

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 908 762**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 10033**

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, DE LANTHANE ET D'UNE AUTRE TERRE
RARE, A HAUTE REDUCTIBILITE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN CATALYSE.**

⑤7 La composition de l'invention consiste essentielle-
ment en des oxydes de zirconium, de cérium, de lanthane
et d'une autre terre rare choisie parmi l'yttrium, le gadolin-
ium et le samarium avec une teneur en oxyde de lanthane
et en oxyde de l'autre terre rare d'au moins 15% et elle pré-
sente des surfaces spécifiques d'au moins 40 m²/g et d'au
moins 15 m²/g après calcination respectivement 4 heures à
1000°C et 10 heures à 1150°C. Après calcination 10 heures
à 1200°C elle présente une surface d'au moins 7 m²/g ou
d'au moins 5 m²/g pour un mode de réalisation dans lequel
après calcination 10 heures à 1150°C la composition est
sous forme d'une solution solide pure. La composition pré-
sente en outre après calcination 4 heures à 900°C un taux
de réductibilité d'au moins 80%. Cette composition peut être
utilisée comme catalyseur ou support de catalyseur.

FR 2 908 762 - A1



COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM, 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, 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
15 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
20 matériaux doivent présenter une surface spécifique importante même à température élevée.

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
25 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.

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.

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

35 Dans ce but et selon un premier mode de réalisation, la composition de l'invention consiste essentiellement en un oxyde de zirconium, un oxyde de cérium, un oxyde de lanthane et un oxyde d'une autre terre rare choisie parmi

l'yttrium, le gadolinium et le samarium, caractérisée en ce qu'elle présente les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique après calcination 4 heures à 1000°C d'au moins 40 m²/g;
- 5 - une surface spécifique après calcination 10 heures à 1150°C d'au moins 15 m²/g;
- une surface spécifique après calcination 10 heures à 1200°C d'au moins 7 m²/g;
- une teneur en oxyde de lanthane et en oxyde de l'autre terre rare d'au moins 10 15%.
- un taux de réductibilité, mesuré sur la composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la composition consiste essentiellement en un oxyde de zirconium, un oxyde de cérium, un oxyde de lanthane et un oxyde d'une autre terre rare choisie parmi l'yttrium, le gadolinium et le samarium, caractérisée en ce qu'elle présente les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique après calcination 4 heures à 1000°C d'au moins 40 m²/g;
- 20 - une surface spécifique après calcination 10 heures à 1150°C d'au moins 15 m²/g; la composition à l'issue de cette calcination étant sous forme d'une solution solide pure;
- une surface spécifique après calcination 10 heures à 1200°C d'au moins 5 m²/g;
- 25 - une teneur en oxyde de lanthane et en oxyde de l'autre terre rare d'au moins 15%.
- un taux de réductibilité, mesuré sur la composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%.

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 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

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.

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

Les teneurs sont données en oxydes sauf indication contraire. L'oxyde de cérium est sous forme d'oxyde cérique, les oxydes des autres terres rares sous forme Ln_2O_3 , Ln désignant la terre rare.

10 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.

15 Les compositions selon l'invention consistent essentiellement en un mélange de quatre oxydes des éléments zirconium, cérium, lanthane et d'une autre terre rare qui est soit l'yttrium, soit le samarium, soit le gadolinium. Par « consiste essentiellement », on entend que la composition considérée ne contient que les oxydes des quatre éléments précités et qu'elle ne contient pas d'oxyde d'un autre élément, par exemple d'une autre terre rare, susceptible d'avoir une influence positive sur la stabilité de la surface spécifique de la composition. Par contre, la composition peut contenir des éléments tels que des impuretés pouvant notamment provenir de son procédé de préparation, par exemple des matières premières ou des réactifs de départ utilisés.

20 Les compositions de l'invention présentent une teneur pour l'ensemble oxyde de lanthane / oxyde de l'autre terre rare qui est d'au moins 15%. Cette teneur peut être comprise entre 15% et 35%. Au-delà de 35% l'effet sur la stabilité de la surface peut ne plus être sensible. On notera que si la teneur en oxyde de lanthane et en oxyde de l'autre terre rare est d'au moins 30%, notamment dans la gamme de 30% à 35%, il peut être préférable d'avoir une teneur en oxyde de cérium d'au plus 30%.

30 Il est préférable que les compositions présentent une teneur en lanthane d'au moins 2%. Les proportions relatives entre le lanthane et l'autre terre rare peuvent varier dans une large gamme. Un rapport de la teneur en lanthane à celle en l'autre terre rare (rapport masse d'oxyde de lanthane/masse d'oxyde de l'autre terre rare) inférieur à 1,5, voire inférieur à 1, peut être préférable pour obtenir des produits à surface les plus élevées.

35 La teneur en cérium est généralement comprise entre 10% et 60%, de préférence entre 20% et 50% et encore plus préférentiellement entre 30% et 45%.

Les compositions de l'invention sont par ailleurs caractérisées par les surfaces spécifiques qu'elles présentent à différentes températures.

