

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11) N° de publication : **2 852 596**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national : **03 03291**

51) Int Cl⁷ : C 04 B 35/50, C 04 B 35/48, B 01 J 23/10, B 01 D 53/
94 // (B 01 J 23/10, 101:50)

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 18.03.03.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.09.04 Bulletin 04/39.

56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71) Demandeur(s) : RHODIA ELECTRONICS AND CATA-
LYSIS Société par actions simplifiée — FR.

72) Inventeur(s) : LARCHER OLIVIER, ROHART EMMA-
NUEL et MONIN DAVID.

73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

54) COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE CERIUM ET DE ZIRCONIUM A SURFACE SPECIFIQUE STABLE
ENTRE 900°C ET 1000°C, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR.

57) La composition de l'invention, selon un premier mode
de réalisation, consiste essentiellement en un oxyde de cé-
rium et en un oxyde de zirconium. Selon un second mode
de réalisation, cette composition est à base d'un oxyde de
cérium, d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde
d'une terre rare autre que le cérium. Après une première
calcination à 900°C pendant 4 heures puis une seconde cal-
cination à 1000°C pendant 10 heures, elle présente une va-
riation de sa surface spécifique d'au plus 20% dans le cas
du premier mode et d'au plus 15% dans le cas du second.
La composition de l'invention peut être utilisée comme cata-
lyseur notamment pour le traitement des gaz d'échappe-
ment des moteurs à combustion interne.

FR 2 852 596 - A1



COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE CERIUM ET DE ZIRCONIUM A
SURFACE SPECIFIQUE STABLE ENTRE 900°C ET 1000°C, SON
PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME
CATALYSEUR

5

La présente invention concerne des compositions à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et, éventuellement d'un oxyde d'une autre terre rare, à surface spécifique stable entre 900°C et 1000°C, son procédé de
10 préparation et son utilisation comme catalyseur.

On sait que l'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement intéressants des catalyseurs pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile), notamment pour les
15 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").

20 Les catalyseurs de ce type disponibles actuellement sont généralement capables de conserver une surface spécifique à une valeur relativement importante pour des températures comprises entre environ 900°C et 1200°C. Toutefois, la variation de cette surface entre les deux bornes de températures ci-dessus peut être très importante dans les cas des catalyseurs connus et il y
25 a un besoin pour des produits pouvant ne présenter qu'une faible variation relative de surface dans cette gamme de températures. Une faible variation permet en effet de diminuer le frittage des métaux précieux qui sont déposés sur les catalyseurs et donc de rendre ces métaux plus accessibles dans toute la gamme de températures concernée.

30 L'objet de l'invention est la mise au point de tels produits.

Dans ce but, et selon un premier mode de réalisation, la composition de l'invention consiste essentiellement en un oxyde de cérium et en un oxyde de zirconium, et elle est caractérisée en ce qu'après une première calcination à 900°C pendant 4 heures, puis une seconde calcination à 1000°C pendant 10
35 heures, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 20%.

Selon un second mode de réalisation, la composition de l'invention est à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, et elle est caractérisée en ce qu'après

une première calcination à 900°C pendant 4 heures, puis une seconde calcination à 1000°C pendant 10 heures, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 15%.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de telles compositions qui est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:

- 5 - (a) on forme un mélange comprenant des composés de cérium, de zirconium 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;
- 10 - (c) on chauffe en milieu aqueux ledit précipité;
- (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un tensio-actif choisi parmi ceux du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.

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

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

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

Les teneurs sont données en oxydes sauf indication contraire. L'oxyde de
25 cérium est sous forme d'oxyde cérique.

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 se présentent selon deux modes de
30 réalisation qui diffèrent par la nature de leurs constituants. Selon le premier mode, ces compositions consistent essentiellement en de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium. On entend par là que 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.

