de cérium IV peut être une solution aqueuse de nitrate cérique ou une solution aqueuse de nitrate céri-ammoniacal. Ladite solution peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état céreux mais il est souhaitable qu'elle contienne au moins 85 % de cérium IV.

La concentration de la solution de sel de cérium n'est pas un facteur critique et peut varier entre 0,1 et 2 moles/litre, de préférence entre 1 et 2 moles/litre : ladite concentration étant exprimée en cérium IV.

La solution aqueuse de sel de cérium IV présente généralement une certaine acidité initiale et peut avoir une normalité variant entre 0,1 et 4 N et, de préférence, entre 0,1 N et 1 N.

La solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux et qui est décrite dans FR-A 2 570 087 constitue une matière première de choix.

Pour ce qui est de la base mise en oeuvre, on peut faire appel à une solution aqueuse d'ammoniaque, d'hydroxyde de sodium ou de potassium. On peut également faire appel à l'ammoniac gazeux. On met en oeuvre, de préférence, une solution d'ammoniaque.

La normalité de la solution basique n'est pas un facteur critique et peut varier entre 0,1 N et 11 N, de préférence, entre 0,1 N et 5 N.

La proportion entre la solution basique et la solution de sel de cérium

IV doit être telle que le taux de neutralisation est supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 3,0.

On définit la taux de neutralisation r par l'équation suivante :

5
$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

dans laquelle :

- 10
- $n1$ représente le nombre de moles de Ce IV présentes dans la dispersion colloïdale finale
 - $n2$ représente le nombre de moles OH^- nécessaires pour neutraliser l'acidité apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV
- 15
- $n3$ représente le nombre total de moles OH^- apportées par l'addition de la base.

20 Le taux de neutralisation reflète l'état colloïdal du cérium IV :

- avec $r = 4$, le cérium IV précipite sous forme gélatineuse
 - avec $r = 0$, le cérium IV est sous forme ionique
- 25
- avec $0 < r < 4$, le cérium IV est sous forme ionique et/ou colloïdale.

30 Pour une concentration finale en cérium IV inférieure à 0,5 mole/litre, on choisit un taux de neutralisation supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 2,5 et pour une concentration supérieure à 0,5 mole/litre, on le choisit, de préférence, supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 2,0.

35 D'une manière pratique, pour obtenir un taux de neutralisation désiré r choisi dans l'intervalle précité pour une concentration donnée en Ce IV dans la dispersion colloïdale finale, on ajuste la concentration de la solution basique de telle sorte qu'elle satisfasse à l'équation

suivante :

$$5 \quad [\text{OH}^-] = \frac{(n_1 \cdot r + n_2) [\text{Ce IV}]_f [\text{Ce IV}]_i}{n_1 ([\text{Ce IV}]_i - [\text{Ce IV}]_f)}$$

- $[\text{OH}^-]$ représente la concentration en moles/litre de la solution basique

10 - $[\text{Ce IV}]_f$ représente la concentration en Ce IV en moles/litre de la dispersion colloïdale finale

- $[\text{Ce IV}]_i$ représente la concentration en Ce IV en moles/litre de la solution aqueuse de sel de cérium IV

15 - n_1 et n_2 sont déterminés par dosage classique de la solution aqueuse du sel de cérium IV :

20 . n_1 par titrage potentiométrique à l'aide d'une solution d'un sel ferreux

. n_2 par titrage acido-basique après complexation du cérium à l'aide d'ions oxalate.

25 La réaction entre la solution aqueuse de sel de cérium IV et la base mise en oeuvre dans les quantités précédemment définies est effectuée à une température qui peut se situer entre 0°C et 60°C mais, de préférence, à la température ambiante, soit le plus souvent 15 à 25°C.

30 On peut réaliser le mélange des réactifs précités selon plusieurs variantes. Par exemple, on peut faire le mélange simultané, sous agitation de la solution aqueuse du sel de cérium IV et de la solution basique ou bien additionner en continu ou en une seule fois, la base dans la solution aqueuse de sel de cérium IV ou inversement.

