

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
23 octobre 2008 (23.10.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/125533 A2

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 23/52 (2006.01) **C01B 3/16** (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01) **C01B 3/58** (2006.01)
B01J 23/68 (2006.01) **A24D 3/16** (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) **B01J 37/06** (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)

(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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, LY, MA, MD, ME, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2008/054152

(22) Date de dépôt international : 7 avril 2008 (07.04.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0702692 13 avril 2007 (13.04.2007) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **RHO-
DIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie-Coq,
F-93300 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **FA-
JARDIE, Franck** [FR/FR]; 3 rue Gustave Flaubert,
F-92500 Rueil-Malmaison (FR). **VERDIER, Stephan**
[FR/FR]; 42 rue Antoine Lumière, F-69008 Lyon (FR).
YOKOTA, Kazuhiko [JP/JP]; 2-2-9 #1003 Ikuta-cho,
Chuo-ku, Chuo-ku, Kobe 651-0092 (JP).

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING GOLD, CERIUM OXIDE, AND SILICON, TUNGSTEN, VANADIUM, MOLYBDENUM OR NIOBIUM OXIDE, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF AS A CATALYST

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'OR, D'OXYDE DE CERIUM ET D'OXYDE DE SILICIUM, DE TUNGSTENE, DE VANADIUM, DE MOLYBDENE OU DE NIOBIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR

(57) Abstract: The composition of the invention includes gold on a carrier and is characterised in that it has a halogen content, as expressed by the molar ratio halogen gold, of 0.04 at most, in that the gold is in the form of particles having a size not exceeding 10 nm, and in that the carrier contains cerium oxide and at least one oxide of another element selected from silicon, tungsten, vanadium, molybdenum and niobium. The composition can be used as a catalyst for an air purification treatment, the air containing at least one compound of the carbon monoxide type or of the type of the volatile or malodorous organic compounds.

(57) Abrégé : La composition de l'invention est à base d'or sur un support et elle est caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce que le support est à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément Mi choisi parmi le silicium, le tungstène, le vanadium, le molybdène et le niobium. Cette composition peut être utilisée comme catalyseur dans un traitement de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone ou du type des composés organiques volatils ou malodorants.

WO 2008/125533 A2

COMPOSITION A BASE D'OR, D'OXYDE DE CERIUM ET D'OXYDE DE
SILICIUM, DE TUNGSTENE, DE VANADIUM, DE MOLYBDENE OU DE
NIOBIUM, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION COMME
CATALYSEUR

5

La présente invention concerne une composition à base d'or, d'oxyde de
cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément choisi parmi le silicium, le
tungstène, le vanadium, le molybdène et le niobium, son procédé de
10 préparation et son utilisation comme catalyseur, notamment pour l'oxydation
du monoxyde de carbone.

Il existe déjà des catalyseurs à base d'or qui sont utilisés notamment
dans des procédés d'oxydation du CO. Par ailleurs, un certain nombre de ces
procédés d'oxydation se déroulent à des températures relativement basses,
15 par exemple inférieures à 250°C, notamment dans des réactions de
conversion du gaz à l'eau (water gas shift). On cherche même à oxyder le CO
à la température ambiante, par exemple dans des procédés de traitement de
l'air, et/ou dans des conditions dures telles que des vitesses volumiques
horaires (vvh) très élevées, c'est le cas par exemple du traitement des fumées
20 de cigarettes.

Les catalyseurs disponibles actuellement et qui sont utilisables d'un point
de vue économique ne présentent pas des performances suffisantes pour
répondre à ce besoin.

L'objet de l'invention est de fournir des catalyseurs efficaces à
25 températures faibles et/ou à vvh élevées.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'or sur un support
et elle est caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en halogène
exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04, en ce que l'or
se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce que le
30 support est à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre
élément M_1 choisi parmi le silicium, le tungstène, le vanadium, le molybdène
et le niobium.

Cette composition est efficace à basse température et aussi tout
particulièrement pour l'oxydation des alcools, des aldéhydes et des cétones.
35 Elle présente aussi l'avantage d'une plus faible tendance à l'hydratation et
donc une durabilité améliorée.

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

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence
5 dans cette description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966).

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
10 le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

Comme indiqué plus haut, la composition de l'invention comprend de l'or et un support à base d'oxydes de cérium et de l'élément M_1 .

Le terme « support » doit être pris dans un sens large pour désigner, dans la composition de l'invention, le ou les constituants qui sont majoritaires
15 dans la composition, l'élément supporté étant présent essentiellement en surface de ces constituants. Pour simplifier, on parlera dans la suite de la description de support et de phase supportée mais on comprendra que l'on ne sortirait pas du cadre de la présente invention dans le cas où un élément décrit comme appartenant à la phase supportée serait présent dans le support, par
20 exemple en y ayant été introduit lors de la préparation même du support.

Il faut noter que la composition de l'invention peut contenir de l'or avec, en outre, au moins un autre élément métallique M_2 choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre. Dans ce cas, ce ou ces autres éléments métalliques peuvent être présents par exemple dans une quantité d'au plus
25 400%, plus particulièrement d'au plus 120% et notamment comprise entre 5% et 50% par rapport à l'or, cette quantité étant exprimée en % molaire élément(s) métallique(s) M_2 /or. Les compositions de ce type, dans le cas d'une utilisation à forte vvh, peuvent atteindre encore plus rapidement leur efficacité maximale.

