

(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  
7 octobre 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/085806 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : F01N (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, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/000647
- (22) Date de dépôt international : 17 mars 2004 (17.03.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 03/03289 18 mars 2003 (18.03.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA ELECTRONICS AND CATALYSIS [FR/FR]; Z.I. 26, rue Chef de Baie, F-17041 La Rochelle (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LARCHER, Olivier [FR/FR]; 34, rue Cheverny, F-17180 Périgny (FR). ROHART, Emmanuel [FR/FR]; 43, rue du Moulin, F-17138 Puilboreau (FR).
- (74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, IT, 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 : — sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport
- 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: REDUCED MAXIMUM REDUCTIBILITY TEMPERATURE ZIRCONIUM OXIDE AND CERIUM OXIDE BASED COMPOSITION, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF AS A CATALYST

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDE DE CERIUM A TEMPERATURE MAXIMALE DE REDUCTIBILITE REDUITE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR

(57) Abstract: The invention relates to a composition based on zirconium oxide and cerium oxide with a proportion of zirconium oxide amounting to at least 50 % by mass, having a maximum reductibility temperature of no more than 500° C and a specific surface of at least 40m<sup>2</sup>/g after 6 hours calcination at 500 °C in the form of a tetragonal phase. The composition is obtained by a method wherein a mixture of zirconium and cerium compounds is precipitated; the medium thus obtained, containing a precipitate, is heated, an additive is added, said additive being selected from anionic surfactants, non-ionic surfactants, polyethylene glycols, carboxylic acids and the salts thereof and carboxymethyl fatty alcohol ethoxylate-type surfactants, to a medium from the previous step or to the separated precipitate, the precipitate is then ground and the precipitate is calcinated. The composition can be used as a catalyst.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium dans une proportion d'oxyde de zirconium d'au moins 50% en masse, qui présente une température maximale de réductibilité d'au plus 500°C et une surface spécifique d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 500°C et qui est sous forme d'une phase tétragonale. Cette composition est obtenue par un procédé dans lequel on fait précipiter avec une base un mélange des composés de zirconium et de cérium; on chauffe le milieu obtenu qui contient un précipité; puis on ajoute 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, soit au milieu issu de l'étape précédente soit au précipité séparé, puis on soumet à un broyage le précipité et on calcine le précipité. La composition peut être utilisée comme catalyseur.

WO 2004/085806 A2

COMPOSITION A BASE D'OXYDE DE ZIRCONIUM ET D'OXYDE DE  
CERIUM A TEMPERATURE MAXIMALE DE REDUCTIBILITE REDUITE,  
SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME  
CATALYSEUR

5

La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium à température maximale de réductibilité réduite, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur.

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 deux constituants particulièrement importants et intéressants pour ce type de catalyseurs. Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface  
20 spécifique importante 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  
25 capter l'hydrogène. Elle est due au cérium dans le cas des compositions du type de celles de l'invention, le cérium ayant la propriété de se réduire ou de s'oxyder. Cette réductibilité et, par conséquent, l'efficacité de 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.  
30 Or, il existe un besoin en catalyseurs pour lesquels cette température soit abaissée et donc en catalyseurs dont les performances soient élevées, dans des gammes de températures plus faibles.

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

35 Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium dans une proportion d'oxyde de zirconium d'au moins 50% en masse, et elle est caractérisée en ce qu'elle présente une température maximale de réductibilité d'au plus 500°C et une surface

spécifique d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 500°C et en ce qu'elle est sous forme d'une phase tétragonale.

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 lanthanides, on entend 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 compositions de l'invention sont du type oxydes mixtes, à base d'oxyde de zirconium et qui comprennent en outre de l'oxyde de cérium. Elles peuvent comprendre aussi au moins un autre élément choisi parmi les lanthanides autres que le cérium. On peut donc avoir dans ce cas des compositions ternaires ou quaternaires notamment. L'élément précité peut être plus particulièrement choisi parmi le lanthane, le néodyme ou le praséodyme. On peut citer plus particulièrement les compositions à base de zirconium, de cérium, de praséodyme et de lanthane, celles à base de zirconium, de cérium, de néodyme et de lanthane et celles à base de zirconium, de cérium, de praséodyme et de néodyme.

Les compositions de l'invention ont une structure spécifique. Elles se présentent sous la forme d'une phase tétragonale. Plus précisément, la phase tétragonale est majoritaire. Par majoritaire on entend que l'intensité du pic de diffraction correspondant à la face cristalline (111) de la phase tétragonale de l'oxyde mixte de la composition est au moins égale à 1 fois l'intensité de la raie principale de toute autre phase présente, plus particulièrement au moins égale à 4 fois. On peut citer notamment comme autre phase de ce type l'oxyde de zirconium pur dans ses variétés tétragonale ou monoclinique, ou encore l'oxyde de cérium pur.