35 Les proportions relatives de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium peuvent varier dans une large gamme. Ainsi, le rapport massique oxyde de cérium/oxyde de zirconium peut varier entre 10/90 et 90/10, plus

particulièrement entre 20/80 et 60/40 et encore plus particulièrement entre 20/80 et 40/60.

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 d'au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium. Il s'agit donc dans ce cas de compositions qui contiennent au moins trois oxydes et, plus particulièrement, quatre. La terre rare autre que le cérium peut être notamment choisie parmi l'yttrium, le lanthane, le néodyme et le praséodyme et leur combinaison. On peut citer ainsi plus particulièrement comme compositions selon ce second mode celles à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium et d'oxyde de lanthane, celles à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium, d'oxyde de lanthane et d'oxyde de néodyme et celles à base d'oxyde de cérium, d'oxyde de zirconium, d'oxyde de lanthane et d'oxyde de praséodyme.

Toujours dans le cas de ce second mode, la teneur en oxyde de la terre rare autre que le cérium est généralement d'au plus 30% en masse et notamment d'au plus 20% par rapport à l'ensemble de la composition. Cette teneur peut être plus particulièrement d'au plus 15% et encore plus particulièrement d'au plus 10%. Elle est aussi habituellement d'au moins 1% et plus particulièrement d'au moins 5%. Dans le cas de ce second mode, le rapport massique oxyde de cérium/oxyde de zirconium peut varier notamment entre 0,25 et 4, plus particulièrement entre 0,25 et 2 et encore plus particulièrement entre 0,25 et 1.

La caractéristique essentielle des compositions de l'invention est la stabilité de leur surface entre 900°C et 1000°C. Pour la présente description, cette stabilité est mesurée par la variation entre la surface (S_{900}) présentée après calcination à 900°C pendant 4 heures, la surface (S_{1000}) présentée après calcination à 1000°C pendant 10 heures et la surface (S_{1200}) présentée après calcination à 1200°C pendant 10 heures, cette variation étant exprimée par les rapports respectifs $(S_{900} - S_{1000})/S_{900}$ et $(S_{1000} - S_{1200})/S_{1000}$ exprimés en %.

Dans le cas du premier mode de réalisation, cette variation entre 900°C et 1000°C est d'au plus 20%. Dans le cas du second mode, cette variation entre 900°C et 1000°C est d'au plus 15%.

Ces variations peuvent être même plus faibles c'est à dire inférieure à 10% voire inférieure à 5%. Selon un mode de réalisation préféré, ces variations peuvent être nulles ou proches de 0.

Cette stabilité peut s'observer aussi entre 900°C et 1100°C, c'est à dire que les variations de surface qui ont été données ci-dessus entre 900°C et

1000°C (notamment au plus 20% et au plus 15% selon respectivement le premier ou le second mode) s'appliquent de même dans la gamme de 900°C, 4 heures à 1100°C, 10 heures.

5 Cette stabilité se manifeste aussi à plus haute température. Ainsi, après une troisième calcination à 1200°C, les compositions présentent une variation de surface spécifique, mesurée entre la valeur de la surface après calcination à 1000°C et celle de la surface après calcination à 1200°C, d'au plus 75%, de préférence d'au plus 60%.

10 Les surfaces spécifiques des compositions de l'invention peuvent varier dans une large gamme. Généralement, cette surface spécifique après calcination à 900°C pendant 4 heures est d'au moins 8m²/g. Dans le cas des compositions selon le second mode, cette surface peut être plus particulièrement d'au moins 15m²/g notamment. L'invention permet d'obtenir dans les mêmes conditions de température et de durée des compositions
15 ayant des surfaces allant jusqu'à au moins 15m²/g pour celles du premier mode et au moins jusqu'à 35m²/g pour celle du second mode. A 1000°C et après 10 heures, des valeurs sensiblement identiques peuvent se présenter compte tenu de la stabilité de la surface entre ces deux températures.