35 La durée du mélange peut varier entre 0,1 seconde et 30 heures et est choisie, de préférence, entre 2 heures et 6 heures.

Conformément au procédé décrit dans EP-A 0 208 580, on obtient alors une

dispersion colloïdale d'un composé de cérium IV en milieu aqueux.

Elle présente une concentration en cérium IV qui peut varier entre 0,1 et 2 moles/litre, de préférence de 0,3 à 0,8 mole/litre. Le taux de cérium IV sous forme colloïdale est compris généralement entre 10 et

5 90 % du cérium IV mis en oeuvre.

Le diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. Mc CONNELL dans Analytical Chemistry 53, n°8, 1007 A (1981), peut varier entre 4 et 30 nm.

10 Selon le procédé décrit dans EP-A 0 208 580, la dispersion ainsi obtenue est ensuite soumise à un traitement thermique à une température comprise entre 80°C et 300°C, de préférence entre 90°C et 110°C, et encore plus préférentiellement, à la température de reflux du mélange réactionnel.

15 Les conditions du traitement thermique ne sont pas critiques : il peut être effectué sous pression atmosphérique ou sous pression telle que par exemple la pression de vapeur d'eau saturante correspondant à la température du traitement thermique. On conduit le traitement soit sous atmosphère d'air ou sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

20 La durée de ce traitement peut varier dans de larges limites entre 2 et 48 heures, de préférence entre 2 heures et 24 heures.

En fin d'opération, on récupère un précipité solide qui est séparé par les techniques classiques de séparation : filtration, décantation, essorage et centrifugation.

25 Il est possible de soumettre le produit obtenu à une opération de séchage qui peut être conduite à une température comprise entre 15°C et 120°C, de préférence à température ambiante et qui peut être effectuée à l'air ou sous pression réduite, par exemple, entre 133,322 Pa et 13332,2 Pa.

30

Synthèse de l'oxyde cérique stabilisée selon l'invention

35 D'une manière préférentielle, on met en oeuvre dans le procédé de l'invention, l'hydroxynitrate de cérium IV de formule (I) obtenu directement après la séparation ci-dessus, sans le sécher.

Conformément au procédé de l'invention, on soumet ledit produit préparé

par hydrolyse d'un sel nitrate de cérium IV à un traitement d'autoclavage particulier, avant d'effectuer l'opération de calcination.

5 A cet effet, on met en oeuvre l'hydroxyde cérique sous forme de suspension dans une solution aqueuse contenant une base décomposable et un sel de silicium, cette solution constituant ainsi le milieu liquide d'autoclavage.

10 On notera que la manière d'obtenir la suspension à autoclaver, et en particulier la manière d'introduire les divers réactifs destinés à la constituer (hydroxyde cérique, base décomposable, composé du silicium, eau), est tout à fait indifférente.

15 On entend par base décomposable, un composé présentant un pK_b inférieur à 7 et susceptible de se décomposer dans les conditions de calcination de l'invention.

20 A titre illustratif de ces dernières, on peut citer l'ammoniaque, l'urée, l'acétate d'ammonium, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, ou une amine primaire, secondaire, tertiaire, comme, par exemple, la méthylamine, l'éthylamine, la propylamine, la n-butylamine, la sec-butylamine, la n-pentylamine, l'amino-2 pentane, l'amino-2 méthyl-2 butane, l'amino-1 méthyl-3 butane, le diamino-1,2 éthane, le diamino-1,2 propane, le diamino-1,3 propane, le diamino-1,4 butane, le diamino-1,5 pentane, le diamino-1,6 hexane, la diméthylamine, la diéthylamine, la triméthylamine, la triéthylamine ou une amine
25 quaternaire comme, par exemple, un hydroxyde de tétraalkylammonium ayant de préférence des radicaux alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone et l'on fait appel plus particulièrement à l'hydroxyde de tétraméthylammonium ou l'hydroxyde de tétraéthylammonium.