Les teneurs en or, ou en or et élément M_2 précité, de la composition ne sont pas critiques, elles correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, cette teneur est d'au plus 5%, notamment d'au plus 1%. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 0,5% et même d'au plus 0,25%. Des teneurs
35 supérieures à 5% n'ont généralement pas d'intérêt d'un point de vue économique. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique d'or, éventuellement avec l'élément M_2 , par rapport à l'ensemble des oxydes qui constitue le support.

La composition de l'invention présente des caractéristiques spécifiques qui vont être décrites plus particulièrement ci-dessous.

La première est sa teneur en halogène. L'halogène peut être plus particulièrement le brome ou le chlore. Cette teneur, qui est exprimée par le rapport molaire halogène/or, est d'au plus 0,04. Plus particulièrement, elle est
5 d'au plus 0,025 et de préférence d'au plus 0,01.

Le dosage de l'halogène peut être réalisé en mettant en œuvre la méthode suivante. La quantité de catalyseur nécessaire à l'analyse est vaporisée dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique (mélange H_2/O_2 à
10 environ 2000°C). La vapeur résultante est piégée dans une solution aqueuse contenant de l'eau oxygénée. Dans le cas où un résidu solide est obtenu à l'issue du traitement sous chalumeau oxhydrique celui-ci est mis en suspension dans la solution où ont été recueillis les gaz de combustion (eau + H_2O_2) puis on filtre. Le filtrat recueilli est ensuite analysé par chromatographie
15 ionique et la teneur en halogène calculée en intégrant le facteur de dilution adéquat. On calcule enfin la teneur en halogène du catalyseur en tenant compte de la masse de catalyseur utilisée pour l'analyse.

L'autre caractéristique est la taille des particules d'or présentes dans la composition. Cette taille est d'au plus 10 nm, de préférence d'au plus 3 nm.

Ici, et pour l'ensemble de la présente description, cette taille est déterminée à partir de l'analyse des spectres RX de la composition, en utilisant la largeur (l) à mi hauteur du pic de diffraction de l'or. La taille des particules est proportionnelle à l'inverse (1/l) de la valeur de cette largeur l. On notera que l'analyse RX ne permet ni de détecter une phase correspondant à l'or pour
20 des particules dont la taille est inférieure à 3nm ni de détecter l'or pour des teneurs en or inférieures à 0,25%. Dans ces deux cas, on peut utiliser l'analyse MET.

Une autre caractéristique spécifique des compositions de l'invention est la nature de leur support.

Ce support est à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 choisi parmi le silicium, le tungstène, le vanadium, le molybdène et le niobium. Il est tout à fait possible d'avoir une combinaison dans le support de l'oxyde de cérium avec des oxydes de plusieurs éléments M_1 . Le silicium constitue l'élément M_1 préféré.
30

Les supports de ce type sont connus. Ils peuvent être obtenus notamment à partir d'un oxyde de cérium, préalablement préparé, par imprégnation de cet oxyde avec un composé précurseur de l'oxyde de M_1 , par exemple un sel.
35

Comme composé précurseur du silicium on peut mentionner plus particulièrement les silicates alcalins et notamment le silicate de sodium. Le silicium peut aussi être apporté par un composé du type sol de silice comme par exemple le Morrisol ou le Ludox commercialisés respectivement par les sociétés Morrisons Gas Related Products Limited et Grace Davison ou encore par un composé organométallique comme l'ortho-tétraéthylsilicate de sodium (TEOS), le méthylsiliconate de potassium ou analogue.

Comme composés précurseurs du tungstène, on peut mentionner le métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ et le métatungstate de sodium Na_2WO_4 , l'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Comme composés précurseurs du niobium et du vanadium, on peut citer le trihydrate d'oxalate de niobium ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{oxalate})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, le chlorure de vanadium VCl_5 , le vanadyle acétylacétonate $\text{VO}(\text{acac})_2$ ou l'oxysulfate de vanadium pentahydraté $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Les techniques d'imprégnation sont bien connues. On peut utiliser plus particulièrement l'imprégnation "à sec". Dans ce cas, le volume total de solution utilisée pour l'imprégnation est approximativement égal au volume poreux total présenté par le support que l'on cherche à imprégner. La détermination du volume poreux peut être faite selon la méthode connue au porosimètre à mercure ou bien par mesure sur un échantillon de la quantité d'eau qu'il absorbe. Il est également possible d'imprégner le support par trempage de celui dans la solution du précurseur d'oxyde de l'élément M_1 et d'éliminer l'excès de solution par égouttage.

Il est aussi possible d'introduire l'élément M_1 , sous la forme de son précurseur d'oxyde, au cours de la préparation même de l'oxyde cérique. Cette préparation peut ainsi se faire par un procédé de coprécipitation des différents éléments puis calcination du précipité obtenu. Un autre procédé envisageable est d'introduire au moins un précurseur d'oxyde de l'élément M_1 dans une dispersion colloïdale aqueuse d'un composé de cérium puis on déstabilise ladite dispersion par addition d'une base, on sépare le précipité obtenu et on le soumet à un traitement thermique.

Il est possible à l'issue de l'imprégnation ou de la précipitation de procéder à une étape de lavage notamment avec une solution basique de manière à éliminer les contre-ions provenant des composés précurseurs des éléments M_1 .