Cette structure est déterminée par analyse par diffraction RX sur un produit qui a subi une calcination à une température d'au moins 900°C, 6 heures.

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions de l'invention peuvent se présenter sous la forme d'une solution solide pure de l'oxyde de cérium et, éventuellement, de l'autre élément. On entend par là que le cérium et, le cas échéant, l'autre élément 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, traduisant ainsi l'incorporation du cérium et de l'autre élément dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

Les teneurs des différents constituants dans les compositions de l'invention peuvent varier. Ces teneurs sont exprimées ici et pour l'ensemble de la description en masse d'oxyde ( $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $TR_2O_3$ , TR désignant le lanthanide autre que le cérium) par rapport à l'ensemble de la composition. La teneur en zirconium est d'au moins 50%, plus particulièrement d'au moins 65% et encore plus particulièrement d'au moins 70%. Pour le cérium, cette teneur est généralement inférieure à 50%, plus particulièrement d'au plus 40% et encore plus particulièrement d'au plus 25%. La teneur en l'autre élément éventuel est habituellement d'au plus 15% et elle peut être plus particulièrement d'au plus 10% et elle peut être comprise entre 3% et 10%. Dans le cas des compositions sous forme de solutions solides, les teneurs limites supérieures en terre(s) rare(s) autre(s) que le cérium ne sont en fait imposées que par la seule limite de solubilité de cet ou ces éléments dans l'oxyde de zirconium.

Les compositions de l'invention ont pour caractéristique essentielle le fait de présenter une température maximale de réductibilité d'au plus 500°C. Cette température maximale de réductibilité peut être d'au plus 480°C et encore plus particulièrement d'au plus 400°C. Ainsi, cette température maximale peut être comprise entre 300°C et 500°C et notamment entre 350°C et 450°C.

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 maximale de réductibilité 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.

Les compositions de l'invention présentent aussi des caractéristiques de surface spécifique. En effet, tout en présentant une température maximale de

réductibilité réduite, elles offrent en outre des surfaces spécifiques élevées même à hautes températures.

Ainsi, les compositions de l'invention possèdent une surface spécifique après calcination 6 heures sous air à 500°C qui est d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g. Cette surface peut être d'au moins 60 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 70 m<sup>2</sup>/g et encore plus particulièrement d'au moins 80 m<sup>2</sup>/g après calcination à la même température sur la même durée. L'invention peut permettre l'obtention de compositions présentant toujours à cette même température et sur la même durée une surface pouvant atteindre au moins 89 m<sup>2</sup>/g.

A température encore plus élevée, les compositions de l'invention présentent une surface spécifique d'au moins 30 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 900°C, cette surface pouvant être d'au moins 45 m<sup>2</sup>/g. L'invention peut permettre l'obtention de compositions présentant toujours à cette même température et sur la même durée une surface pouvant atteindre au moins 53 m<sup>2</sup>/g.

Enfin, des surfaces spécifiques d'au moins 25 m<sup>2</sup>/g, voire d'au moins 30 m<sup>2</sup>/g peuvent être atteintes après calcination 6 heures à 1000°C. L'invention peut permettre l'obtention de compositions présentant toujours à cette même température et sur la même durée une surface pouvant atteindre au moins 40 m<sup>2</sup>/g.

Une caractéristique préférentielle des compositions de l'invention est qu'elles sont exemptes de soufre. On entend par là que la teneur en soufre est inférieure à 200ppm, de préférence inférieure à 100ppm. Cette teneur est exprimée en masse de sulfate (SO<sub>4</sub>) par rapport à l'ensemble de la composition.

On notera enfin que les compositions de l'invention présentent, comme indiqué plus haut, une température maximale de réductibilité faible tout en pouvant être exemptes de tout métal du type susceptible d'activer l'hydrogène à des températures basses, c'est à dire inférieures à 300°C, comme les métaux nobles (platine, palladium, ruthénium, rubidium, iridium, or, argent, manganèse, bismuth) ou encore les métaux du groupe VIII comme le nickel et le fer.

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 de zirconium, de cérium et, éventuellement, d'un élément précité;

- (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; puis
- (d) soit on ajoute d'abord 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 au milieu issu de l'étape précédente et on sépare ensuite éventuellement ledit précipité;
- 5 10 précipité;
- (d') soit on sépare d'abord ledit précipité et on ajoute ensuite ledit additif au précipité;
- (e) on soumet à un broyage le précipité obtenu à l'étape précédente (d) ou (d');
- (f) on calcine le précipité ainsi obtenu.

