(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
27 octobre 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/100249 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C01G 25/02, 19/02, C01F 17/00, B01J 23/10, 23/14, 21/06, 37/03, 37/08, 37/12, B01D 53/94

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000593

(22) Date de dépôt international : 11 mars 2005 (11.03.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0402750 17 mars 2004 (17.03.2004) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **RHODIA CHIMIE** [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **DEMOURGUES, Alain** [FR/FR]; 6 allée du Pin Parasol, F-33600 PESSAC (FR). **VERDIER, Stephan** [FR/FR]; 3 allée de la Pagerie, F-92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** etc.; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM, CERIUM AND TIN OXIDES, PREPARATION AND USE AS CATALYST

(54) **Titre :** COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM ET D'ETAIN, PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR

(57) **Abstract:** The invention concerns a composition based on zirconium oxide and cerium oxide and, optionally, an oxide of another rare earth, characterized in that it contains tin oxide in a proportion of more than 25 wt. % of oxide. Said composition is obtained by a method which consists in forming a mixture comprising zirconium, cerium and tin compounds and, optionally a compound of another rare earth; in bringing said mixture in the presence of a basic compound whereby a precipitate is obtained; heating said precipitate in an aqueous medium and calcining same. The composition can be used as catalyst, in particular for treating motor vehicle exhaust gases.

(57) **Abrégé :** L'invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium et, éventuellement, d'un oxyde d'une autre terre rare, qui est caractérisée en ce qu'elle contient de l'oxyde d'étain dans une proportion d'au plus 25% en masse d'oxyde. Elle est obtenue par un procédé dans lequel on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium et de l'étain et, éventuellement, de l'autre terre rare; on met en présence ce mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité; on chauffe en milieu aqueux ce précipité et on le calcine. La composition peut être utilisée comme catalyseur, notamment pour le traitement des gaz d'échappement d'automobiles.

WO 2005/100249 A1

COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE CERIUM ET D'ETAIN, PREPARATION ET UTILISATION COMME CATALYSEUR

La présente invention concerne une composition à base d'oxydes de zirconium, de cérium et d'étain, sa préparation et son utilisation comme catalyseur.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs.

Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique suffisante même à température élevée.

Une autre qualité requise pour ces catalyseurs est la réductibilité. On entend par réductibilité, ici et pour le reste de la description, la capacité du catalyseur à se réduire en atmosphère réductrice et à se réoxyder en atmosphère oxydante. Cette réductibilité peut se mesurer par la capacité à capter l'hydrogène. Elle est due au cérium dans le cas des compositions du type connu, le cérium ayant la propriété de se réduire ou de s'oxyder. Cette réductibilité et, par conséquent, l'efficacité du catalyseur, sont maximales à une température qui est actuellement assez élevée pour les catalyseurs connus. Cette température est généralement de l'ordre de 600°C. Or, il existe un besoin en catalyseurs pour lesquels cette température soit abaissée ou encore plus généralement pour lesquels, à une température donnée plus faible, la réductibilité soit augmentée.

L'objet de l'invention est donc la mise au point d'un catalyseur à réductibilité améliorée à basse température.

Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium et elle est caractérisée en ce qu'elle contient de l'oxyde d'étain dans une proportion d'au plus 25% en masse d'oxyde.

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)".

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

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 teneurs sont données en oxydes sauf indication contraire. L'oxyde de cérium est sous forme d'oxyde cérique (CeO_2). L'oxyde d'étain est sous forme d'oxyde stannique (SnO_2).

Les compositions de l'invention se présentent selon deux modes de réalisation qui diffèrent par la nature de leurs constituants de base, autres que l'étain.

Selon le premier mode, ces compositions sont à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium. Dans ce cas, la composition ne contient pas d'autre oxyde d'un autre élément qui puisse être un élément constitutif de cette composition et/ou un stabilisant de la surface de celle-ci sous la forme d'une terre rare autre que le cérium.

Dans le cas du second mode de réalisation de l'invention, les compositions sont à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et elles contiennent en outre au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium. Il s'agit donc dans ce cas de compositions qui contiennent, outre l'oxyde d'étain, au moins trois et, éventuellement, quatre autres oxydes, voire plus. La terre rare autre que le cérium peut être notamment choisie parmi l'yttrium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme, le lanthane et le néodyme étant préférés.

Toujours dans le cas de ce second mode, la teneur, exprimée en masse de l'oxyde de la terre rare autre que le cérium par rapport à la masse de l'ensemble de la composition, est généralement d'au plus 35%, notamment d'au plus 15%, plus particulièrement d'au plus 10%. Les compositions pour lesquelles les teneurs en terre rare autre que le cérium sont les plus élevées

sont de préférence celles pour lesquelles au moins une de ces terres rares autre que le cérium est le praséodyme.

Les proportions respectives d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium peuvent varier dans une large gamme quel que soit le mode de réalisation. De préférence, ces proportions sont telles que le rapport molaire Ce/Zr est compris entre 0,10 et 4, plus particulièrement entre 0,15 et 2,25 et encore plus particulièrement entre 0,2 et 1,20.

La caractéristique principale des compositions de l'invention est la présence d'oxyde d'étain. La teneur en cet oxyde, exprimée en masse d'oxyde (SnO_2) par rapport à la masse de l'ensemble de la composition est d'au plus 25%. Cette teneur est plus particulièrement d'au plus 20%. Elle peut être d'au plus 10% et encore plus particulièrement d'au plus 5%.

La teneur minimale en étain est celle en deçà de laquelle on n'observe plus d'effet sur la réductibilité de la composition. Cet effet, comme on le verra plus loin, peut se traduire par la présence d'un pic de réductibilité à une température peu élevée, inférieure à 500°C. Généralement, cette teneur en étain est d'au moins 0,5%, plus particulièrement d'au moins 1%.