Comme indiqué plus haut, elles présentent tout d'abord une surface spécifique après calcination 4 heures à 1000°C d'au moins 40 m²/g. De préférence, cette surface peut être d'au moins 45 m²/g et encore plus
5 préférentiellement d'au moins 50 m²/g. A titre d'exemple particulier uniquement, on peut mentionner que des surfaces d'environ 55 m²/g peuvent être atteintes.

Les compositions de l'invention présentent ensuite une surface
10 spécifique après calcination 10 heures à 1150°C d'au moins 15 m²/g, cette surface pouvant être même d'au moins 18 m²/g. A titre d'exemple particulier uniquement, on peut mentionner que des surfaces d'environ 23 m²/g peuvent être atteintes.

Il faut noter ici que la description qui vient d'être faite et notamment
15 toutes les caractéristiques qui ont été données s'appliquent aux compositions de l'invention quel que soit le mode de réalisation. Toutefois, selon un mode de réalisation particulier, les compositions peuvent, à l'issue de la calcination 10 heures à 1150°C, se présenter sous forme d'une solution solide pure. Les diffractogrammes obtenus par diffraction des rayons X sur ces compositions
20 révèlent en particulier, au sein de ces dernières, l'existence d'une phase unique clairement identifiable de symétrie cristalline cubique de type fluorine, traduisant ainsi l'existence d'une solution solide pure du cérium, du lanthane, du zirconium et de l'autre terre rare.

Les compositions de l'invention présentent ensuite une surface
25 spécifique après calcination 10 heures à 1200°C qui varie selon le mode de réalisation considéré. Dans le cas d'un premier mode de réalisation, cette surface est d'au moins 7 m²/g. Dans le cas d'un autre mode de réalisation, c'est-à-dire celui qui vient d'être décrit ci-dessus et pour lequel la composition est sous forme d'une solution solide après calcination à 1150°C, cette surface
30 est d'au moins 5 m²/g. Selon une variante de ce second mode de réalisation, cette surface peut être aussi d'au moins 7 m²/g toujours après calcination 10 heures à 1200°C. Avantagement, et ceci quel que soit le mode de réalisation, la surface spécifique après calcination 10 heures à 1200°C est d'au moins 10 m²/g. A titre d'exemple particulier uniquement, on peut
35 mentionner que des surfaces d'environ 15 m²/g peuvent être atteintes.

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

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

- 15 Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- (a) on forme un mélange en milieu liquide comprenant des composés du zirconium, du cérium, du lanthane et de l'autre terre rare;
 - (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
 - 20 - (c) on chauffe en milieu liquide ledit précipité;
 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
 - 25 - (e) on lave le précipité à l'issue de l'étape (d);
 - (f) 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, c'est à dire du zirconium, du cérium, du lanthane et de l'autre terre rare.

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 notamment des sels de zirconium, de cérium, de lanthane et de l'autre 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

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
5 particulièrement d'au moins 99,9%. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le nitrate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une
10 solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première intéressante.

On notera ici que les solutions aqueuses de sels de cérium et de sels de zirconyle peuvent présenter une certaine acidité libre initiale qui peut être
15 ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Il est cependant autant possible de mettre en œuvre une solution initiale de sels de cérium et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement
20 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.

On notera enfin que lorsque le mélange de départ contient du cérium
25 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) ou encore à la fin de celle-ci.

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

forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

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

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

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

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

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

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 habituellement d'au moins 100°C et elle est généralement comprise entre 100°C et 160°C. L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieu aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). On peut

aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

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

5 La durée du chauffage peut varier dans de larges limites, par exemple entre 30 minutes et 48 heures, de préférence entre 1 et 5 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on 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
10 tout à fait indicatif.

Il est possible de faire plusieurs chauffages. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de chauffage et éventuellement un ou plusieurs lavages puis effectuer un autre chauffage du milieu ainsi obtenu. Cet autre chauffage se fait dans les mêmes conditions que
15 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
20 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
25 phosphates, les sulfates comme les sulfates d'alcool les sulfates d'éther alcool et les éthoxylates d'alcanolamide sulfatés, les sulfonates comme les sulfosuccinates, les alkyl benzène ou alkyl naphtalène sulfonates.

Comme tensioactif non ionique on peut mentionner les tensioactifs acétyléniques, les éthoxylates d'alcool, les alcanolamides, les oxydes d'amine,
30 les alcanolamides éthoxylés, les amines éthoxylées à longues chaînes, les copolymères oxyde d'éthylène/oxide de propylène, les dérivés du sorbitan, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, les esters polyglyceryle et leurs dérivés éthoxylés, les alkylamines, les alkylimidazolines, les huiles éthoxylées et les éthoxylates d'alkylphénol. On peut citer notamment les
35 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
 5 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
 10 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
 15 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
 20 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
 25 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 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ et $\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$.

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
 30 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
 35 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.

5 A l'issue de l'étape (d) 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 (f), comporte une double calcination du précipité obtenu précédemment.

10 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.