On pourra se référer notamment à EP-A-207857 qui décrit des supports à base d'oxyde de cérium et de silicium.

On utilise des supports ayant une surface spécifique adaptée, par exemple des supports pouvant présenter après calcination à 500°C 4 heures une surface d'au moins 40 m²/g.

La quantité en élément M₁ dans le support est d'au plus 50%, plus particulièrement d'au plus 20% et encore plus particulièrement d'au plus 10% en masse d'élément M₁ par rapport à la masse de l'ensemble du support.

Le procédé de préparation de la composition de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé peut être mis en œuvre selon un premier mode de réalisation qui comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M₁ et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant un composé à base de l'élément M₂, en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
- on sépare le solide du milieu réactionnel;
- on lave le solide avec une solution basique.

Dans ce premier mode, la première étape du procédé consiste à mettre en contact un composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M₁ avec un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant d'un composé à base d'argent, de platine, de palladium ou de cuivre. Cette mise en contact se fait en formant une suspension qui est généralement une suspension aqueuse.

Cette suspension de départ peut être obtenue à partir d'une dispersion préliminaire d'un support à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M₁ du type décrit plus haut, préparée en dispersant ce support dans une phase liquide, par exemple de l'eau, et par mélange avec une solution ou une dispersion du composé d'or. Comme composé de ce type, on peut utiliser les composés chlorés ou bromés de l'or, par exemple l'acide chloraurique H₃AuCl₄ ou ses sels comme NaAuCl₄ qui sont les composés les plus courants.

Dans le cas de la préparation d'une composition comprenant aussi de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, on peut choisir comme composé de ces éléments les sels d'acides inorganiques comme les nitrates, les sulfates ou les chlorures.

On peut aussi utiliser les sels d'acides organiques et notamment les sels d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ou les sels d'acides hydroxycarboxyliques. A titre d'exemples, on peut citer les formiates, acétates,

propionates, oxalates ou les citrates. On peut citer enfin en particulier pour le platine l'hydroxyde de platine (II) tétramine.

Pour la suite de la description du procédé on ne mentionnera que le composé à base de l'halogénure d'or mais on devra comprendre que la description s'applique de même aussi au cas où l'on mettrait en œuvre un
5 composé de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre tel que décrit ci-dessus.

La suspension de départ peut être obtenue par exemple en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or.

10 Selon une caractéristique spécifique du procédé, le pH de la suspension ainsi formée est amené à une valeur d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 8,5 et encore plus particulièrement d'au moins 9.

De préférence, on maintient le pH à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension, lors de la mise en contact du composé à base
15 d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 et du composé à base d'halogénure d'or par introduction concomitante d'un composé basique. Par exemple lorsque l'on procède en introduisant dans la dispersion du support la solution ou dispersion du composé d'or, on ajoute en même temps un composé basique. Le débit de composé basique peut être
20 ajusté de manière à maintenir le pH du milieu à une valeur constante, c'est à dire une valeur variant de plus ou moins 0,3 unité de pH par rapport à la valeur fixée.

Comme composé basique, on peut utiliser notamment les produits du type hydroxyde ou carbonate. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou
25 d'alcalino-terreux et l'ammoniaque. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. On peut aussi mentionner l'urée. Le composé basique est généralement utilisé sous forme d'une solution.

Selon une variante du procédé, il est possible de mettre en œuvre une dispersion du support et une solution ou dispersion du composé d'or qui ont
30 été toutes les deux préalablement amenées à un pH d'au moins 8 de sorte qu'il n'est pas nécessaire, lors de leur mise en contact, de rajouter un composé basique.

La mise en contact du composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 et du composé à base d'halogénure d'or se
35 fait généralement à température ambiante mais il est possible de la faire à chaud par exemple à une température d'au moins 60°C.

La suspension formée lors de la première étape du procédé est généralement maintenue sous agitation pendant une durée de quelques minutes.

5 Dans une deuxième étape, on sépare le solide du milieu réactionnel, par tout moyen connu.

Le solide ainsi obtenu est ensuite lavé avec une solution basique. De préférence, cette solution basique présente un pH d'au moins 8, plus particulièrement d'au moins 9. La solution basique peut être à base des mêmes composés basiques que ceux qui ont été mentionnés plus haut.

10 Ce lavage peut être réalisé selon toute méthode convenable, par exemple en utilisant la technique du lavage piston ou par redispersion. Dans ce dernier cas, on redisperse le solide dans la solution basique puis, généralement après un maintien sous agitation, on sépare le solide du milieu liquide.

15 Le lavage avec la solution basique peut être répété plusieurs fois si nécessaire. Il peut être suivi, éventuellement par un lavage à l'eau.

A l'issue du lavage, le solide obtenu est généralement séché. Le séchage peut être fait par toute méthode convenable, par exemple à l'air ou encore par lyophilisation.

20 Il n'est généralement pas nécessaire de procéder à une calcination. Cependant, une telle calcination n'est pas exclue, de préférence à faible température, c'est-à-dire à au plus 250°C pour une durée d'au plus 4 heures par exemple et sous air.

25 Selon une variante de l'invention, on peut faire subir au produit, notamment après le séchage, un traitement de réduction. Ce traitement est conduit de manière telle que la totalité de l'élément or présente un degré d'oxydation inférieure à son degré d'oxydation avant le traitement, ce degré d'oxydation avant traitement étant généralement de 3. Le degré d'oxydation de l'or peut être déterminé par des techniques connues de l'homme du métier par
30 exemple par la méthode de réduction en température programmée (RTP) ou par spectroscopie de photoélectron X (XPS).