Les compositions de l'invention peuvent éventuellement se présenter sous la forme d'une solution solide pure. La nature de cette solution solide varie en fonction du rapport Ce/Zr. Plus précisément, dans le cas d'un rapport Ce/Zr inférieur à 1, il s'agit alors de compositions dans lesquelles le cérium, l'étain et, le cas échéant, l'autre élément terre rare sont présents totalement en solution solide dans le zirconium. Les spectres en diffraction RX de ces compositions révèlent en particulier, au sein de ces dernières, l'existence d'une phase unique clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système tétragonal avec un décalage des paramètres de maille, traduisant ainsi l'incorporation du cérium, de l'étain et de l'autre élément dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie. Dans le cas d'un rapport Ce/Zr supérieur à 1, les spectres en diffraction X de ces compositions révèlent alors, au sein de ces dernières, l'existence d'une seule phase pure ou homogène qui correspond en fait à une structure cristalline de type fluorine tout comme l'oxyde cérique CeO_2 cristallisé, et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium, de l'étain et, le cas échéant, de l'autre terre rare dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc, là aussi, l'obtention d'une solution solide vraie.

Cette solution solide peut être conservée dans des compositions ayant subi des calcinations jusqu'à une température de 1000°C pendant 10 heures. Pour les compositions selon le second mode et présentant un rapport Ce/Zr inférieur à 1, on peut conserver encore la solution solide jusqu'à une calcination à 1100°C, 10 heures.

Les compositions de l'invention ont des propriétés spécifiques de réductibilité.

La réductibilité des compositions est déterminée par la mesure de leur capacité de captage de l'hydrogène en fonction de la température. On détermine aussi par cette mesure une température de réductibilité maximale qui correspond à la température à laquelle le captage de l'hydrogène est maximal et où, en d'autres termes, la réduction du cérium IV en cérium III est aussi maximale.

La réductibilité des compositions de l'invention peut aussi être mesurée par leur capacité de stockage de l'oxygène en mode dynamique (OSC-dynamique).

Dans le cas de la présente invention, cette OSC-dynamique est mise en évidence par un test qui mesure la capacité des compositions à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le restituer en milieu réducteur. Le test évalue la capacité des compositions à successivement oxyder une certaine quantité injectée de monoxyde de carbone d'oxygène et à consommer une certaine quantité injectée d'oxygène pour réoxyder la composition. La méthode employée est dite dynamique car les flux de monoxyde de carbone et d'oxygène sont alternés à une fréquence de 1Hz (une injection pendant 1 seconde).

Dans le cas du premier mode de réalisation, les compositions de l'invention présentent une OSC à 400°C d'au moins 0,3 ml d'O_2/g/s. Cette valeur d'OSC et toutes celles données dans la présente description s'appliquent à des produits qui ont été calcinés 10 heures à 1000°C. Cette OSC peut être d'au moins 0,4 ml d'O_2/g/s toujours à 400°C. Cette valeur peut être d'au moins 0,9 ml d'O_2/g/s notamment pour les compositions dont le rapport Ce/Zr est d'au moins 0,5.

Par ailleurs, selon une caractéristique intéressante, les compositions du premier mode peuvent aussi présenter une OSC non négligeable à plus basse température. Ainsi, plus précisément, cette OSC à 300°C peut être d'au moins 0,1 ml d'O_2/g/s, plus particulièrement d'au moins 0,2 ml d'O_2/g/s dans le cas des compositions pour lesquels le rapport Ce/Zr est d'au moins 0,5.

Pour les compositions selon le second mode, les compositions présentent une OSC à 400°C d'au moins 0,35 ml d'O_2/g/s. Pour les compositions dans lesquelles la terre rare autre que le cérium n'est pas l'yttrium, cette OSC peut être éventuellement d'au moins 1 ml d'O_2/g/s, plus particulièrement d'au moins 1,5 ml d'O_2/g/s et encore plus particulièrement d'au moins 2 ml d'O_2/g/s, des valeurs d'au moins environ 2,6 ml d'O_2/g/s peuvent être obtenues.

Les compositions dans lesquelles la terre rare autre que le cérium n'est pas l'yttrium présentent elles aussi la caractéristique intéressante d'avoir une certaine OSC à 300°C, OSC dont la valeur peut être d'au moins 0,2 ml d'O_2/g/s, plus particulièrement d'au moins 0,4 ml d'O_2/g/s.

Les propriétés de réductibilité des compositions de l'invention peuvent aussi se traduire par la présence d'au moins un pic de réductibilité à une température inférieure à 500°C.

La présence de ce pic apparaît dans les courbes mesurant la quantité captée d'hydrogène en fonction de la température et obtenues par la méthode de mesure de captage de l'hydrogène décrite plus haut. Dans le cas des compositions de l'invention, ces courbes montrent au moins un pic à une température inférieure à 500°C. Dans les variantes préférées de l'invention et notamment dans le cas des compositions selon le second mode, ce pic correspond aussi à un maximum de captage pour la courbe et est appelé pic maximal dans la présente description.

Plus particulièrement, ce pic, qu'il soit maximal ou non, correspond à une valeur de température inférieure à 400°C.

La présence d'au moins un pic à une température inférieure à 500°C démontre bien, pour les compositions de l'invention, qu'il y a une activité non négligeable de réduction qui débute à une température inférieure à 500°C.

Les compositions de l'invention présentent une surface spécifique encore importante même à température de calcination élevée, la valeur de cette surface variant selon le mode de réalisation et selon la valeur du rapport Ce/Zr.