15 L'augmentation de la température de calcination entraîne une augmentation de la réductibilité qui peut atteindre des valeurs de 100% vers les plus hautes températures. La température est en outre fixée à une valeur tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Ainsi,

20 généralement, la température maximale de calcination est d'au plus 1000°C car au-delà la surface spécifique risque d'être insuffisante. La durée de cette première calcination est généralement d'au moins 2 heures de préférence d'au moins 4 heures et notamment d'au moins 6 heures. Une augmentation de cette durée entraîne habituellement une augmentation du taux de réductibilité.

25 Bien entendu, la durée peut être fixée en fonction de la température, une durée de calcination faible nécessitant une température plus élevée.

On effectue à l'issue de la première calcination une seconde calcination sous atmosphère oxydante. Par atmosphère oxydante, on entend l'air ou un gaz à propriété oxydante comme l'ozone, plus particulièrement un mélange

30 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 des étapes (d) ou (d') décrites plus haut. Il est préférable de ne pas dépasser une température de calcination de 900°C.

35 Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans le procédé étudié précédemment se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se

présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

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

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

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

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux précieux, elles jouent ainsi le rôle de support pour ces métaux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans les compositions supports sont

bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le palladium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

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

Des exemples vont maintenant être donnés.

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

Taux de réductibilité

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

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

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

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

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

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

- calibration;

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

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

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

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

5

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne une composition à 40% de zirconium, 38% de cérium, 11% de lanthane et 11% d'yttrium, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 et Y_2O_3 .

10 Dans un bécher agité, on introduit 145 ml de nitrate de zirconium (265 g/l en ZrO_2), 145 ml de nitrate de cerium (254g/l en CeO_2), 24 ml de nitrate de lanthane (456 g/l en La_2O_3) et 27 ml de nitrate d'yttrium (382 g/l en Y_2O_3). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

15 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.

20 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.

25 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.

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

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.

35 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.

14

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.

5

Tableau 1

Calcination / Réductibilité	4h 900°C	4h 1000°C	4h 1100°C
Exemple 1	85%	69%	63%
Exemple 2 comparatif	64%	62%	60%

Tableau 2

10

Calcination / Surface	4h 900°C	4h 1000°C	10h 1150°C	10h 1200°C
Exemple 1	51 m ² /g	47,5 m ² /g	20 m ² /g	12 m ² /g
Exemple 2 comparatif	65 m ² /g	52 m ² /g	20 m ² /g	12 m ² /g

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

15

On voit que la composition selon l'invention présente une réductibilité à 900°C, 1000°C et 1100°C nettement améliorée tout en gardant une surface spécifique élevée même à des températures élevées.

20

REVENDICATIONS

- 1- Composition consistant essentiellement en un oxyde de zirconium, un oxyde de cérium, un oxyde de lanthane et un oxyde d'une autre terre rare choisie parmi l'yttrium, le gadolinium et le samarium, caractérisée en ce qu'elle présente les caractéristiques suivantes :
- 5 - une surface spécifique après calcination 4 heures à 1000°C d'au moins 40 m²/g;
 - 10 - une surface spécifique après calcination 10 heures à 1150°C d'au moins 15 m²/g;
 - une surface spécifique après calcination 10 heures à 1200°C d'au moins 7 m²/g;
 - une teneur en oxyde de lanthane et en oxyde de l'autre terre rare d'au moins 15%.
 - 15 - un taux de réductibilité, mesuré sur la composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%.
- 2- Composition consistant essentiellement en un oxyde de zirconium, un oxyde de cérium, un oxyde de lanthane et un oxyde d'une autre terre rare choisie parmi l'yttrium, le gadolinium et le samarium, caractérisée en ce qu'elle présente les caractéristiques suivantes :
- 20 - une surface spécifique après calcination 4 heures à 1000°C d'au moins 40 m²/g;
 - une surface spécifique après calcination 10 heures à 1150°C d'au moins 15 m²/g; la composition à l'issue de cette calcination étant sous forme d'une solution solide pure;
 - 25 - une surface spécifique après calcination 10 heures à 1200°C d'au moins 5 m²/g;
 - une teneur en oxyde de lanthane et en oxyde de l'autre terre rare d'au moins 15%.
 - 30 - un taux de réductibilité, mesuré sur la composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 80%.
- 3- Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de réductibilité, mesurée sur la composition calcinée 4 heures à 900°C d'au moins 85%.
- 35

- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination 10 heures à 1200°C d'au moins 10 m²/g.
- 5 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en oxyde de lanthane et en oxyde de l'autre terre rare comprise entre 15% et 35%.
- 10 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en lanthane et en l'autre terre rare dans un rapport masse d'oxyde de lanthane/masse d'oxyde de l'autre terre rare inférieur à 1,5, plus particulièrement inférieur à 1.
- 15 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en cérium comprise entre 10% et 60%, plus particulièrement entre 20% et 50%.
- 20 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, 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;
 - 25 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un additif, choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
 - (e) on lave le précipité à l'issue de l'étape (d);
 - 30 - (f) 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 précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.
- 35 10- Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium, du cérium, du lanthane et de la terre

rare supplémentaire un composé choisi parmi les nitrates, les sulfates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.

5 11- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 7.

10 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.