Différents types de traitement de réduction peuvent être envisagés.

35 On peut tout d'abord effectuer une réduction chimique en mettant en contact le produit avec un réducteur tel que des ions ferreux, citrates ou stanneux, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'eau oxygénée, les hydrures comme NaBH_4 , l'hydrazine ($\text{NH}_2\text{-NH}_2$), le formaldéhyde en solution aqueuse (H_2CO), les réducteurs phosphorés dont le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium ou le NaH_2PO_2 . Ce traitement peut se

faire en mettant en suspension le produit dans un milieu aqueux contenant le réducteur ou aussi sur le produit dans le milieu réactionnel après le dépôt de l'or. Dans le cas de la mise en œuvre de ce type de réduction, il peut être
5 avantageux de faire ensuite une calcination dans les conditions décrites ci-dessus.

On peut aussi faire une réduction sous rayons ultra-violet; le traitement pouvant se faire, dans ce cas, sur une solution ou suspension du produit ou encore sur une poudre.

10 Dans le cas de ces deux types de traitement de réduction, ces traitements peuvent se faire avant ou après l'étape de lavage décrite plus haut.

Enfin, le traitement de réduction peut se faire par voie gaz en utilisant un gaz réducteur qui peut être choisi parmi l'hydrogène, le monoxyde de carbone ou les hydrocarbures, ce gaz pouvant être utilisé dans une concentration
15 volumique quelconque. On peut utiliser tout particulièrement de l'hydrogène dilué dans de l'argon. Dans le cas d'un traitement de réduction selon ce dernier type, celui-ci se fait après l'étape de lavage précitée.

Dans ce cas, le traitement se fait à une température qui est d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C. La durée de ce traitement peut être
20 comprise entre 0,5 et 6 heures notamment. A l'issue du traitement de réduction on peut éventuellement effectuer une calcination telle que décrite plus haut.

Le procédé de l'invention peut aussi être mis en œuvre selon un second mode de réalisation qui comporte les étapes suivantes :

25 - on dépose de l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre sur un composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 par imprégnation ou par échange ionique;
- on lave le solide issu de l'étape précédente avec une solution basique présentant un pH d'au moins 10.

30 La première étape consiste à déposer l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre, sur le composé à base d'oxyde de cérium et de l'élément M_1 par imprégnation ou par échange ionique.

La méthode par imprégnation a déjà été mentionnée plus haut et on utilise de préférence l'imprégnation à sec.

35 Le composé d'or est ici du même type que celui qui a été décrit plus haut pour le premier mode de réalisation.

Le dépôt par échange ionique est aussi une méthode connue. On peut utiliser là aussi le même type de composé d'or que précédemment.

Dans la seconde étape du procédé, le produit issu de l'étape précédente est ensuite lavé avec une solution basique dont le pH est d'au moins 10, de préférence d'au moins 11. Ce lavage peut se faire de la même manière et avec les mêmes composés basiques que ce qui a été décrit pour le procédé selon le premier mode.

Par ailleurs, on peut mettre en œuvre aussi dans ce second mode de réalisation un traitement de réduction et de séchage de la même manière que ce qui a été décrit plus haut.

Enfin, il faut noter qu'il est aussi possible, dans le cas de la préparation d'une composition à base, outre l'or, d'un autre élément métallique M_2 , de déposer dans un premier temps cet élément métallique sur le support, par exemple par imprégnation, puis, dans un deuxième temps, de procéder au dépôt de l'or en suivant les procédés qui viennent d'être décrits.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues par le procédé décrit ci-dessus se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres, extrudés ou nids d'abeille de dimensions variables.

Ces compositions peuvent être appliquées sur tout matériau porteur utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des matériaux inertes thermiquement comme l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

Ces compositions peuvent être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut par exemple comporter un matériau porteur du type décrit ci-dessus. On peut noter que le dépôt de l'or peut aussi se faire sur un support préalablement mis sous une forme du type donné ci-dessus.

Les compositions de l'invention, telles que décrites ci-dessus ou obtenues par le procédé détaillé plus haut, peuvent être utilisées plus particulièrement, à titre de catalyseurs, dans les procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone.

Elles sont tout particulièrement efficaces pour des procédés de ce type qui sont mis en œuvre à des températures basses, on entend par là des températures d'au plus 250°C. Elles sont même efficaces à température ambiante. Par température ambiante, on entend ici et pour l'ensemble de la description sauf indication contraire, une température d'au plus 50°C, plus

particulièrement dans une gamme de 10°C à 40°C. Enfin, elles peuvent aussi être efficaces dans des conditions de vvh élevées qui, par exemple, peuvent aller au moins jusqu'à 600.000 cm³/g_{cata}/h.

5 Ainsi à titre d'exemple d'utilisation dans des procédés mettant en œuvre une oxydation du monoxyde de carbone, elles peuvent être employées dans le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift) ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) à température inférieure à 100°C notamment, ou encore dans le traitement des gaz de réformage à température inférieure à 150°C, traitement du type PROX (oxydation
10 préférentielle du CO en présence d'hydrogène).

