

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 908 761**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 10032**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 G 25/02** (2006.01), **C 01 F 17/00**, **B 01 J 21/06**,
23/10, **B 01 D 53/94**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.11.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.05.08 Bulletin 08/21.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : **RHODIA RECHERCHES ET TECH-
NOLOGIES Société par actions simplifiée** — FR.

⑦2 Inventeur(s) : **LARCHER OLIVIER, VERDIER STE-
PHAN et ROHART EMMANUEL.**

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : **RHODIA SERVICES.**

⑤4 **COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM, D'YTTRIUM, DE LANTHANE ET D'UNE
AUTRE TERRE RARE, A HAUTE REDUCTIBILITE, PROCÉDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN
CATALYSE.**

⑤7 La composition de l'invention est à base d'oxydes de zirconium, de cérium, d'yttrium, de lanthane et d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium, dans une proportion massique en oxyde de zirconium d'au moins 25%, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire; elle présente un taux de réductibilité, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique d'au moins 15 m²/g ainsi qu'une phase cubique. Cette composition peut être utilisée en catalyse, notamment pour le traitement des gaz d'échappement d'automobile.

FR 2 908 761 - A1



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

5

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

10

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

15

20

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

25

30

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

35

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

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, et elle est caractérisée en ce qu'elle

comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium, dans une proportion massique en oxyde de zirconium d'au moins 25%, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, entre 5 2% et 10% en oxyde de lanthane et entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire; en ce qu'elle présente un taux de réductibilité, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique d'au moins 15 m²/g ainsi qu'une phase cubique.

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

Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à 15 la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

En outre, les calcinations à l'issue desquelles sont données les valeurs de surface sont des calcinations sous air. Par ailleurs, les valeurs de surface 20 spécifiques qui sont indiquées pour une température et une durée données correspondent, sauf indication contraire, à des calcinations à un palier de température sur la durée indiquée.

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

Les teneurs sont données en oxydes sauf indication contraire. L'oxyde de cérium est sous forme d'oxyde cérique, les oxydes des autres terres rares sous forme Ln₂O₃, Ln désignant la terre rare, à l'exception du praséodyme exprimé sous la forme Pr₆O₁₁.

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

Les compositions selon l'invention se caractérisent par la nature de leurs 35 constituants. Comme indiqué plus haut, elles sont à base de zirconium et de cérium ainsi que d'au moins trois autres terres rares qui sont l'yttrium, le lanthane et une terre rare supplémentaire autre que le cérium, l'yttrium et le lanthane, ces éléments étant présents sous forme oxyde et dans les proportions massiques qui ont été données plus haut.

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

Les compositions de l'invention se caractérisent aussi par leur surface spécifique qui est d'au moins 15 m²/g après calcination à 1150°C pendant 10 heures. Des valeurs de surface d'au moins 20 m²/g peuvent être obtenues et
10 les compositions de l'invention peuvent même atteindre, dans ces mêmes conditions de calcination, des surfaces allant jusqu'à environ 25 m²/g.

Cette surface peut être d'au moins 30 m²/g après calcination 4 heures à 1000°C. Plus particulièrement, dans ces mêmes conditions de calcination, cette surface peut être d'au moins 40 m²/g, des valeurs jusqu'à environ 50
15 m²/g peuvent même être obtenues.

Cette surface spécifique peut être d'au moins 45 m²/g et plus particulièrement d'au moins 50 m²/g après calcination 4 heures à 900°C.

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

Les compositions de l'invention présentent comme autre caractéristique une réductibilité élevée qui se traduit par un taux de réductibilité d'au moins
25 80%. Ce taux peut être plus particulièrement d'au moins 85% et encore plus particulièrement d'au moins 90%. On précise ici et pour le reste de la description que ce taux de réductibilité est mesuré sur une composition qui a subi une calcination à 900°C sous air pendant 4 heures en palier.

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

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

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

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

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

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

20 Les compositions de l'invention peuvent aussi présenter plus particulièrement les proportions massiques suivantes : oxyde de zirconium au moins 50%, oxyde de cérium : entre 15% et 30% et plus particulièrement entre 15% et 20%, oxyde d'yttrium : entre 10% et 20% et oxyde de lanthane : entre 2% et 5%. Pour ce mode de réalisation avec ces dernières proportions en oxydes, la terre rare supplémentaire peut être encore plus particulièrement le néodyme ou le praséodyme et, dans ce cas particulier, la composition peut présenter après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique d'au moins 35 m²/g.

30 Selon encore un autre mode de réalisation plus particulier, les compositions présentent les mêmes proportions que celles données ci-dessus dans le paragraphe précédent, à l'exception de la teneur en oxyde d'yttrium qui est ici comprise entre 15% et 20%.