20 Après calcination à 1200°C pendant 10 heures, les compositions de l'invention présentent une surface d'au moins 3m²/g, de préférence d'au moins 5m²/g, plus particulièrement d'au moins 8m²/g, notamment dans le cas des compositions selon le second mode pour ces deux dernières valeurs.

25 Les compositions de l'invention ont en outre comme propriété supplémentaire une capacité de stockage de l'oxygène (OSC) sensiblement constante entre 900°C et 1000°C. Ainsi, pour un produit calciné à 1000°C, la diminution de l'OSC est d'au plus 20%, de préférence d'au plus 15%, par rapport à la valeur de l'OSC du produit calciné à 900°C.

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

30 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 de la terre rare précitée.

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

35 Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium, de cérium et de terre rare. Ces composés peuvent être choisis parmi les nitrates, les sulfates, les acétates, les chlorures, les nitrates céri-ammoniacaux.

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

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 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 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.

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

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

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

Ce chauffage peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel obtenu après réaction avec le composé basique ou sur une suspension obtenue après séparation du précipité du milieu réactionnel, lavage éventuel et remise dans l'eau du précipité. La température à laquelle est chauffé le milieu est 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 ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de

préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

5 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. 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
10 entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait 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.

15 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.

20 Dans une étape suivante (d) du procédé, on ajoute au précipité ainsi obtenu 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
25 bout de chaîne un groupement $\text{CH}_2\text{-COOH}$.

Ces produits peuvent répondre à la formule :



dans laquelle R_1 désigne une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, dont la longueur est généralement d'au plus 22 atomes de carbone, de
30 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
35 d'un mélange de produits de la formule ci-dessus pour lesquels R_1 peut être saturé et insaturé respectivement ou encore des produits comportant à la fois des groupements $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ et $\text{-C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-}$.

On notera aussi qu'il est tout à fait possible d'utiliser en mélange plusieurs tensio-actifs du type ci-dessus.

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. 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 tensioactif utilisée peut varier entre environ 30% et 200% et notamment entre 50% et 200% , quantité exprimée en masse de tensioactif par rapport à la masse de la composition. Plus particulièrement, cette quantité peut être comprise entre 50% et 150% et encore plus particulièrement entre 50% et 100%.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré est ensuite calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit formé 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. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 300 et 900°C.

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

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

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

Ces systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi particulièrement bien adaptés à, et donc utilisable dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'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 composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion, l'oxydation catalytique des suies émises par les moteurs à combustion interne comme les moteurs diesel ou essence fonctionnant en régime pauvre. Les systèmes catalytiques et les compositions de l'invention peuvent enfin être utilisés comme pièges à NOx.

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

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

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLES

On prépare différentes compositions selon le mode opératoire donné ci-dessous.

5 Dans un bécher agité, on introduit du nitrate de zirconium (80g/l), du nitrate de cérium à l'état d'oxydation III (496 g/l) et, selon les différentes compositions préparées, du nitrate de lanthane (454 g/l), du nitrate de néodyme (524 g/l) et/ou du nitrate de praséodyme. On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de ces nitrates.

10 Dans un réacteur agité, on introduit une solution d'ammoniaque (12 mol/l), de l'eau oxygénée (110 volume) puis on complète avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 1 litre. La quantité d'ammoniaque est calculée de façon à représenter 1,4 fois en mole la quantité d'ions nitrate présents dans le mélange à précipiter. La quantité d'eau oxygénée est calculée de façon à représenter 6 fois en mole la quantité d'ions cérium. 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.

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

A une masse Y (g) du précipité on mélange Z (g) d'un gel contenant U% en masse de tensio-actif jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Le tensio-actif est un mélange de produits éthoxylés de formule R-O(-CH₂-CH₂-O)₉-CH₂-COOH où R est une chaîne carbonée de type palmitique (saturée) C₁₆H₃₃ ou de type oléïque (chaîne insaturée) C₁₈H₃₅ et de masse moléculaire moyenne de 825.