Dans le cas du premier mode et pour un rapport Ce/Zr d'au moins 1, cette surface spécifique après calcination à 1000°C, 10 heures, est d'au moins 5 m^2/g. Pour un rapport Ce/Zr inférieur à 1, cette surface est d'au moins 8 m^2/g, de préférence d'au moins 10 m^2/g et des valeurs d'au moins environ 16 m^2/g peuvent être obtenues.

Dans le cas du second mode, et pour un rapport Ce/Zr d'au moins 1, cette surface spécifique après calcination à 1000°C, 10 heures, est d'au moins

5 m^2/g, de préférence d'au moins 10 m^2/g et des valeurs d'au moins environ 16 m^2/g peuvent être obtenues. Pour un rapport Ce/Zr inférieur à 1, cette surface est d'au moins 15 m^2/g, de préférence d'au moins 20 m^2/g et encore plus préférentiellement d'au moins 30 m^2/g et des valeurs d'au moins environ 47 m^2/g peuvent être obtenues.

Après calcination à 1100°C, 10 heures, cette surface peut être d'au moins 4 m^2/g et plus particulièrement d'au moins 10 m^2/g pour les compositions du second mode dans lesquelles la terre rare autre que le cérium n'est pas l'yttrium.

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 :

- (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, du cérium, de l'étain et, le cas échéant, de la terre rare précitée;
- (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 calcine le précipité ainsi obtenu.

La première étape du procédé consiste donc à préparer un mélange d'un composé du zirconium, d'un composé du cérium, d'un composé de l'étain et éventuellement d'au moins un composé 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 notamment des sels de zirconium, de cérium, d'étain et de terre rare. Ces composés peuvent être choisis en particulier 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. On peut utiliser 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 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, en particulier, utiliser une 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 ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Il est cependant autant possible de mettre en œuvre une solution initiale de sels de cérium et de zirconium présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, que des solutions qui auront été préalablement neutralisées de façon plus ou moins poussée. Cette neutralisation peut se 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.

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

Pour le composé de l'étain, on peut utiliser les sels d'étain tels que les halogénures, les carboxylates notamment les acétates, oxalates, tartrates, éthylhexanoates ou acétylacétonates, les sulfates et les composés organostannés tels que les oxydes ou les chlorures de mono, di ou trialkylétain notamment les méthyles et éthyles. On utilise notamment les halogénures et notamment le chlorure. Le chlorure d'étain est utilisé le plus généralement sous forme d'un sel hydraté. Toutefois, les carboxylates et plus particulièrement les oxalates peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent le risque de pollution par les halogénures. On peut utiliser en particulier un sel ou une solution d'étain au degré d'oxydation IV mais l'utilisation d'étain au degré d'oxydation II est également possible.

On notera enfin que lorsque le mélange de départ contient un composé du cérium dans lequel celui-ci est sous forme de Ce III et/ou un composé de l'étain dans lequel celui-ci est sous forme Sn II, 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.

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 du procédé, on met en présence le mélange obtenu à l'étape (a) 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 est généralement utilisé sous forme d'une solution aqueuse.

La manière d'effectuer la mise en présence du mélange et de la solution, 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 la solution du composé basique. Cette variante est préférable pour obtenir les compositions sous forme de solutions solides.

La mise en présence ou la réaction entre le mélange et la solution, notamment l'addition du mélange dans la solution du composé basique, 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 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 d'au moins 100°C et encore plus particulièrement d'au moins 130°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 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. 10^7 Pa), de préférence entre 5 Bar (5. 10^5 Pa) et 165 Bar (1,65. 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.

La durée du chauffage peut varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures.

Le milieu soumis au chauffage présente de préférence un pH basique, c'est à dire qu'il est supérieur à 7 et, plus particulièrement, d'au moins 10.

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

Le produit obtenu à l'issue de l'étape (c) peut éventuellement être lavé et/ou séché, par exemple par passage dans une étuve.

La dernière étape du procédé est une étape de calcination.

Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit obtenu, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre selon une variante qui va maintenant être décrite.

Le procédé selon cette variante comprend une étape supplémentaire, intermédiaire entre l'étape (c) de chauffage et l'étape (d) de calcination.

Cette étape supplémentaire consiste à ajouter au précipité issu de l'étape (c) de chauffage précédente un additif qui est choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols et les acides carboxyliques et leurs sels et 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 naphtalène sulfonates.

Comme tensioactif non ionique on peut mentionner les tensioactifs acétyléniques, les éthoxylates d'alcool, les alcanolamides, les oxydes d'amine, les alcanolamides éthoxylés, les amines éthoxylées à longues chaînes, les copolymères oxyde d'éthylène/oxide de propylène, les dérivés du sorbiatan, 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 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, proprionique, 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.

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 CH_2-COOH.

Ces produits peuvent répondre à la formule :

R_1-O-(CR_2R_3-CR_4R_5-O)$_n$-CH_2-COOH

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%.

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.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues par le procédé mentionné 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. Ces compositions peuvent 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. Ces systèmes catalytiques peuvent comprendre 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 utilisables, dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénation, 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 du CO, la purification de l'air par oxydation à basse température (< 200°C, voire <100°C), l'oxydation catalytique des suies émises par les moteurs à combustion interne comme les moteurs diesel ou essence fonctionnant en régime pauvre.

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

Parmi les utilisations citées, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse post combustion automobile) constitue une application particulièrement intéressante. Les compositions de l'invention peuvent ainsi être utilisées dans ce cas pour la catalyse trois voies. Plus particulièrement encore dans le cas de cette utilisation en catalyse trois voies, les compositions peuvent être employées en combinaison avec un piège à NOx (oxydes d'azote) pour le traitement de gaz d'échappement de moteurs essence fonctionnant en mélange pauvre (lean burn) et par exemple dans la couche catalyse trois voies d'un tel piège. Les compositions de l'invention peuvent être incorporées dans des catalyseurs d'oxydation pour les moteurs diesel.