La première étape du procédé consiste donc à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium, d'un composé du cérium et éventuellement d'au moins un composé de l'élément précité 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 et de lanthanide. 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. 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 cérique, par exemple le nitrate cérique, 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 cérique tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première intéressante.

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

ajustée par l'addition d'une base ou d'un acide. Il est cependant autant 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  
5 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.

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

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  
20 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  
25 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  
30 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 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  
35 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  
5 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  
10 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.

15 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.  
20 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 ( $1,65 \cdot 10^7$  Pa), de  
25 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.

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

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

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

L'étape suivante du procédé peut se faire selon deux variantes.

Selon une première variante, on ajoute au milieu réactionnel issu de l'étape précédente un additif qui est 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. 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 ou propoxylés, notamment ceux de la marque ALKAMULS<sup>®</sup>, les sarcosinates de formule  $R-C(O)N(CH_3)CH_2COO^-$ , les bétaïnes de formule  $RR'NH-CH_3-COO^-$ , R et R' étant des groupes alkyles ou alkylaryles, les esters phosphates, notamment ceux de la marque RHODAFAC<sup>®</sup>, les sulfates comme les sulfates d'alcool les sulfates d'éther alcool et les éthoxylats d'alcanolamide sulfatés, les sulfonates comme les sulfosuccinates, les alkyl benzène ou alkyl naphtalène sulfonates. On notera toutefois que les tensio-actifs contenant du soufre ne seront pas utilisés dans le cas de la préparation des compositions exemptes de soufre qui ont été décrites plus haut.

Comme tensioactif non ionique on peut mentionner les tensioactifs acétyléniques, les alcools gras éthoxylés ou propoxylés, par exemple ceux des marques RHODASURF<sup>®</sup> ou ANTAROX<sup>®</sup>, les alcanolamides, les oxydes d'amine, les alcanolamides éthoxylés, les amines éthoxylées ou propoxylées à longues chaînes, par exemple ceux de la marque RHODAMEEN<sup>®</sup>, les copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, les dérivés du sorbitan, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, les esters polyglycère et leurs dérivés éthoxylés, les alkylamines, les alkylimidazolines, les huiles éthoxylées et les alkylphénols éthoxylés ou propoxylés, notamment ceux de la marque IGEPAL<sup>®</sup>. On peut citer aussi en particulier les produits cités dans WO-98/45212 sous les marques IGEPAL<sup>®</sup>, DOWANOL<sup>®</sup>, RHODAMOX<sup>®</sup> et ALKAMIDE<sup>®</sup>.

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, stéarique, hydroxystéarique, éthyl-2-hexanoïque et béhénique. Comme acides dicarboxyliques, on peut mentionner les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque et sébacique.

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

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

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

Par produit du type éthoxylats d'alcool gras carboxyméthylés on entend 15 les produits constitués d'alcools gras éthoxylés ou propoxylés comportant en bout de chaîne un groupement  $\text{CH}_2\text{-COOH}$ .

Ces produits peuvent répondre à la formule :



dans laquelle  $\text{R}_1$  désigne une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, 20 dont la longueur est généralement d'au plus 22 atomes de carbone, de préférence d'au moins 12 atomes de carbone;  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  peuvent être identiques et représenter l'hydrogène ou encore  $\text{R}_2$  peut représenter un groupe  $\text{CH}_3$  et  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  représentent l'hydrogène;  $n$  est un nombre entier non nul pouvant aller jusqu'à 50 et plus particulièrement compris entre 5 et 15, 25 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  $\text{R}_1$  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  $\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$ .

Après l'addition du tensio-actif, on sépare éventuellement le précipité du milieu liquide par tout moyen connu. 30

Une autre variante consiste à séparer d'abord le précipité issu de l'étape (c) puis à ajouter l'additif tensioactif à ce précipité.

La quantité de tensio-actif utilisée, exprimée en pourcentage en poids d'additif par rapport au poids de la composition calculé en oxyde, est 35 généralement comprise entre 5% et 100% plus particulièrement entre 15% et 60%.

L'étape suivante du procédé consiste à soumettre à un broyage le précipité obtenu à l'étape précédente.

Ce broyage peut être réalisé de différentes manières.

Une première manière consiste à réaliser un broyage à haute énergie du type broyage humide. Un tel broyage se fait sur le précipité humide qui a été obtenu soit à l'issue de l'étape (d') soit à l'issue de l'étape (d) dans le cas où  
5 ce précipité a bien été séparé de son milieu liquide d'origine. Le broyage humide peut se faire dans un broyeur à billes par exemple.