On peut également mettre en oeuvre un mélange de bases.

30 On fait appel, de préférence, à une solution d'ammoniaque, d'hydroxyde de tétraalkylammonium ou leurs mélanges.

La concentration de la base dans le milieu liquide d'autoclavage n'est pas un facteur critique selon l'invention. Elle peut varier dans de larges limites, par exemple, entre 0,1 N et 11 N, mais il est
35 préférable de faire appel à une solution dont la concentration varie entre 1 et 10 N.

Dans le milieu liquide, la concentration de l'hydroxyde cérique,

exprimée en CeO_2 , varie de préférence entre 0,1 et 3,0 moles/litre et, encore plus préférentiellement, entre 0,2 et 1,0 mole/litre.

Concernant les composés du silicium à introduire dans le milieu de réaction, on peut utiliser soit des sels de silicium décomposables en oxyde par chauffage, soit directement de l'oxyde de silicium submicronique, comme par exemple celui présent dans les sols de silice type LUDOX®.

A titre de sels précurseurs d'oxyde de silicium, on peut faire appel à des siliconates, ou bien encore à des silicates d'ammonium quaternaire. Parmi les siliconates, on peut plus particulièrement citer les alkylsiliconates d'alcalins, comme par exemple le méthylsiliconate de potassium, produit commercialisé notamment par la Société RHONE-POULENC sous le nom de marque RHODORSIL®.

L'ion ammonium quaternaire des silicates qui peuvent être mis en oeuvre selon l'invention présente des radicaux hydrocarbonés ayant de préférence 1 à 3 atomes de carbones.

On met ainsi de préférence en oeuvre au moins un silicate choisi parmi : le silicate de tétraméthylammonium, le silicate de tétraéthylammonium, le silicate de tétrapropylammonium, le silicate de tétrahydroxyéthylammonium (ou silicate de tétraéthanolammonium). Le silicate de tétraméthylammonium est notamment décrit dans Y.U.I. Smolin "Structure of water soluble silicates with complex cations" dans "Soluble Silicates" Edition 1982. Le silicate de tétraéthanolammonium est notamment décrit dans Helmut H. Weldes, K. Robert Lange "Properties of soluble silicates" dans "Industrial and Engineering Chemistry" vol. 61, N4, Avril 1969, et dans le brevet US 3 239 521. Les références citées ci-dessus décrivent également d'autres silicates d'ammonium quaternaires solubles dans l'eau qui peuvent être utilisés selon l'invention.

La quantité de composé(s) du silicium mise en oeuvre est telle que l'on ait les pourcentages pondéraux désirés dans la composition finale.

Comme cela découle de ce qui a été indiqué précédemment dans la description, les quantités de composés du silicium à mettre en oeuvre restent généralement faibles, de manière à obtenir un oxyde cérique calciné et stabilisé présentant une teneur en silicium n'excédant

avantageusement pas 2 % en poids, et encore plus préférentiellement 1 % en poids.

La deuxième étape du procédé selon l'invention consiste en une étape d'autoclavage.

L'opération d'autoclavage est effectuée à une température située entre la température de reflux et la température critique du mélange réactionnel. On choisit de préférence une température comprise entre 100°C et 350°C, et encore plus préférentiellement, entre 150°C et 350°C.

La montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique. On atteint la température réactionnelle en chauffant par exemple entre 30 minutes et 4 heures.

On peut conduire le procédé de l'invention en introduisant l'hydroxyde cérique en suspension dans le milieu liquide dans une enceinte close, la pression ne résulte donc que du chauffage du mélange réactionnel.

Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieu aqueux, on peut préciser, à titre illustratif, que la pression varie entre 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa) de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa).

Il est également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

La durée de l'opération d'autoclavage n'est pas critique. Elle peut varier entre 30 minutes et 6 heures.