Dans le cas particulier du traitement des fumées de cigarette, la composition catalytique peut se présenter sous forme d'une poudre. Elle peut aussi subir une mise en forme adéquate, par exemple, elle peut être mise sous forme de granulés ou de paillettes. Dans le cas d'une poudre, la
15 granulométrie de la composition peut être comprise entre 1 µm et 200 µm. Dans le cas de granulés, cette taille peut se situer entre 700 µm et 1500 µm, pour les perles, la taille peut être comprise entre 200 µm et 700 µm et entre 100 µm et 1500 µm pour les paillettes.

La composition catalytique peut être incorporée par mélange ou collage
20 avec la fibre qui constitue le filtre de la cigarette (par exemple l'acétate de cellulose) lors de la fabrication du filtre notamment dans le cas de filtres dits « Dual filter » ou « Triple filter ». La composition catalytique peut également être déposée sur la partie interne du papier enveloppant le câble constituant le filtre ("tipping paper") dans le cas d'un filtre de type "Patch filter". La
25 composition catalytique pourra aussi être introduite dans la cavité d'un filtre de type "Cavity filter".

Dans le cas de l'utilisation de la composition catalytique de l'invention dans un filtre pour cigarette, on peut effectuer le traitement de réduction de la composition une fois celle-ci incorporée dans le filtre. Le traitement de
30 réduction se fait alors selon les méthodes qui ont été décrites plus haut.

La quantité de composition catalytique utilisée n'est pas critique. Elle est limitée notamment par les dimensions du filtre et la perte de charge due à la présence de la composition dans le filtre. Elle est généralement d'au plus 350 mg par cigarette, de préférence elle est comprise entre 20 mg et 100 mg par
35 cigarette.

L'invention concerne donc un filtre pour cigarette, qui contient une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par les procédés détaillés plus haut.

On notera ici que le terme « cigarette » doit être pris au sens large pour couvrir tout article destiné à être fumé et à base de tabac enveloppé dans un tube par exemple à base de papier ou de tabac. Ce terme s'applique donc ici aussi aux cigares et cigarillos.

5 Enfin, les compositions de l'invention peuvent aussi être utilisées dans des traitements de purification de l'air dans le cas d'un air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone ou du type des composés organiques volatils ou malodorants dans la famille des composés oxygénés, soufrés, azotés ou des hydrocarbures. Ce traitement doit s'entendre comme
10 étant destiné à réaliser une oxydation partielle ou de préférence totale des composés précités.

Il faut noter ici qu'une des limitations de l'utilisation de catalyseurs pour la purification de l'air réside dans leur hydratation lors de leur stockage entre leur préparation et leur utilisation. Il y a donc intérêt à limiter la reprise en eau des
15 catalyseurs pour en obtenir le maximum de performance et améliorer leur durabilité. Or, les compositions de l'invention ont l'avantage de présenter une faible reprise en eau.

En ce qui concerne les composés oxygénés précités, on peut mentionner les alcools primaires, secondaires ou tertiaires, les aldéhydes, les cétones, les
20 acides carboxyliques, les esters ou les lactones. Parmi les composés soufrés, on peut citer les mercaptans, les sulfures, les disulfures ou l'hydrogène sulfuré. Parmi les composés azotés, on peut citer les amines primaires, secondaires ou tertiaires ou encore l'ammoniac, le monoxyde d'azote ou l'oxyde nitreux. La famille des hydrocarbures désigne aussi bien les hydrocarbures saturés ou
25 insaturés tels que les alcènes, notamment l'éthylène, les alcynes ou les hydrocarbures aromatiques.

Ce traitement se fait par mise en contact de l'air à traiter avec une composition telle que décrite précédemment ou obtenue par le procédé détaillé plus haut. Les compositions de l'invention permettent de réaliser ce
30 traitement à des températures inférieures à 120°C et proches de l'ambiante plus préférentiellement.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1 COMPARATIF

35 Cet exemple concerne une composition à base d'or sur un support en oxyde de cérium uniquement.

40g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ sont dispersés sous agitation dans 250 ml d'eau. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à 9 par ajout d'une solution de Na_2CO_3 1M.

Parallèlement 0,8g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) sont dissous dans
5 250 ml d'eau.

La solution d'or est alors ajoutée en une heure à la suspension d'oxyde de cérium. Le pH de la suspension est maintenu entre pH 8,7 et 9,3 pendant l'ajout de la solution d'or par ajout d'une solution de Na_2CO_3 1M. La suspension résultante est maintenue sous agitation 20 minutes avant d'être
10 filtrée sous vide.

Le gâteau obtenu est redispersé dans une solution de Na_2CO_3 à pH 11 dont le volume est équivalent à celui des eaux mères éliminées lors de la première étape de filtration. La suspension est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. Cette procédure de lavage basique est reproduite 2 fois
15 de plus. Le gâteau obtenu est finalement redispersé dans un volume d'eau équivalent au volume d'eaux mères éliminées lors de la première filtration puis filtré sous vide.

Le gâteau lavé est séché par lyophilisation puis traité 2h à 170°C par un mélange gazeux composé de 10vol% de dihydrogène dilué dans de l'argon.
20

EXEMPLE 2

Cet exemple est un exemple selon l'invention qui concerne une composition à base d'or sur un support à base d'oxydes de cérium et de silicium.