Le mélange obtenu est ensuite porté à 900°C pendant 4 heures en palier.

30 On donne dans le tableau 1 ci-dessous les valeurs de X, Y, Z et U pour les différents exemples.

Tableau 1

Exemples	X	Y	Z	U
1	18,8	50	9,4	100
2	19	50	6,17	90
3	22,3	50	7,25	90
4	30,5	48	9,52	90
5	25,9	50	15,15	100
6	19,8	50	3,86	90

- 5 On donne dans le tableau 2 ci-dessous les caractéristiques des compositions préparées.

Tableau 2

Exemple	Composition	Proportion (% en masse d'oxyde)
1	ZrO ₂ /CeO ₂ /La ₂ O ₃ /Nd ₂ O ₃	72/21/2/5
2	ZrO ₂ /CeO ₂ /La ₂ O ₃ /Nd ₂ O ₃	65/22/6,5/6,5
3	ZrO ₂ /CeO ₂ /La ₂ O ₃	55/40/5
4	ZrO ₂ /CeO ₂ /La ₂ O ₃ /Pr ₂ O ₃	30/60/3/7
5	ZrO ₂ /CeO ₂	60/40
6	ZrO ₂ /CeO ₂ /La ₂ O ₃ /Nd ₂ O ₃	72/21/2/5

- 10 On donne dans le tableau 3 ci-dessous pour les différents exemples les valeurs de surface et leur variation à différentes températures.

Tableau 3

Exemple	Surface spécifique en m ² /g				
	900°C (4h)	1000°C (10h)	Variation*	1200°C (10h)	Variation**
1	21,2	20,3	4%	9,6	50%
2	18,2	17,3	5%	10	40%
3	16	14,7	8%	8,4	39%
4	12,3	11,7	5%	5,7	49%
5	10,7	10,5	2%	5	51%
6	29	29	0%	10	66%

* Variation de la surface en % entre 900°C et 1000°C

** Variation de la surface en % entre 1000°C et 1200°C

On a mesuré par ailleurs les variations d'OSC dynamique du produit de l'exemple 1 en utilisant la méthode suivante.

30mg de produit sont préalablement calcinés 4 heures à 900°C pour un premier échantillon et 4 heures à 1200°C pour un second échantillon. L'échantillon est placé dans un réacteur dont la température peut être réglée à 350°C, 400°C ou 450°C. On injecte dans ce réacteur des quantités déterminées de CO (5% dans l'hélium) et de O₂ (2,5% dans l'hélium) en alternance, sous une fréquence de 1Hz (une injection pendant 1 seconde) et à un débit de 200cm³/m. On analyse à la sortie du réacteur les teneurs en CO et O₂ à l'aide d'un spectromètre de masse.

On exprime l'OSC en ml d'O₂ par gramme et par seconde à partir de la formule :

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

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

On donne dans le tableau 4 ci-dessous, les variations d'OSC du produit de l'exemple 1.

Tableau 4

Température	OSC (ml O ₂ /g/s)	
	900°C	1200°C
Exemple 1	0,25	0,22

REVENDEICATIONS

- 5 1- Composition consistant essentiellement en un oxyde de cérium et en un oxyde de zirconium, dans laquelle le rapport massique oxyde de cérium/oxyde de zirconium est compris entre 10/90 et 90/10, caractérisée en ce qu'après une première calcination à 900°C pendant 4 heures, puis une seconde calcination à 1000°C pendant 10 heures, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 20%.
- 10 2- Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'après une première calcination à 900°C pendant 4 heures, puis une seconde calcination à 1100°C pendant 10 heures, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 20%.
- 15 3- Composition à base d'un oxyde de cérium, d'un oxyde de zirconium et d'au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium, dans laquelle le rapport massique oxyde de cérium/oxyde de zirconium est compris entre 0,25 et 4 et la teneur en oxyde de la terre rare autre que le cérium est d'au plus 30% en masse, caractérisée en ce qu'après une première calcination à 900°C pendant 4 heures, puis une seconde calcination à 1000°C pendant 10 heures, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 15%.
- 20 4- Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'après une première calcination à 900°C pendant 4 heures, puis une seconde calcination à 1100°C pendant 10 heures, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 20%.
- 25 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'à l'issue des deux calcinations précitées, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 10%.
- 30 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'à l'issue des deux calcinations précitées, elle présente une variation de sa surface spécifique d'au plus 5%.
- 35 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'après une troisième calcination à 1200°C, elle présente une variation de