A la fin de celle-ci, on laisse refroidir à l'inertie du système et l'on ramène le système à la pression atmosphérique.

On sépare le produit en suspension dans le milieu liquide selon les techniques classiques de séparation solide-liquide telles que décantation, essorage, filtration et/ou centrifugation.

Le produit recueilli peut être éventuellement soumis à un lavage, de préférence à l'eau, et/ou un séchage dans les conditions telles que précédemment décrites.

L'invention a également pour objet l'hydroxyde cérique ainsi recueilli, avant calcination.

Selon une dernière étape du procédé de l'invention, on calcine le produit obtenu à une température comprise entre 300°C et 1000°C.

Cette température est déterminée en fonction de la surface spécifique souhaitée pour l'application catalytique subséquente, en tenant compte du fait que la surface spécifique est d'autant plus faible que la température de calcination est plus élevée.

5 La durée de la calcination peut varier dans de larges limites entre 30 minutes et 10 heures et, de préférence, entre 2 et 6 heures.

10 Selon une variante du procédé de l'invention, l'hydroxyde cérique en suspension dans un milieu liquide est soumis à un premier traitement thermique en enceinte close jusqu'à une température et une pression inférieure respectivement à la température critique et à la pression critique du milieu liquide, en d'autres termes à un premier autoclavage. Avantageusement le milieu liquide est de l'eau.

15 La suspension autoclavée obtenue est ensuite soumise à un second autoclavage tel que décrit ci-dessus, c'est à dire avec un milieu liquide contenant une base décomposable et un composé du silicium.

20 La suspension après le premier autoclavage peut être concentrée ou diluée, ou l'hydroxyde cérique ainsi autoclavé peut être séparé et récupéré par exemple par filtration avant d'être redispersé dans le second milieu d'autoclavage. Le précipité ainsi récupéré peut être lavé, séché avant sa redispersion.

25 Les conditions de ce premier autoclavage sont semblables à celles décrites pour l'autoclavage en milieu basique. Toutefois, la concentration en hydroxyde cérique, exprimée en CeO_2 , peut être plus élevée et par exemple comprise entre 0,1 et 4 moles/l.

30 L'oxyde cérique selon l'invention présente une grande surface spécifique après calcination à la fois à basse et à haute température si bien qu'il convient tout-à-fait bien dans le domaine de la catalyse, comme catalyseur ou comme support catalytique, notamment dans les wash-coats à matrice alumine.

Il est particulièrement bien adapté pour être employé comme support catalytique dans les réactions de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

35 L'exemple qui suit illustre le nouvel oxyde cérique stabilisé de l'invention, et son procédé d'obtention. Il est donné à titre

illustratif, sans caractère limitatif.

Exemple :

5

1. Synthèse de l'hydroxyde cérique

10

Dans un ballon tricol de 6 litres muni d'un thermomètre, d'un dispositif d'agitation, d'un système d'introduction de réactif (pompe doseuse), on introduit à température ambiante :

15

- 1000 cm³ d'une solution de nitrate cérique contenant 1,24 moles/litre de cérium IV et ayant une acidité libre de 0,332 N.

20

- 2555 cm³ d'une solution d'ammoniaque 0,3726 N.

L'addition de la solution d'ammoniaque, à température ambiante, dans la solution de nitrate cérique est réalisée à raison de 1664 cm³/heure.

25

On obtient une dispersion colloïdale aqueuse d'un composé de cérium IV à une concentration exprimée en CeO₂ égale à 60 g/l et à un taux de neutralisation $r = 0,5$.

30

Dans une deuxième étape, on soumet la dispersion obtenue à un traitement thermique, dans un réacteur double enveloppe équipé d'un réfrigérant et d'un système d'agitation, à 100°C pendant 4 heures.

Après filtration du précipité, on recueille 287 g de produit jaune.