De ce fait, l'invention concerne aussi tout particulièrement 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 une composition ou un système catalytique tels que décrits plus haut.

Une autre utilisation intéressante est la purification de l'air à des températures inférieures à 200°C voire à 100°C, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, ozone et, d'une manière générale, du type des composés organiques volatils ou des polluants atmosphériques tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, et les oxydes d'azote (pour l'oxydation du NO en NO_2) et du type composés malodorants. On peut citer plus particulièrement comme composés de cette sorte l'éthanethiol, l'acide valérique et la triméthylamine. Ce traitement se fait par mise en contact de l'air à traiter avec une composition ou un système

catalytique tels que décrits précédemment ou obtenus par les procédés détaillés plus haut.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, la mesure de la capacité de captage de l'hydrogène est faite par réduction programmée en température de la manière suivante. On utilise un appareil Micromeritics Autochem 2920 avec un réacteur en quartz et un échantillon de 200 mg qui a été préalablement calciné 10 heures à 1000°C sous air. Le gaz est l'hydrogène à 10% en volume dans l'argon et avec un débit de 25ml/mn. La montée en température se fait de l'ambiante à 900°C à raison de 20°C/mn. La détection du signal se fait avec un détecteur de conductivité thermique. La température de réductibilité maximale qui a été mentionnée plus haut est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au cœur de l'échantillon.

La mesure de l'OSC-dynamique est faite en utilisant un appareil Altamira FSR. 30 mg de produit, préalablement calcinés 10 heures à 1000°C, sont placés dans un réacteur dont la température peut être régulée à 300°C, 350°C, 400°C ou 450°C. On injecte dans ce réacteur des quantités déterminées de CO (5% dans l'hélium) et de O_2 (2,5% dans l'hélium) en alternance, à une fréquence de 1Hz et à un débit de 200 ml/min. On analyse à la sortie du réacteur les teneurs en CO et O_2 à l'aide d'un spectromètre de masse.

On exprime l'OSC en ml d'O_2 (dans les conditions normales de température et de pression) par gramme de composition et par seconde à partir de la formule :

$$OSC\ (ml.g^{-1}.s^{-1}) = [\Delta(CO) \times dCO] / [2 \times P]$$

dans laquelle $\Delta(CO)$ représente la quantité de CO convertie à chaque injection, dCO le débit de CO et P la masse de l'échantillon.

Une première série d'exemples concerne des compositions selon le premier mode de réalisation et une seconde série concerne des compositions selon le second mode.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium et d'étain dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,7%, 73,8% et 4,6%.

Dans un bécher agité, on introduit 233 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 48 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde) et 7 g de chlorure d'étain

pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 145 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 49 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

La solution des sels de cérium, zirconium et étain est introduite progressivement dans le réacteur sous agitation constante.

La suspension ainsi obtenue est filtrée par centrifugation puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée. Le précipité est ensuite remis en suspension dans 600 ml de solution aqueuse à pH de 10.

La solution 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.

La suspension obtenue est filtrée par centrifugation puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée.

Le produit obtenu est ensuite séché en étuve à 110°C pendant une nuit et finalement calciné à 500°C pendant 4 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 76 m^2/g

4h 900°C = 42 m^2/g

10h 1000°C = 15 m^2/g

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium et d'étain dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 42,6%, 53,1% et 4,3%.

Dans un bécher agité, on introduit 167 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 95 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde) et 6,5 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 156 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 97 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 1.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 81 m^2/g

4h 900°C = 31 m^2/g

10h 1000°C = 9 m^2/g

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium et d'étain dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 57,8%, 38,1% et 4,1%.

Dans un bécher agité, on introduit 120 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 128 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde) et 6,2 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 164 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 132 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 1.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 77 m^2/g

4h 900°C = 33 m^2/g

10h 1000°C = 6 m^2/g

EXEMPLE 4 COMPARATIF

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium et de zirconium dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 20% et 80%.

Dans un bécher agité, on introduit 252 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde) et 44 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde) On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 137 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 45 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 1.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 72 m^2/g

4h 900°C = 36 m^2/g

10h 1000°C = 7 m^2/g

Les différentes caractéristiques des compositions obtenues après calcination 10 heures à 1000°C sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Dans ce tableau le ou les nombres dans la colonne « TPR <500°C » indique la température à laquelle on détecte la présence d'un ou de deux pics de réductibilité lors de la mesure de la capacité de captage de l'hydrogène. L'absence de valeur dans cette colonne signifie que l'on n'a pas détecté un tel pic à une température inférieure à 500°C. La colonne « TPR max » indique la température à laquelle on a détecté le pic maximal de réductibilité.

La colonne « OSC » donne la valeur de la capacité de stockage de l'oxygène mesurée à 400°C selon la méthode donnée plus haut.

Tableau 1

Exemple	Surface BET (m^2/g)	TPR		OSC à 400°C ($ml.g^{-1}.s^{-1}$)
		<500°C	max	
1	15	220/430	610	0,45
2	9	230/430	600	1,25
3	6	240/360	585	0,95
4 comparatif	7	-	625	0,05

Les compositions 2 et 3 présentent une OSC à 300°C de 0,26 et 0,11 $ml.g^{-1}.s^{-1}$ respectivement.

Les exemples qui suivent concernent des compositions selon le second mode.

EXEMPLE 5

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de lanthane dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,4%, 69,4%, 4,4% et 4,8%.

Dans un bécher agité, on introduit 219 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 48 g de solution de nitrate de cérium à

l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 11 g de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 6,7 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 138,5 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 49 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

La solution des sels de cérium, zirconium et étain est introduite progressivement dans le réacteur sous agitation constante.