25 100g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface de $170 \text{ m}^2/\text{g}$ sont imprégnés à sec avec une solution de silicate de sodium Rhodia de manière à obtenir un rapport molaire Si/Ce de 0,1. Le solide imprégné est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit puis calciné sous air à 500°C pendant 4h.

30 On dépose ensuite l'or comme dans l'exemple 1 en utilisant au départ 40g de cet oxyde de cérium dopé silicium de surface de $140 \text{ m}^2/\text{g}$.

EXEMPLE 3

Cet exemple est un exemple selon l'invention qui concerne une
35 composition à base d'or, de platine et de palladium sur un support à base d'oxydes de cérium et de silicium.

100g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ sont imprégnés à sec avec une solution de silicate de sodium Rhodia de manière à

obtenir un rapport molaire Si/Ce de 0,04. Le solide imprégné est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit puis calciné sous air à 500°C pendant 4h.

On dépose ensuite sur ce support du platine et du palladium par co-imprégnation à sec des solutions de nitrate de platine et de nitrate de palladium de manière à obtenir une teneur massique par rapport au support de 0,5% en platine et 0,5% en palladium. Le solide imprégné est séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit et calciné sous air à 500°C pendant 4h.

On dépose ensuite l'or comme dans l'exemple 1 en utilisant au départ 40g de cet oxyde de cérium dopé silicium, platine et palladium de surface de 50 m²/g.

EXEMPLE 4

Cet exemple est un exemple selon l'invention qui concerne une composition à base d'or sur un support à base d'oxydes de cérium et de tungstène.

100g d'une poudre d'oxyde de cérium Rhodia de surface de 170 m²/g sont imprégnés à sec avec une solution de métatungstate d'ammonium de manière à obtenir un rapport molaire W/Ce de 0,1. Le solide imprégné est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant une nuit puis calciné sous air à 500°C pendant 4h.

On dépose ensuite l'or comme dans l'exemple 1 en utilisant au départ 40g de cet oxyde de cérium dopé silicium de surface de 70 m²/g.

EXEMPLE 5 COMPARATIF

Le produit est préparé selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1 excepté que le produit n'est pas lavé (ni lavage avec la solution de Na₂CO₃, ni lavage à l'eau) avant d'être séché sous air et ultérieurement traité sous hydrogène.

Les analyses réalisées sur les compositions préparées selon les exemples 1 à 5 donnent les résultats qui figurent au tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Exemple	Taille des particules d'Au (nm)	Teneur en Au (%)	Cl/Au (molaire)
1 comparatif	< 3	0,98	0,008
2	<3	0,90	0,010
3	<3	0,98	0,010
4	<3	0,85	0,011
5 comparatif	6	0,98	0,23

EXEMPLE 6

5 Cet exemple concerne l'utilisation des compositions décrites dans les exemples précédents comme catalyseurs dans un procédé d'oxydation du CO.

Les résultats ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation du CO qui est décrit ci-dessous.

10 Le composé catalytique est testé sous forme de paillettes de 125 à 250 μm qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de composition ou composé catalytique. Le composé catalytique est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

15 Dans ce test, on fait passer sur le composé catalytique un mélange synthétique contenant 1 à 10%vol de CO, 10%vol de CO_2 , 10%vol d' O_2 , 1,8%vol de H_2O dans N_2 . Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant entre 25 et 200 mg de composé catalytique avec un débit de 30 L/h.

20 Lorsque la masse de composé catalytique est inférieure à 200 mg, du carbure de silicium SiC est ajouté de telle sorte que la somme des masses du composé catalytique et du SiC soit égale à 200 mg. SiC est inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation du CO et joue ici le rôle de diluant permettant d'assurer l'homogénéité du lit catalytique.

25 La conversion du CO est tout d'abord mesurée à température ambiante ($T = 18\text{--}23^\circ\text{C}$ pour les exemples qui suivent) et ce n'est que lorsque cette conversion n'est pas totale à cette température que celle-ci est augmentée à l'aide d'un four de la température ambiante à 300°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les gaz en sortie du réacteur sont analysés par spectroscopie infrarouge par intervalle d'environ 10 s. afin de mesurer la conversion du CO en CO_2 .

Lorsque la conversion du CO n'est pas totale à température ambiante, les résultats sont exprimés en température de demi-conversion (T50%), température à laquelle 50% du CO présent dans le flux gazeux est converti en CO₂.

- 5 Dans les exemples qui suivent, les composés catalytiques ont été évalués pour la réaction d'oxydation du CO en CO₂ dans les conditions suivantes :

Conditions A : 3%vol CO – VVH=300 000 cm³/g_{cata}/h

- 10 Mélange gazeux: 3%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

Masse de catalyseur: 100 mg

VVH: 300 000 cc/g_{cata}/h

15

Conditions B : 10%vol CO – VVH=600 000 cm³/g_{cata}/h

Mélange gazeux: 10%volCO, 10%volCO₂, 10%volO₂, 1,8%volH₂O dans N₂

Débit total: 30 L/h

- 20 Masse de catalyseur: 50 mg

VVH: 600 000 cc/g_{cata}/h

On donne dans le tableau 2 ci-dessous, les résultats obtenus avec les catalyseurs des différents exemples pour la conversion du CO.

25

Tableau 2

Exemple	Conversion du CO	
	Conditions A	Conditions B
2	100% à Ta	100% à Ta
3	100% à Ta	100% à Ta
5 comparatif	50% à 75°C	-

Ta = Température ambiante = 18-23°C

- 30 Les compositions selon l'invention sont capables d'oxyder le CO à température ambiante et à VVH élevées.