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

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

- 35 - (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;
- (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;

- (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type
- 5 éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- (e) on effectue une première calcination du précipité ainsi obtenu sous gaz inerte ou sous vide puis une seconde calcination sous atmosphère oxydante.

La première étape (a) du procédé consiste donc à préparer un mélange en milieu liquide des composés des éléments constitutifs de la composition,

10 c'est à dire du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire.

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

Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être

15 notamment des sels de zirconium, de cérium et de terre rare. Ces composés peuvent être choisis parmi les nitrates, les sulfates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.

A titre d'exemples, on peut ainsi citer le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle. Le nitrate de zirconyle est utilisé le plus

20 généralement. On peut citer aussi notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacaux par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. Il est avantageux d'utiliser des sels de pureté d'au moins 99,5% et plus particulièrement d'au moins 99,9%. Une solution aqueuse de nitrate cérique

25 peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel cérique, par exemple le nitrate cérique, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique

30 d'une solution de nitrate cérique tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première intéressante.

On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium et de sels de zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale qui peut être

ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Il est cependant autant

35 possible de mettre en œuvre une solution initiale de sels de cérium et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se

faire par addition d'un composé basique au mélange précité de manière à limiter cette acidité. Ce composé basique peut être par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque.

5 On notera enfin que lorsque le mélange de départ contient du cérium essentiellement sous forme III, il est préférable de faire intervenir dans le cours du procédé un agent oxydant, par exemple de l'eau oxygénée. Cet agent oxydant peut être utilisé en étant ajouté au milieu réactionnel lors de l'étape (a) ou lors de l'étape (b), notamment à la fin de celle-ci.

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

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

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

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

préférable pour obtenir les compositions de l'invention sous forme d'une phase cubique pure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut mentionner comme tensioactifs du type anionique les éthoxycarboxylates, les acides gras éthoxylés, les sarcosinates, les esters phosphates, les sulfates comme les sulfates d'alcool les sulfates d'éther alcool et les éthoxylates d'alcanolamide sulfatés, les sulfonates comme les sulfosuccinates, les alkyl benzène ou alkyl naphthalène sulfonates.

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

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

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

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

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

Par produit du type éthoxylats d'alcool gras carboxyméthylés on entend les produits constitués d'alcools gras éthoxylés ou propoxylés comportant en bout de chaîne un groupement $\text{CH}_2\text{-COOH}$.

Ces produits peuvent répondre à la formule :



dans laquelle R_1 désigne une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, dont la longueur est généralement d'au plus 22 atomes de carbone, de préférence d'au moins 12 atomes de carbone; R_2 , R_3 , R_4 et R_5 peuvent être identiques et représenter l'hydrogène ou encore R_2 peut représenter un groupe CH_3 et R_3 , R_4 et R_5 représentent l'hydrogène; n est un nombre entier non nul pouvant aller jusqu'à 50 et plus particulièrement compris entre 5 et 15, ces valeurs étant incluses. On notera qu'un tensio-actif peut être constitué d'un mélange de produits de la formule ci-dessus pour lesquels R_1 peut être saturé et insaturé respectivement ou encore des produits comportant à la fois des groupements $-CH_2-CH_2-O-$ et $-C(CH_3)-CH_2-O-$.

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

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

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

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

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

La première calcination est conduite sous gaz inerte ou sous vide. Le gaz inerte peut être l'hélium, l'argon ou l'azote. Le vide est généralement un vide primaire avec une pression partielle en oxygène inférieure à 10^{-1} mbar. La température de calcination est généralement d'au moins 900°C. Une température en deçà de cette valeur risque de ne pas conduire à un produit présentant les caractéristiques données plus haut de réductibilité.

L'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de la réductibilité qui peut atteindre des valeurs de 100% vers les plus hautes températures. La température est en outre fixée à une valeur tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la
5 température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Ainsi, généralement, la température maximale de calcination est d'au plus 1000°C car au-delà la surface spécifique risque d'être insuffisante. La durée de cette première calcination est généralement d'au moins 2 heures de préférence d'au moins 4 heures et notamment d'au moins 6 heures. Une augmentation de
10 cette durée entraîne habituellement une augmentation du taux de réductibilité. Bien entendu, la durée peut être fixée en fonction de la température, une durée de calcination faible nécessitant une température plus élevée.

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

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

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

35 Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un

support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

5 Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrication, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, 10 l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion, l'oxydation 15 catalytique des suies émises par les moteurs à combustion interne comme les moteurs diesel ou essence fonctionnant en régime pauvre. Les systèmes catalytiques et les compositions de l'invention peuvent enfin être utilisés comme pièges à NOx ou pour favoriser la réduction des NOx même en milieu oxydant.

20 Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux, elles jouent ainsi le rôle de support pour ces métaux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans les compositions supports sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être 25 incorporés aux compositions par imprégnation.