La suspension ainsi obtenue est filtrée par centrifugation puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée. Le précipité est ensuite remis en suspension dans 600 ml de solution aqueuse à pH de 10.

La solution 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.

La suspension obtenue est filtrée par centrifugation puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée.

Le produit obtenu est ensuite séché en étuve à 110°C pendant une nuit et finalement calciné à 500°C pendant 4 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 103 m^2/g

4h 900°C = 62 m^2/g

10h 1000°C = 30 m^2/g

10h 1100°C = 11 m^2/g

EXEMPLE 6

Cet exemple concerne la préparation de la composition de l'exemple 5 selon la variante du procédé utilisant un tensio-actif.

On procède de la même manière que dans l'exemple 5 jusqu'au lavage en 2 fois avec 600 ml d'eau distillée du précipité issu de la filtration par centrifugation de la suspension obtenue après le traitement dans l'autoclave à 150°C. On prélève 50 g de ce précipité.

Parallèlement, on a préparé un gel de laurate d'ammonium dans les conditions suivantes : on introduit 125 g d'acide laurique dans 68 ml d'ammoniaque (12 mol/l) et 250 ml d'eau distillée, puis on homogénéise à l'aide d'une spatule.

15 g de ce gel sont ajoutés au 50 g du précipité puis l'ensemble est malaxé jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

Le produit obtenu est ensuite calciné à 500°C pendant 4 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 900°C = 73 m^2/g

10h 1000°C = 45 m^2/g

10h 1100°C = 13 m^2/g

EXEMPLE 7

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de néodyme dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,4%, 69,3%, 4,4% et 4,9%.

Dans un bécher agité, on introduit 218 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 47 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 11 g de solution de nitrate de néodyme (524 g/l exprimé en oxyde) et 6,7 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 147,5 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 49 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 5.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 95 m^2/g

4h 900°C = 55 m^2/g

10h 1000°C = 24 m^2/g

10h 1100°C = 6 m^2/g

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et d'yttrium dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,7%, 70,4%, 4,5% et 3,4%.

Dans un bécher agité, on introduit 222 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 48 g de solution de nitrate de cérium à

l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 10 g de solution de nitrate d'yttrium (354 g/l exprimé en oxyde) et 6,8 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 150 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 49,5 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 5.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 90 m^2/g

4h 900°C = 44 m^2/g

10h 1000°C = 15 m^2/g

10h 1100°C = 1,5 m^2/g

EXEMPLE 9

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de lanthane dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 41,4%, 50,0%, 4,1% et 4,5%.

Dans un bécher agité, on introduit 158 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 92 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 11 g de solution de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 6,2 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 158 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 94 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 5.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 91 m^2/g

4h 900°C = 44 m^2/g

10h 1000°C = 22 m^2/g

10h 1100°C = 4,5 m^2/g

EXEMPLE 10

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de lanthane dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 56,3%, 35,5%, 3,9% et 4,3%.

Dans un bécher agité, on introduit 112 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 125 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 10 g de solution de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 6 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 166 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 128 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

EXEMPLE 11

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de lanthane dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 69,8%, 22,3%, 3,8% et 4,1%.

Dans un bécher agité, on introduit 70 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 155 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 10 g de solution de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 5,8 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 173 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 159 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 5.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 82 m^2/g

4h 900°C = 36 m^2/g

10h 1000°C = 15 m^2/g

10h 1100°C = 4,5 m^2/g

EXEMPLE 12

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de lanthane dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,2%, 65,3%, 8,8% et 4,7%.

Dans un bécher agité, on introduit 206 g de solution de nitrate de zirconium (270 g/l exprimé en oxyde), 47 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l exprimé en oxyde), 11 g de solution de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 13,4 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 154 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 48 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 5.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 100 m^2/g

4h 900°C = 60 m^2/g

10h 1000°C = 29 m^2/g

10h 1100°C = 8 m^2/g

EXEMPLE 13

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de praséodyme dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,1%, 69,5%, 4,3% et 5,1%.

Dans un bécher agité, on introduit 216 g de solution de nitrate de zirconium (299 g/l exprimé en oxyde), 76 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation IV (255 g/l exprimé en oxyde), 11 g de nitrate de praséodyme (543 g/l exprimé en oxyde) et 6,5 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, praséodyme et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 109 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

La solution des sels de cérium, zirconium, praséodyme et étain est introduite progressivement dans le réacteur sous agitation constante.

La suspension ainsi obtenue est filtrée par filtration sous vide puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée. Le précipité est ensuite remis en suspension dans 600 ml de solution aqueuse à pH de 10.

La solution 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.

La suspension obtenue est filtrée par filtration sous vide puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée.

Le produit obtenu est ensuite séché en étuve à 110°C pendant une nuit et finalement calciné à 500°C pendant 4 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 92 m^2/g

4h 900°C = 60 m^2/g

10h 1000°C = 34 m^2/g

10h 1100°C = 11 m^2/g

EXEMPLE 14

Cet exemple concerne la préparation d'une composition à base d'oxydes de cérium, de zirconium, d'étain et de lanthane dans les proportions respectives en masse d'oxyde de 21,5%, 72,6%, 1,1% et 4,8%. Il s'agit d'une composition à faible teneur en étain.

Dans un bécher agité, on introduit 225 g de solution de nitrate de zirconium (299 g/l exprimé en oxyde), 77 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation IV (255 g/l exprimé en oxyde), 11 g de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 1,7 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 111 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 13.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 95 m^2/g

4h 900°C = 65 m^2/g

10h 1000°C = 40 m^2/g

10h 1100°C = 15 m^2/g

EXEMPLE 15

Cet exemple concerne la préparation de la composition de l'exemple 5 selon une variante du procédé utilisant un tensio-actif et une solution de nitrate de cérium au degré d'oxydation IV.