Une seconde manière consiste à effectuer un broyage à énergie moyenne en soumettant à un cisaillement une suspension du précipité, par exemple en utilisant un broyeur colloïdal ou une turbine d'agitation. Cette  
10 suspension peut être une suspension aqueuse qui a été obtenue après remise en dispersion dans l'eau du précipité obtenu à l'issue des étapes (d) ou (d'). Ce peut être aussi la suspension directement obtenue à la fin de l'étape (d) après l'addition du tensioactif sans qu'il y ait eu une séparation du précipité du milieu liquide.

15 A l'issue du broyage, le produit obtenu peut éventuellement être 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  
20 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.

Selon un premier mode de réalisation, la calcination a lieu sous atmosphère oxydante, par exemple sous air. Dans ce cas, la calcination se fait  
25 généralement à une température comprise entre 300 et 1000°C sur une durée qui est généralement d'au moins 30 minutes.

Selon un second mode de réalisation, et ce mode de réalisation est tout particulièrement préféré lorsque le broyage mis en œuvre à l'étape précédente  
(e) est un broyage à énergie moyenne, la calcination se fait sous balayage  
30 d'un gaz inerte dans un premier temps puis sous atmosphère oxydante dans un second temps.

Dans ce cas, le gaz inerte peut être plus particulièrement l'azote. Cette première calcination se fait alors à une température qui est comprise  
35 généralement entre 800°C et 1000°C sur une durée d'au moins 1 heure. La calcination sous atmosphère oxydante se fait à une température qui peut être comprise entre 300°C et 700°C pendant au moins 30 minutes.

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  
5 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  
10 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  
15 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  
20 diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, 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  
25 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  
30 catalytiques et les compositions de l'invention peuvent enfin être utilisés comme pièges à NOx.

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  
35 compositions 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.

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 l'utilisation d'une composition ou  
5 d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

Des exemples concrets mais non limitatifs vont maintenant être donnés.

Dans ces exemples, le taux de réductibilité qui est donné représente le  
10 pourcentage de cérium réduit, étant entendu qu'1/2 mole d'H<sub>2</sub> consommée et mesurée par la méthode précisée ci-dessous correspond à 1 mole de CeIV réduit.

La mesure de réductibilité est faite par réduction programmée en  
température de la manière suivante. On utilise un appareil MI-100 Altamira  
avec un réacteur en silice et un échantillon de 200mg qui a été préalablement  
15 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 30ml/mn. La montée en température se fait de l'ambiante à 900°C à raison de 10°C/mn. La détection du signal se fait avec un détecteur de conductivité thermique à 70mA. Le captage de l'hydrogène est calculé à partir de la surface manquante du signal d'hydrogène de la ligne de  
20 base à la température ambiante à la ligne de base à 900°C. La température maximale de réductibilité telle que définie plus haut est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé au cœur de l'échantillon.

#### EXEMPLE 1

25 Cet exemple concerne la préparation d'une composition dont les teneurs exprimées en pourcentages massiques sont de 72% en oxyde de zirconium, 21% en oxyde de cérium, 2% en oxyde de lanthane et 5% en oxyde de néodyme.

Dans un bécher agité, on introduit 900 ml de nitrate de zirconium (80g/l),  
30 42,3 ml de nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l), 4,4 ml de nitrate de lanthane (454 g/l) et 9,5 ml de nitrate de néodyme (524 g/l). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de ces nitrates.

Dans un réacteur agité, on introduit 250 ml d'une solution d'ammoniaque  
35 (12 mol/l), 74 ml d'eau oxygénée (110 volumes) 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 de manière à obtenir une suspension.

La suspension 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 ainsi obtenue est alors filtrée sur Büchner. On récupère un précipité de couleur jaune pâle contenant 20 % en masse d'oxyde.

On prélève 76 g de ce précipité, que l'on place dans un broyeur à billes (Molinox PE 075 de marque Netzch).

Parallèlement, on a préparé un gel de laurate d'ammonium dans les conditions suivantes : on introduit 250 g d'acide laurique dans 135 ml d'ammoniaque (12 mol/l) et 500 ml d'eau distillée, puis on homogénéise à l'aide d'une spatule.

24 g de ce gel sont ajoutés au précipité dans le broyeur à billes. On complète avec 100 ml d'eau distillée et 250 ml de billes de zircone (diamètre compris entre 0,4 et 0,7 mm). L'ensemble est broyé à 1500 tr/min pendant 60 minutes.

Le précipité est ensuite lavé sur un tamis pour récupération des billes de broyage. La suspension obtenue est alors séchée à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. Le produit séché est ensuite porté à 900°C, sous air, pendant 4 heures en palier.