L'analyse chimique du produit obtenu montre la composition chimique suivante :

35

- perte au feu = 20 %

- CeO₂ = 80 %

- rapport molaire $\text{NO}_3^-/\text{Ce}^{\text{IV}}$ = 0,49

- rapport molaire $\text{NH}_4^+/\text{Ce}^{\text{IV}}$ = 0,025

5 2. Autoclavage de l'hydroxyde cérique

On ajoute aux 287 g du produit préparé précédemment, une quantité d'eau telle que l'on obtienne une suspension aqueuse de 650 ml.

10 A cette suspension, sont ensuite introduits 500 ml d'une solution aqueuse qui a été obtenue en mélangeant :

(i) 100 ml d'une solution d'ammoniaque 11,4 N,

15 (ii) du méthylsiliconate de potassium en une quantité nécessaire pour obtenir la quantité désirée en SiO_2 dans le produit calciné

(iii) le complément nécessaire en eau.

20 Après mélange, la suspension résultante est introduite dans un autoclave de 2 litres.

L'ensemble est alors porté à 200°C , soit environ 16 bar ($16 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), pendant 1 heure, au moyen de chauffage approprié.

A la fin de ce traitement, on filtre le précipité sur Büchner.

25 On soumet ensuite trois fractions de produit récupéré à une opération de calcination, respectivement dans les conditions suivantes : 3 heures à 350°C , 6 heures à 800°C ou 6 heures à 1000°C .

30 On détermine ensuite selon les méthodes définies dans la description, la surface spécifique de l'oxyde cérique obtenu (S.S.), pour chacune de ces températures.

On détermine également la taille des cristallites perpendiculaires aux directions 111 par diffraction aux rayons X (dRX_{111}).

35 On a consigné dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus pour cinq séries d'essais (essais 1 à 5) dans lesquels on a fait simplement varier la teneur en silicium dans le produit final, et ceci en jouant sur la quantité de méthylsiliconate de potassium initialement introduite dans la suspension à autoclaver.

ESSAI	SiO ₂ /CeO ₂ (% en poids)	S.S350°C (m ² /g)	S.S800°C (m ² /g)	S.S1000°C (m ² /g)	dRX ₁₁₁ (Å) à 800°C	dRX ₁₁₁ (Å) à 1000°C
1	0,32	275	40	22	200	350
2	0,54	195	63	40	130	200
3	0,94	140	76	52	110	170
4	1,56	120	85	32	100	240
5	1,99	115	85	34	100	250

On constate que l'oxyde cérique stabilisé par du silicium conforme l'invention, présente une surface spécifique très élevée, mesurée après calcination à 800°C, et que cette surface reste encore élevée même après une calcination à 1000°C.

Par comparaison, les produits obtenus selon l'enseignement du document EP-A-207857, pourtant stabilisés avec des teneurs plus élevées en silicium, présentent d'une part une surface spécifique à 800°C inférieure ou égale à 36 m²/g et, d'autre part, une chute très importante de celle-ci après calcination à 1000°C, la surface spécifique tombant alors à moins de 10 m²/g.

3- Comportement de l'oxyde cérique dans une matrice alumine

Le test ci-dessous vise à évaluer les oxydes cériques dopés selon l'invention dans une matrice alumine, et plus particulièrement à montrer la très faible croissance de la taille des cristallites au sein de cette dernière aux hautes températures.

On prépare 3 litres d'un slurry aqueux, à 30 % d'extrait sec, de composition pondérale suivante (par rapport à l'extrait sec) :

- 80 % d'un mélange d'alumine constitué, en poids, de 25 % d'un gel d'alumine (VERSAL 250, produit commercial de la société KAISER) et de

75 % du même gel d'alumine mais calciné (6 heures à 700°C)

- 20 % d'oxyde cérique dopé en silicium tel que préparé à l'essai 2
ci-avant, et calciné à 350°C ($\text{SiO}_2/\text{CeO}_2 = 0,54 \%$)

5

On rajoute à ce slurry 1 % en poids d'acide nitrique de manière à
peptiser l'alumine.