Dans un bécher agité, on introduit 215 g de solution de nitrate de zirconium (299 g/l exprimé en oxyde), 77 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation IV (255 g/l exprimé en oxyde), 11 g de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 6,7 g de chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 113 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

La solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain est introduite progressivement dans le réacteur sous agitation constante.

La suspension ainsi obtenue est filtrée par filtration sous vide puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée. Le précipité est ensuite remis en suspension dans 600 ml de solution aqueuse à pH de 10.

La solution 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.

La suspension obtenue est filtrée par filtration sous vide puis lavée 2 fois avec 600 ml d'eau distillée.

On prélève 50 g du gateau de filtration.

Parallèlement, on a préparé un gel de laurate d'ammonium dans les conditions suivantes : on introduit 125 g d'acide laurique dans 68 ml d'ammoniaque (12 mol/l) et 250 ml d'eau distillée, puis on homogénéise à l'aide d'une spatule.

15 g de ce gel sont ajoutés au 50 g du précipité puis l'ensemble est malaxé jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

Le produit obtenu est ensuite séché en étuve à 110°C pendant une nuit et finalement calciné à 500°C pendant 4 heures en palier.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 94 m^2/g

4h 900°C = 67 m^2/g

10h 1000°C = 44 m^2/g

10h 1100°C = 20 m^2/g

10h 1200°C = 4 m^2/g

La teneur en chlorures de cette composition après calcination à 500°C est inférieure à 30 ppm.

EXEMPLE 16

Cet exemple concerne la préparation de la composition de l'exemple 5 selon une variante du procédé utilisant un tensio-actif et l'oxalate stanneux comme précurseur d'étain.

Dans un bécher agité, on introduit 215,5 g de solution de nitrate de zirconium (299 g/l exprimé en oxyde), 77 g de solution de nitrate de cérium à l'état d'oxydation IV (255 g/l exprimé en oxyde), 11,5 g de nitrate de lanthane (450 g/l exprimé en oxyde) et 3,9 g d'oxalate stanneux chlorure d'étain pentahydraté à l'état d'oxydation IV. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 400 ml d'une solution des sels de cérium, zirconium, lanthane et étain.

Dans un réacteur agité, on introduit 109 ml d'une solution d'ammoniaque (14,8 mol/l), 20 ml d'eau oxygénée à 30% (9,8 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 400 ml.

On procède ensuite comme dans l'exemple 15 excepté qu'un seul volume d'eau est utilisé lors des lavages.

On indique ci-dessous les surfaces obtenues après calcinations ultérieures à différentes températures.

4h 700°C = 100 m^2/g

4h 900°C = 67 m^2/g

10h 1000°C = 44 m^2/g

10h 1100°C = 18 m^2/g

Les différentes caractéristiques des compositions obtenues sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Exemple	Surface BET* m^2/g	TPR		OSC($ml.g^{-1}.s^{-1}$)	
		<500°C	max	300°C	400°C
5	30 (11)	350	350	0,55	2,10
6	45 (13)	330	330	0,30	1,20
7	24 (6)	375	375	0,65	1,98
8	15 (1,5)	405	590	0,05	0,36
9	22 (6)	370	370	0,25	1,23
10	15 (4,5)	355	355	0,40	1,40
11	15 (6)	315	315	0,60	1,85
12	29 (8)	315	315	0,80	2,15
13	34 (11)	330	330	0,55	2,15
14	40 (15)	390	390	0,15	0,90
15	44 (20)	330	330	1,05	2,60
16	44 (18)	340	340	0,75	2,10

* Les valeurs entre parenthèses dans cette colonne sont les valeurs de surface après calcination 10 heures à 1100°C.

REVENDICATIONS

1- Composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium, caractérisée en ce qu'elle contient de l'oxyde d'étain dans une proportion d'au plus 25% en masse d'oxyde.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de l'oxyde d'étain dans une proportion d'au plus 20%, plus particulièrement d'au plus 10% en masse d'oxyde.

3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient de l'oxyde d'étain dans une proportion d'au plus 5% en masse d'oxyde.

4- Composition selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport molaire Ce/Zr est compris entre 0,10 et 4, plus particulièrement entre 0,15 et 2,25.

5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en outre au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium.

6- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la proportion de l'oxyde de la terre rare précitée est d'au plus 35%, plus particulièrement d'au plus 10%.

7- Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que la terre rare précitée est choisie parmi l'yttrium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme.

8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente au moins un pic de réductibilité à une température inférieure à 500°C.

9- Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle présente une OSC d'au moins 0,3 ml d'O_2/g/s à 400°C.

10- Composition selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente une OSC d'au moins 0,35, plus particulièrement d'au moins 1 ml d'O_2/g/s à 400°C.

11- Composition selon l'une des revendications 1 à 4 et 9, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport Ce/Zr d'au moins 0,5 et une OSC d'au moins 0,1 ml d'O_2/g/s à 300°C.

12- Composition selon l'une des revendications 5 à 8 et 10, caractérisée en ce que la terre rare autre que le cérium n'est pas l'yttrium et en ce qu'elle présente une OSC d'au moins 0,2, plus particulièrement d'au moins 0,4 ml d'O_2/g/s à 300°C.

13- Composition selon l'une des revendications 1 à 4 et 9, caractérisée en ce qu'elle présente soit un rapport Ce/Zr d'au moins 1 et une surface spécifique après calcination à 1000°C, 10 heures, d'au moins 5 m^2/g, soit un rapport Ce/Zr inférieur à 1 et une surface spécifique après calcination à 1000°C, 10 heures, d'au moins 8 m^2/g.