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante. De ce fait, l'invention concerne 30 aussi un procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne qui est caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique tel que décrit ci-dessus ou une composition selon l'invention et telle que décrite précédemment.

Des exemples vont maintenant être donnés.

35 La mesure du taux de réductibilité été conduite dans les conditions suivantes.

Taux de réductibilité

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

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

- oxydation : montée en température jusqu'à 500°C avec une rampe de
15 montée à 10°C/mn sous O₂ à 5%vol dans He;
- palier de 30 mn puis descente à 30°C;
- traitement à 30°C sous Ar pendant 20 mn;
- réduction : montée en température jusqu'à 900°C avec une rampe de
montée à 20°C/mn sous H₂ à 10 %vol dans Ar;
- 20 - calibration;
- descente en température sous Ar de 900°C à 30°C.

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

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

30

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne une composition à 53% de zirconium, 20% de cérium, 4% de lanthane, 18% d'yttrium et 5% de néodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO₂, CeO₂, La₂O₃,
35 Y₂O₃ et Nd₂O₃.

Dans un bécher agité, on introduit 200 ml de nitrate de zirconium (265 g/l en ZrO₂), 80 ml de nitrate de cérium IV (254 g/l en CeO₂), 9 ml de nitrate de lanthane (456 g/l en La₂O₃), 48 ml de nitrate d'yttrium (382 g/l en Y₂O₃) et 10

ml de nitrate de néodyme (500 g/l en Nd_2O_3). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

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

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

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

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

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

On procède d'abord à une première calcination sous azote à 1000°C pendant 4h. Après retour à l'ambiante, on procède à une seconde calcination sous air à 700°C pendant 4h.

20 EXEMPLE 2 COMPARATIF

On prépare la même composition que dans l'exemple 1 en procédant de la même manière jusqu'à l'étape de calcination.

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

On donne dans les tableaux qui suivent les caractéristiques de réductibilité et de surface spécifique des produits des exemples 1 et 2.

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

Tableau 1

Calcination	4h 900°C
Réductibilité	
Exemple 1	85%
Exemple 2 comparatif	65%

On précise qu'après calcination 10h à 1150°C le produit de l'exemple 1 se présente sous la forme d'une phase cristalline cubique pure.

5

Tableau 2

Calcination	4h	4h	10h	10h
Surface	900°C	1000°C	1150°C	1200°C
Exemple 1	51 m ² /g	47,5 m ² /g	21 m ² /g	10,5 m ² /g
Exemple 2 comparatif	65 m ² /g	52 m ² /g	22 m ² /g	9 m ² /g

10 On voit que la composition selon l'invention présente une réductibilité à 900°C nettement améliorée tout en gardant une surface spécifique importante à cette même température et aussi à des températures plus élevées.

REVENDEICATIONS

- 1- Composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'yttrium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde de lanthane et un
5 oxyde d'une terre rare supplémentaire autre que le cérium, le lanthane et l'yttrium, dans une proportion massique en oxyde de zirconium d'au moins 25%, comprise entre 15% et 60% en oxyde de cérium, entre 10% et 25% en oxyde d'yttrium, entre 2% et 10% en oxyde de lanthane et entre 2% et 15% en oxyde de la terre rare supplémentaire; en ce qu'elle présente un taux de
10 réductibilité, mesuré sur une composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%, la composition présentant en outre, après calcination 10 heures à 1150°C, une surface spécifique d'au moins 15 m²/g ainsi qu'une phase cubique.
- 15 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité, mesurée sur une composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 85%.
- 20 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la terre rare supplémentaire est choisie parmi le néodyme, le praséodyme, le gadolinium et le samarium.
- 25 4- Composition l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en oxyde d'yttrium d'au moins 10% et une teneur globale en oxydes d'yttrium, de lanthane et de la terre rare supplémentaire d'au moins 20%.
- 30 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 40% et celle en oxyde de cérium d'au plus 40%.
- 35 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la proportion massique en oxyde de zirconium est d'au moins 50%, celle en oxyde de cérium est comprise entre 15% et 20%, celle en oxyde d'yttrium est comprise entre 10% et 20% et celle en oxyde de lanthane est comprise entre 2% et 5%.

- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente après calcination 4 heures à 1000°C, une surface spécifique d'au moins 30 m²/g.
- 5 8- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire;
 - (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
 - 10 - (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type
 - 15 éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
 - (e) on effectue une première calcination du précipité ainsi obtenu sous gaz inerte ou sous vide puis une seconde calcination sous atmosphère oxydante.
- 9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le chauffage du
- 20 précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.
- 10- Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium, du cérium, de l'yttrium, du lanthane et de la terre rare supplémentaire un composé choisi parmi les nitrates, les
- 25 sulfates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.
- 11- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 7.
- 30 12- Procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique selon la revendication 11 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 7.