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne l'utilisation des compositions décrites dans les exemples précédents dans un procédé de traitement de composés organiques volatils.

5 Les résultats pour la purification d'un certain nombre de composés organiques volatils ont été obtenus en mettant en œuvre le test catalytique d'oxydation qui est décrit ci-dessous.

Le composé catalytique est testé sous forme de granulés de 250 à 500µm qui sont obtenues par pastillage, broyage et tamisage de la poudre de
10 composition ou composé catalytique. Le composé catalytique est placé dans le réacteur sur un fritté qui joue le rôle de support physique de la poudre.

Dans ce test, on fait passer sur le catalyseur un mélange synthétique contenant de 100 à 1000 vpm de composé organique volatil dans de l'air ambiant qui peut contenir jusqu'à environ 500 vpm de CO₂ et environ 10000
15 vpm de H₂O. Le mélange gazeux circule en continu dans un réacteur en quartz contenant jusqu'à 200 mg de composé catalytique avec un débit pouvant s'élever jusqu'à 20 L/h.

Lorsque la masse de composé catalytique est inférieure à 200 mg, du carbure de silicium SiC est ajouté de telle sorte que la somme des masses du
20 composé catalytique et du SiC soit égale à 200 mg. SiC est inerte vis-à-vis de la réaction d'oxydation et joue ici le rôle de diluant permettant d'assurer l'homogénéité du lit catalytique.

La conversion du composé organique volatil est mesurée en isotherme à une température comprise entre 20 et 100°C. Les gaz en sortie du réacteur
25 sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de chromatographe µGC Agilent 3000 équipé de 4 modules avec détecteurs de conductivité thermique (TCD) par intervalle d'environ 3 min. afin d'identifier les produits de la réaction et d'en déduire la conversion du composé organique volatil.

30

On donne dans les tableaux qui suivent les résultats obtenus pour différents alcools et pour l'acétone.

Tableau 3

	Méthanol 400 vpm T=35°C VVH=100000 h ⁻¹		Méthanol 400 vpm T=50°C VVH=100000 h ⁻¹		Méthanol 400 vpm T=100°C VVH=100000 h ⁻¹	
Exemple	Conv. MeOH (%)	Sel. CO ₂ (%)	Conv. MeOH (%)	Sel. CO ₂ (%)	Conv. MeOH (%)	Sel. CO ₂ (%)
1 comparatif	30	100	70	100	100	100
2	60	100	90	100	100	100
3	95	100	100	100	100	100
4	40	100	-	-	100	100
5 comparatif	0	-	10	100	60	100

Conv. = conversion

Sel. = sélectivité

5

On constate que le dopage du support oxyde de cérium par un dopant tel que le silicium ou tungstène permet d'augmenter le niveau de conversion du méthanol à 35°C. Pour l'exemple 3, l'oxydation totale du méthanol peut même être obtenue à cette température. Dans chacun des essais, la sélectivité en

CO₂ de 100% mesurée traduit le fait que l'oxydation du méthanol est totale selon l'équation :

10

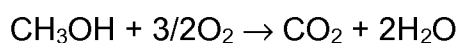


Tableau 4

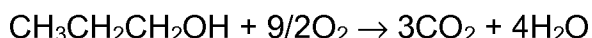
15

	Propan-1-ol 500 vpm T=25°C VVH=70000 h ⁻¹		Propan-1-ol 500 vpm T=100°C VVH=70000 h ⁻¹	
Exemple	Conv. Pr- 1OH (%)	Sel. CO ₂ (%)	Conv. Pr- 1OH (%)	Sel. CO ₂ (%)
1 comparatif	40	15	70	65
2	45	60	100	90
3	45	20	75	70
5 comparatif	0	-	-	-

Conv. = conversion

Sel. = sélectivité

A 100°C, on constate que le dopage du support oxyde de cérium par un dopant tel que silicium permet d'augmenter la conversion du propan-1-ol et la sélectivité en CO₂. A cette température pour l'exemple 2, l'oxydation du propan-1-ol est quasi totale et peut s'écrire selon l'équation :



A 25°C, l'introduction du dopant acide au support oxyde de cérium support de l'or améliore surtout la sélectivité en CO₂ et permet d'orienter la conversion du polluant vers l'oxydation totale en CO₂ et H₂O. L'autre produit de réaction observé est le propanal.

Tableau 5

	Propan-2-ol 450 vpm T=25°C VVH=70000 h ⁻¹		Propan-2-ol 450 vpm T=100°C VVH=70000 h ⁻¹	
Exemple	Conv. Pr-2OH (%)	Sel. CO ₂ (%)	Conv. Pr-2OH (%)	Sel. CO ₂ (%)
1 comparatif	20	0	100	15
2	55	0	95	35
3	80	0	100	40
5 comparatif	0	-	-	-

Conv. = conversion

Sel. = sélectivité

A 100°C, on constate que le dopage du support oxyde de cérium par le dopant silicium permet d'augmenter la sélectivité en CO₂ de 20%. Une proportion plus importante du propan-2-ol converti est donc transformée en CO₂ et H₂O selon l'équation (a) sachant le propan-2-ol est majoritairement partiellement oxydé en acétone selon l'équation (b):