14- Composition selon l'une des revendications 5 à 8 et 10, caractérisée en ce qu'elle présente soit un rapport Ce/Zr d'au moins 1 et une surface spécifique après calcination à 1000°C, 10 heures, d'au moins 5 m^2/g, soit un rapport Ce/Zr inférieur à 1 et une surface spécifique après calcination à 1000°C, 10 heures, d'au moins 15 m^2/g.

15- 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'étain et, le cas échéant, de la terre rare précitée;
- (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 calcine le précipité ainsi obtenu.

16- Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comprend une étape supplémentaire, intermédiaire entre l'étape (c) de chauffage et l'étape (d) de calcination précitées, dans laquelle on ajoute au précipité issu de l'étape (c) un additif qui est choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs

non ioniques, les polyéthylène-glycols et les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés.

17- Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium, du cérium, de l'étain et de la terre rare précitée un composé choisi parmi les nitrates, les acétates, les oxalates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.

18- Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisé en ce qu'on utilise dans le mélange de l'étape (a) un composé du cérium dans lequel celui-ci est sous forme de Ce III et/ou un composé de l'étain sous forme II et on ajoute un agent oxydant lors de l'étape (a) ou lors de l'étape (b), notamment à la fin de celle-ci.

19- Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que le chauffage du précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.

20- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 14.

21- 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 20 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 14.

22- Procédé de purification de l'air, cet air contenant au moins un composé du type monoxyde de carbone, éthylène, aldéhyde, amine, mercaptan, ozone et les composés organiques volatils ou des polluants atmosphériques tels que les acides gras, les hydrocarbures, en particulier les hydrocarbures aromatiques, les oxydes d'azote (pour l'oxydation du NO en NO_2) et les composés malodorants, caractérisé en ce qu'on met en contact l'air avec un système catalytique selon la revendication 20 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G25/02 C01G19/02 C01F17/00 B01J23/10 B01J23/14
B01J21/06 B01J37/03 B01J37/08 B01J37/12 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01G C01F B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 July 1994 (1994-07-06) column 5, lines 40-45; examples 1-5	1-22
A	US 6 214 306 B1 (BLANCHARD GILBERT ET AL) 10 April 2001 (2001-04-10) column 2, lines 47-59	1-22
A	FR 2 770 790 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 May 1999 (1999-05-14) column 1, lines 43-48; claim 1	1-22
A	EP 0 490 500 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 17 June 1992 (1992-06-17) column 2, lines 15-25	1-22

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 August 2005	09/09/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Arnotte, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/000593

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 149 121 A (* UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 5 June 1985 (1985-06-05) claims 1-17 table 1	1-22
A	US 5 364 825 A (NEUMANN ET AL) 15 November 1994 (1994-11-15) claims 1,4,11	1-22
A	EP 1 035 074 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU CO., LTD) 13 September 2000 (2000-09-13) claims 1-13	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0605274 A	06-07-1994	FR 2699524 A1	24-06-1994
		AT 179680 T	15-05-1999
		AU 668236 B2	26-04-1996
		AU 5234793 A	30-06-1994
		BR 9305146 A	01-11-1994
		CA 2111892 A1	22-06-1994
		DE 69324785 D1	10-06-1999
		DE 69324785 T2	02-12-1999
		DE 605274 T1	26-03-1998
		EP 0605274 A1	06-07-1994
		ES 2133372 T3	16-09-1999
		FI 935748 A	22-06-1994
		JP 2947449 B2	13-09-1999
		JP 6226094 A	16-08-1994
		KR 270153 B1	16-10-2000
		US 5693299 A	02-12-1997
		US 5712218 A	27-01-1998
		ZA 9309353 A	16-09-1994
US 6214306 B1	10-04-2001	FR 2736343 A1	10-01-1997
		AT 228970 T	15-12-2002
		AU 720555 B2	01-06-2000
		AU 6462196 A	05-02-1997
		BR 9609435 A	25-05-1999
		CA 2224409 A1	23-01-1997
		CN 1193948 A ,C	23-09-1998
		DE 69625237 D1	16-01-2003
		DE 69625237 T2	21-08-2003
		EP 0863846 A1	16-09-1998
		ES 2188767 T3	01-07-2003
		FI 980007 A	19-02-1998
		WO 9702213 A1	23-01-1997
		JP 3490456 B2	26-01-2004
		JP 10512191 T	24-11-1998
		NO 976144 A	03-03-1998
		ZA 9605464 A	24-04-1997
FR 2770790 A	14-05-1999	FR 2770790 A1	14-05-1999
		AT 235304 T	15-04-2003
		AU 1161599 A	31-05-1999
		BR 9814858 A	03-10-2000
		CA 2310123 A1	20-05-1999
		CN 1130247 C	10-12-2003
		DE 69812687 D1	30-04-2003
		DE 69812687 T2	11-12-2003
		EP 1030732 A1	30-08-2000
		WO 9924153 A1	20-05-1999
		JP 3571292 B2	29-09-2004
		JP 2001522713 T	20-11-2001
		NO 20002427 A	10-07-2000
		US 6358880 B1	19-03-2002
		ZA 9810197 A	14-05-1999
EP 0490500 A	17-06-1992	AT 115520 T	15-12-1994
		AU 648605 B2	28-04-1994
		AU 8796191 A	18-06-1992
		CA 2055725 A1	13-06-1992
		DE 69105934 D1	26-01-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2005/000593