On agite vigoureusement le mélange, puis on procède à un broyage humide
(broyeur NECHST) pour ramener la taille moyenne des particules à environ
5 μm .

10

Après broyage, on sèche puis on calcine sous air le produit. Afin
d'évaluer au mieux la stabilité thermique du CeO_2 dans l'alumine, la
température et la durée de calcination sont fixées, selon le présent
test, à 1000°C pendant 6 heures.

15

Après calcination, on mesure alors la taille des cristallites de l'oxyde
de cérium dans le mélange, et ceci par analyse du spectre de diffraction
X (formule DEBYE-SCHERER).

20

Les résultats indiquent que cette taille est inférieure à 200 Å.

25

30

35

REVENDICATIONS

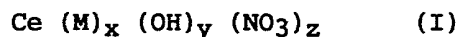
- 5 1- Composition à base d'oxyde cérique contenant du silicium comme agent de stabilisation, caractérisée par le fait qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $40 \text{ m}^2/\text{g}$, mesurée après calcination à 800°C pendant 6 heures.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$, et de préférence d'au moins $60 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 15 3- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est d'au moins $70 \text{ m}^2/\text{g}$, et de préférence d'au moins $80 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 20 4- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle est constituée de cristallites dont la taille est comprise entre 100 et 200 Å.
- 25 5- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $20 \text{ m}^2/\text{g}$, mesurée après calcination à 1000°C pendant 6 heures.
- 30 6- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que ladite surface spécifique, mesurée après calcination à 1000°C pendant 6 heures, est d'au moins $30 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence d'au moins $40 \text{ m}^2/\text{g}$, et encore plus préférentiellement d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 35 7- Composition selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisée en ce qu'elle est constituée de cristallites dont la taille est comprise entre 130 et 450 Å.
- 8- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de silicium, exprimé sous forme SiO_2 , inférieure à 2 % du poids d'oxyde cérique.
- 9- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que ladite

quantité de silicium est inférieure à 1 % du poids de l'oxyde cérique.

10- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que ladite quantité de silicium est comprise entre environ 0,1 % et 1 % du poids de l'oxyde cérique.

11- Procédé de préparation d'une composition telle que décrite dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on met en suspension dans une solution aqueuse contenant une base décomposable et un composé du silicium, un hydroxyde cérique répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- M représente un métal alcalin ou un radical ammonium quaternaire,

- x est compris entre 0,01 et 0,2,

- y est tel que $y = 4 - z + x$,

- z est compris entre 0,4 et 0,7

b) on chauffe ladite suspension dans une enceinte close jusqu'à une température et une pression inférieures respectivement à la température critique et à la pression critique dudit milieu,

c) on refroidit le milieu réactionnel et on le ramène à la pression atmosphérique,

d) on sépare l'hydroxyde cérique ainsi traité,

e) puis on le calcine.

12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit hydroxyde cérique de formule (I) est obtenu selon un procédé qui consiste à préparer une dispersion colloïdale d'un composé de cérium IV en faisant réagir une solution aqueuse d'un sel de cérium IV et une base de telle sorte que l'on obtienne un taux de neutralisation inférieur ou égal à 3,0 ; à soumettre ladite dispersion à un traitement thermique ; puis à séparer le précipité formé.

13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que l'on prépare la dispersion colloïdale d'un composé de cérium IV en faisant réagir une solution aqueuse d'un sel de cérium IV et une base de telle sorte que l'on obtienne un taux de neutralisation supérieur ou égal à 0,01 et inférieur ou égal à 3,0.

14- Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé par le fait que la solution de sel de cérium IV est une solution aqueuse de nitrate cérique ou une solution aqueuse de nitrate céri-ammoniacal.

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la solution aqueuse de sel de cérium IV est une solution provenant de l'oxydation électrochimique d'une solution de nitrate céreux.

16- Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé par le fait que la concentration de la solution de sel de cérium exprimée en cérium IV est comprise entre 0,1 et 2 moles par litre.