Les caractéristiques du produit sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Surface	
6h 500°C	83 m <sup>2</sup> /g
6h 900°C	50 m <sup>2</sup> /g
6h 1000°C	38 m <sup>2</sup> /g
Température maximale de réductibilité	475°C
Taux de réductibilité	80%
Structure	phase tétragonale à 100%

25

## EXEMPLE 2

On prépare une composition présentant les mêmes teneurs en oxydes de zirconium, de cérium, de lanthane et de néodyme que dans l'exemple 1.

On procède comme dans l'exemple 1 jusqu'au traitement de la suspension dans l'autoclave. Après refroidissement à température ambiante à

30

l'issue de ce traitement, on prélève 500ml de la suspension. On y ajoute 8g d'acide laurique. Après homogénéisation, on soumet le mélange obtenu à un cisaillement avec un appareil Ultraturax® à une vitesse de 1000tr/min pendant 15 minutes.

- 5 La suspension obtenue est ensuite filtrée sur un Buchner. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 50°C pendant 12 heures. Le produit séché est disposé dans un réacteur tubulaire à quartz. Une calcination en lit traversé est ensuite réalisée sous azote avec un débit de 100cm<sup>3</sup>/min. La température est de 900°C et la durée de la calcination est de 4 heures. A l'issue de cette
- 10 calcination, on revient à la température ambiante sous azote. On effectue ensuite une deuxième calcination à 500°C deux heures en palier sous une atmosphère à 10% d'oxygène dans l'azote.

Les caractéristiques du produit sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

15

Tableau 2

Surface	
6h 500°C	84 m <sup>2</sup> /g
6h 900°C	46 m <sup>2</sup> /g
6h 1000°C	37 m <sup>2</sup> /g
Température maximale de réductibilité	375°C
Taux de réductibilité	80%
Structure	phase tétragonale à 100%

## REVENDEICATIONS

- 1- Composition à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium dans une proportion d'oxyde de zirconium d'au moins 50% en masse, caractérisée en ce qu'elle présente une température maximale de réductibilité d'au plus 500°C et une surface spécifique d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 500°C et en ce qu'elle est sous forme d'une phase tétragonale.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un autre élément choisi parmi les lanthanides autres que le cérium.
- 3- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un lanthanide choisi parmi le lanthane, le néodyme et le praséodyme.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une proportion en oxyde de zirconium d'au moins 65% en masse.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une température maximale de réductibilité d'au plus 480°C, plus particulièrement d'au plus 400°C.
- 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 70 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement d'au moins 80 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 500°C.
- 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 30 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 900°C.
- 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 45 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 900°C.

- 9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 25 m<sup>2</sup>/g après calcination 6 heures à 1000°C.
- 5 10- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'une solution solide du cérium, avec éventuellement l'autre élément précité, dans l'oxyde de zirconium.
- 10 11- 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 de zirconium, de cérium et, éventuellement, d'un élément précité;
  - (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
  - 15 - (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité; puis
  - (d) soit on ajoute d'abord 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 au milieu issu de l'étape précédente et on sépare ensuite
  - 20 éventuellement ledit précipité;
  - (d') soit on sépare d'abord ledit précipité et on ajoute ensuite ledit additif au précipité;
  - (e) on soumet à un broyage le précipité obtenu à l'étape précédente;
  - (f) on calcine le précipité ainsi obtenu.
- 25 12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on calcine le précipité soit sous atmosphère oxydante soit sous gaz inerte dans un premier temps puis sous atmosphère oxydante dans un second temps.
- 30 13- Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium, du cérium et de l'élément précité un composé choisi parmi les nitrates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.
- 35 14- Procédé selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce qu'on utilise un sol comme composé du zirconium ou du cérium.

- 15- Procédé selon l'une des revendications 11 à 14, 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 on ajoute un agent oxydant lors de l'étape (a) ou lors de l'étape (b), notamment à la fin de celle-ci.
- 5
- 16- Procédé selon l'une des revendications 11 à 15, caractérisé en ce que la mise en présence du mélange précité avec un composé basique lors de l'étape (b) se fait en introduisant ledit mélange dans une solution de ce composé basique.
- 10
- 17- Procédé selon l'une des revendications 11 à 16 caractérisé en ce que le chauffage du précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.
- 15
- 18- Procédé selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisé en ce qu'on met en œuvre un broyage humide.
- 19- Procédé selon l'une des revendications 11 à 17, caractérisé en ce qu'on effectue le broyage en soumettant à un cisaillement une suspension du précipité.
- 20
- 20- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 10.
- 25
- 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 10.