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0490500 A		DE 69105934 T2	04-05-1995
		EP 0490500 A1	17-06-1992
		GB 2250735 A ,B	17-06-1992
		JP 4295014 A	20-10-1992
		US 5206192 A	27-04-1993
		ZA 9109760 A	30-09-1992
GB 2149121 A	05-06-1985	NONE	
US 5364825 A	15-11-1994	DE 4220859 A1	05-01-1994
		CA 2096081 A1	26-12-1993
		CN 1087290 A ,C	01-06-1994
		CZ 9301053 A3	16-02-1994
		DE 59301767 D1	11-04-1996
		EP 0575897 A1	29-12-1993
		ES 2083799 T3	16-04-1996
		JP 6071177 A	15-03-1994
		US 5449821 A	12-09-1995
EP 1035074 A	13-09-2000	EP 1035074 A1	13-09-2000
		JP 3595874 B2	02-12-2004
		JP 2000319019 A	21-11-2000
		US 6255242 B1	03-07-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000593

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01G25/02 C01G19/02 C01F17/00 B01J23/10 B01J23/14
B01J21/06 B01J37/03 B01J37/08 B01J37/12 B01D53/94

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01G C01F B01J B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 605 274 A (RHONE POULENC CHIMIE) 6 juillet 1994 (1994-07-06) colonne 5, ligne 40-45; exemples 1-5	1-22
A	US 6 214 306 B1 (BLANCHARD GILBERT ET AL) 10 avril 2001 (2001-04-10) colonne 2, ligne 47-59	1-22
A	FR 2 770 790 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 mai 1999 (1999-05-14) colonne 1, ligne 43-48; revendication 1	1-22
A	EP 0 490 500 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LTD) 17 juin 1992 (1992-06-17) colonne 2, ligne 15-25	1-22

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
29 août 2005	09/09/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Arnotte, E

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (Janvier 2004)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De[illegible]de Internationale No
PCT/FR2005/000593

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 2 149 121 A (* UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) 5 juin 1985 (1985-06-05) revendications 1-17 tableau 1	1-22
A	US 5 364 825 A (NEUMANN ET AL) 15 novembre 1994 (1994-11-15) revendications 1,4,11	1-22
A	EP 1 035 074 A (DAIICHI KIGENSO KAGAKU CO., LTD) 13 septembre 2000 (2000-09-13) revendications 1-13	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relati.. ..embres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2005/000593

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0605274 A	06-07-1994	FR 2699524 A1	24-06-1994
		AT 179680 T	15-05-1999
		AU 668236 B2	26-04-1996
		AU 5234793 A	30-06-1994
		BR 9305146 A	01-11-1994
		CA 2111892 A1	22-06-1994
		DE 69324785 D1	10-06-1999
		DE 69324785 T2	02-12-1999
		DE 605274 T1	26-03-1998
		EP 0605274 A1	06-07-1994
		ES 2133372 T3	16-09-1999
		FI 935748 A	22-06-1994
		JP 2947449 B2	13-09-1999
		JP 6226094 A	16-08-1994
		KR 270153 B1	16-10-2000
		US 5693299 A	02-12-1997
		US 5712218 A	27-01-1998
		ZA 9309353 A	16-09-1994
US 6214306 B1	10-04-2001	FR 2736343 A1	10-01-1997
		AT 228970 T	15-12-2002
		AU 720555 B2	01-06-2000
		AU 6462196 A	05-02-1997
		BR 9609435 A	25-05-1999
		CA 2224409 A1	23-01-1997
		CN 1193948 A ,C	23-09-1998
		DE 69625237 D1	16-01-2003
		DE 69625237 T2	21-08-2003
		EP 0863846 A1	16-09-1998
		ES 2188767 T3	01-07-2003
		FI 980007 A	19-02-1998
		WO 9702213 A1	23-01-1997
		JP 3490456 B2	26-01-2004
		JP 10512191 T	24-11-1998
		NO 976144 A	03-03-1998
		ZA 9605464 A	24-04-1997
FR 2770790 A	14-05-1999	FR 2770790 A1	14-05-1999
		AT 235304 T	15-04-2003
		AU 1161599 A	31-05-1999
		BR 9814858 A	03-10-2000
		CA 2310123 A1	20-05-1999
		CN 1130247 C	10-12-2003
		DE 69812687 D1	30-04-2003
		DE 69812687 T2	11-12-2003
		EP 1030732 A1	30-08-2000
		WO 9924153 A1	20-05-1999
		JP 3571292 B2	29-09-2004
		JP 2001522713 T	20-11-2001
		NO 20002427 A	10-07-2000
		US 6358880 B1	19-03-2002
		ZA 9810197 A	14-05-1999
EP 0490500 A	17-06-1992	AT 115520 T	15-12-1994
		AU 648605 B2	28-04-1994
		AU 8796191 A	18-06-1992
		CA 2055725 A1	13-06-1992
		DE 69105934 D1	26-01-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De[illegible]de Internationale No
PCT/FR2005/000593

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0490500 A		DE 69105934 T2	04-05-1995
		EP 0490500 A1	17-06-1992
		GB 2250735 A ,B	17-06-1992
		JP 4295014 A	20-10-1992
		US 5206192 A	27-04-1993
		ZA 9109760 A	30-09-1992
GB 2149121 A	05-06-1985	AUCUN	
US 5364825 A	15-11-1994	DE 4220859 A1	05-01-1994
		CA 2096081 A1	26-12-1993
		CN 1087290 A ,C	01-06-1994
		CZ 9301053 A3	16-02-1994
		DE 59301767 D1	11-04-1996
		EP 0575897 A1	29-12-1993
		ES 2083799 T3	16-04-1996
		JP 6071177 A	15-03-1994
		US 5449821 A	12-09-1995
EP 1035074 A	13-09-2000	EP 1035074 A1	13-09-2000
		JP 3595874 B2	02-12-2004
		JP 2000319019 A	21-11-2000
		US 6255242 B1	03-07-2001