17- Procédé selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé par le fait que la base est une solution aqueuse d'ammoniaque.

18- Procédé selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé par le fait que la normalité de la solution basique est comprise entre 0,1 N et 5 N.

19- Procédé selon une des revendications 12 à 18, caractérisé par le fait que l'on traite thermiquement la dispersion colloïdale du composé

de cérium IV à une température comprise entre 80°C et 300°C.

20- Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que la température du traitement thermique est comprise entre 90°C et 110°C.

5

21- Procédé selon l'une des revendications 11 à 20, caractérisé en ce que préalablement à la mise en suspension d'hydroxyde cérique, ce dernier est mis en suspension dans l'eau, ladite suspension aqueuse étant chauffée dans une enceinte close jusqu'à une température et une pression inférieures respectivement à la température critique et à la pression critique du milieu.

10

22- Procédé selon l'une des revendications 11 à 21, caractérisé par le fait que la base décomposable est l'ammoniaque, l'urée, l'hydrogénocarbonate d'ammonium, le carbonate d'ammonium, une amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire ou leurs mélanges.

15

23- Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que la base décomposable est l'ammoniaque, un hydroxyde de tétraalkylammonium ou leurs mélanges.

20

24- Procédé selon l'une des revendications 11 à 23, caractérisé par le fait que la concentration de base décomposable varie entre 1 et 10 N.

25

25- Procédé selon l'une des revendications 11 à 24, caractérisé par le fait que le composé du silicium est choisi, seul ou en mélange, parmi les sols de silice, les siliconates, et les silicates d'ammonium quaternaire.

30

26- Procédé selon l'une des revendications 11 à 25, caractérisé en ce que la concentration de l'hydroxyde cérique dans la suspension à autoclaver, varie entre 0,1 et 3 mole/litre, exprimée en CeO₂.

35

27- Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que ladite concentration est comprise entre 0,2 et 1,0 mole/litre.

28- Procédé selon l'une des revendications 11 à 27 caractérisé par le

fait que la température d'autoclavage varie entre 100 et 350°C.

29- Procédé selon la revendication 28, caractérisé par le fait que ladite température est comprise entre 150 et 350°C.

5

30- Procédé selon l'une des revendications 11 à 29, caractérisé par le fait que la pression d'autoclavage varie entre 1 bar (10^5 Pa) et 165 bar ($165 \cdot 10^5$ Pa).

10

31- Procédé selon la revendication 30, caractérisé par le fait que ladite pression est comprise entre 5 bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 bar ($165 \cdot 10^5$ Pa).

15

32- Procédé selon l'une des revendications 11 à 31, caractérisé par le fait que la température de calcination est comprise entre 300 et 1000°C.

20

33- Composition à base d'hydroxyde cérique, précurseur de la composition à base d'oxyde cérique définie à l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle est obtenue selon un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 11 à 31, mais sans la mise en oeuvre de l'étape (e) de calcination.

25

34- Mélange à base d'alumine et d'oxyde cérique et/ou d'hydroxyde cérique, caractérisé en ce que ledit oxyde cérique est une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 10, et ledit hydroxyde cérique une composition telle que définie à la revendication 33.

30

35- Mélange selon la revendication 34, caractérisé en ce que, après calcination à 1000°C pendant 6 heures, la taille des cristallites d'oxyde cérique contenues dans celui-ci est inférieure à 200 Å.

35

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

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

N° d'enregistrement
national

FR 9115210
FA 465352

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,X	EP-A-0 207 857 (RHONE POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) * revendications 1-4; tableau VI *	1,2,8
Y	---	4,7, 11-35
Y	EP-A-0 388 567 (RHONE POULENC CHIMIE) * page 9, ligne 18; revendications * ---	4,7, 11-35
A	EP-A-0 184 506 (RHONE POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) * revendications 1-6 * -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C01F B01J
Date d'achèvement de la recherche 27 AOUT 1992		Examineur REEDIJK A. M. E.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		