surface spécifique, mesurée entre la valeur de la surface après calcination à 1000°C 10 heures et celle de la surface après calcination à 1200°C 10 heures, d'au plus 75%, de préférence d'au plus 60%.

- 5 8- Composition selon l'une des revendications 3 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un oxyde d'une terre rare autre que le cérium qui est choisie parmi le lanthane, le néodyme et le praséodyme.
- 10 9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique après calcination à 1000°C d'au moins 8m²/g, plus particulièrement d'au moins 15m²/g.
- 15 10- Composition selon l'une des revendications 3 à 9, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en oxyde d'une terre rare autre que le cérium d'au plus 20% en masse.
- 20 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 cérium, de zirconium 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 ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un tensio-actif choisi
25 parmi ceux du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.
- 30 12- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la mise en présence du mélange précité avec le composé basique se fait en introduisant ledit mélange dans le composé basique sous forme d'une solution.
- 13- Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce que le chauffage du précipité est réalisé à une température d'au moins 100°C.
- 35 14- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 10.

15- 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 14 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 10.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 632017
FR 0303291

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 532 198 A (CHOPIN THIERRY ET AL) 2 juillet 1996 (1996-07-02) * revendications 1,8,9; exemple 1 * ---	1-15	C04B35/50 C04B35/48 B01J23/10 B01J53/94
X	US 5 723 101 A (CUIF JEAN PIERRE) 3 mars 1998 (1998-03-03) * colonne 1, ligne 60 - colonne 2, ligne 5 * * colonne 7, ligne 31 * * colonne 10, ligne 22 - colonne 10, ligne 25; exemples 1,2 * ---	1-15	
A	EP 0 955 267 A (ANAN KASEI CO LTD) 10 novembre 1999 (1999-11-10) * revendication 1 * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C01F C01G B01J C04B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 juillet 2003		Sala, P	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0303291 FA 632017**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 31-07-2003
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5532198 A	02-07-1996	FR 2701472 A1	19-08-1994
		AT 167166 T	15-06-1998
		AU 664506 B2	16-11-1995
		AU 5392594 A	18-08-1994
		BR 9400473 A	27-09-1994
		CA 2115304 A1	11-08-1994
		DE 69410845 D1	16-07-1998
		DE 69410845 T2	14-01-1999
		EP 0611192 A1	17-08-1994
		ES 2120581 T3	01-11-1998
		FI 940594 A	11-08-1994
		JP 6316416 A	15-11-1994
		JP 8016015 B	21-02-1996
		ZA 9400840 A	05-09-1994
US 5723101 A	03-03-1998	AT 232838 T	15-03-2003
		AU 4394097 A	11-05-1998
		BR 9712315 A	23-01-2001
		DE 69719211 D1	27-03-2003
		EP 0946420 A1	06-10-1999
		WO 9816472 A1	23-04-1998
		JP 2001504428 T	03-04-2001
		KR 2000049124 A	25-07-2000
		NO 991763 A	14-06-1999
EP 0955267 A	10-11-1999	JP 10194742 A	28-07-1998
		EP 0955267 A1	10-11-1999
		US 6171572 B1	09-01-2001
		CN 1241988 A ,B	19-01-2000
		WO 9829341 A1	09-07-1998