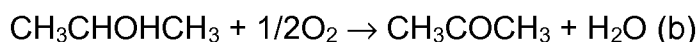


Tableau 6

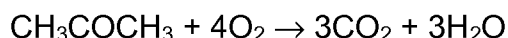
	Acétone 600 vpm T=50°C VVH=100000 h ⁻¹		Acétone 600 vpm T=100°C VVH=100000 h ⁻¹	
Exemple	Conv. Acétone (%)	Sel. CO ₂ (%)	Conv. Acétone (%)	Sel. CO ₂ (%)
1 comparatif	0	-	5	0
2	100	0	100	70
3	-	-	15	5
5 comparatif	0	-	0	-

Conv. = conversion

5

Sel. = sélectivité

A 100°C, on constate que le dopage du support oxyde de cérium par un dopant tel que silicium permet d'augmenter de manière importante la conversion de l'acétone et la sélectivité en CO₂. A cette température pour l'exemple 2, l'oxydation de l'acétone est quasi totale et peut s'écrire selon l'équation :



EXEMPLE 8

15 Cet exemple concerne la capacité des compositions des exemples précédents à se réhydrater.

Pour évaluer cette capacité, on met en œuvre le test de réhydratation qui est décrit ci-dessous.

20 Dans une enceinte, on introduit un mélange eau+chlorure de sodium. On dispose ensuite un support céramique poreux au-dessous du mélange liquide et sur lequel on introduit une masse pesée précisément de composition à tester. Une fois fermée et thermostatée à 20°C, le mélange eau+chlorure de sodium générera une atmosphère chargée à 1,8% H₂O qui conditionnera le catalyseur dans une atmosphère équivalente à 60% d'humidité relative à 25 22°C.

On mesure ensuite la masse de composition en fonction du temps écoulé après la fermeture de l'enceinte et on en déduit par différence avec la masse

initiale de composition introduite dans l'enceinte la masse d'eau reprise par le la composition.

On donne dans le tableau 7 ci-dessous, le pourcentage de reprise en eau des compositions dans le test décrit ci-dessus.

5

Tableau 7

Support de l'exemple	Reprise en H ₂ O t=0,3 jour	Reprise en H ₂ O t=1,0 jour
1 comparatif	5,2%	5,4%
2	1,2%	1,5%
5 comparatif	5,2%	5,4%

On constate que le support de la composition selon l'exemple 2 a la plus faible reprise en eau ce qui permet d'augmenter sa durabilité.

10

REVENDICATIONS

- 5 1- Composition à base d'or sur un support, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en halogène exprimée par le rapport molaire halogène/or est d'au plus 0,04, en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 10 nm et en ce que le support est à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 choisi parmi le silicium, le tungstène, le vanadium, le molybdène et le niobium.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que sa teneur en halogène est d'au plus 0,025, plus particulièrement d'au plus 0,01.
- 15 3- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'or se présente sous forme de particules de taille d'au plus 3 nm.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'halogène est le chlore.
- 20 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre élément métallique M_2 choisi parmi l'argent, le platine, le palladium et le cuivre.
- 25 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en or ou en or et élément M_2 est d'au plus 5%, plus particulièrement d'au plus 1%.
- 30 7- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'autre élément métallique M_2 précité est présent dans une quantité d'au plus 400%, plus particulièrement comprise entre 5% et 50%, par rapport à l'or.
- 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité en élément M_1 dans le support est d'au plus 50% en masse, plus particulièrement d'au plus 20%.
- 35 9- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- on met en contact un composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 et un composé à base d'un halogénure d'or et, le cas échéant un composé à base de l'élément M_2 , en formant une suspension de ces composés, le pH du milieu ainsi formé étant fixé à une valeur d'au moins 8;
 - on sépare le solide du milieu réactionnel;
 - on lave le solide avec une solution basique.
- 10- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH du milieu formé est maintenu à la valeur d'au moins 8 lors de la formation de la suspension du composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 , et du composé à base de l'halogénure d'or et, éventuellement à base de l'élément M_2 , par addition d'un composé basique.
- 11- Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le solide obtenu est lavé avec une solution basique présentant un pH d'au moins 8, de préférence d'au moins 9.
- 12- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :
- on dépose de l'or et, le cas échéant de l'argent, du platine, du palladium ou du cuivre sur un composé à base d'oxyde de cérium et d'au moins un oxyde d'un autre élément M_1 par imprégnation ou par échange ionique;
 - on lave le solide issu de l'étape précédente avec un solution basique présentant un pH d'au moins 10.
- 13- Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que le solide obtenu, avant ou après lavage, subit un traitement de réduction.
- 14- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le traitement de réduction se fait avec un gaz réducteur à une température d'au plus 200°C, de préférence d'au plus 180°C.
- 15- Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce qu'on soumet le solide obtenu après lavage et, éventuellement, après le traitement de réduction, à une calcination à une température d'au plus 250°C.

16- Procédé d'oxydation du monoxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on utilise, à titre de catalyseur, une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 15.

5

17- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre pour le traitement d'une fumée de cigarette, dans la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift), dans le traitement des gaz de réformage (PROX).

10

18- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone ou du type des composés organiques volatils ou malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 15.

15

19- Filtre pour cigarette, caractérisé en ce qu'il contient une composition selon l'une des revendications 1 à 8 ou une composition obtenue par le procédé selon l'une des revendications 9 à 15.