

(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  
8 août 2002 (08.08.2002)

PCT

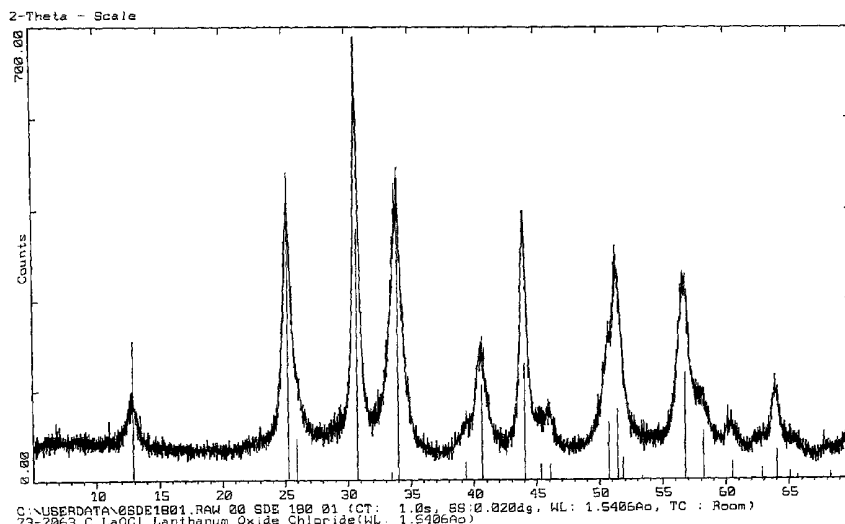
(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/060818 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C01F 17/00 (72) Inventeurs; et  
(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/00332 (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : HEDOUIN, Catherine [FR/FR]; 1, rue des Jacinthes, F-60270 Gouvieux (FR). LEROUX, Olivier [FR/FR]; 39, rue Richard Gardebled, F-93110 Rosny-sous-Bois (FR).  
(22) Date de dépôt international : 28 janvier 2002 (28.01.2002) (74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; 40, rue de la Haie-Coq, F-93036 Aubervilliers (FR).  
(25) Langue de dépôt : français  
(26) Langue de publication : français (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(30) Données relatives à la priorité : 01/01156 29 janvier 2001 (29.01.2001) 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).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: RARE EARTH OXYCHLORIDE WITH HIGH SPECIFIC SURFACE, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF AS CATALYST

(54) Titre : OXYCHLORURE DE TERRE RARE A SURFACE SPECIFIQUE ELEVEE, SES PROCEDES DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR



(57) Abstract: The invention concerns a novel pure-phase rare earth oxychloride, that is having a single and unique phase by X-ray analysis. Said rare earth oxychloride has a specific surface not more than 25 m<sup>2</sup>/g. The invention also concerns a rare earth oxychloride having a specific surface not less than 14 m<sup>2</sup>/g, after calcining for 6 hours at 800 °C. In a first embodiment, the inventive oxychloride can be prepared by a method which consists in reacting a rare earth chloride with a hydroxylated base, whereby a hydroxychloride precipitate is obtained; and wherein the resulting precipitate is calcined. In a second embodiment, the method consists in reacting a rare earth not comprising chloride ion, with a hydroxylated base, whereby a precipitate is obtained; in reacting the precipitate with a chlorinated acid; in calcining the resulting reaction product. The inventive rare earth oxychloride can be used as catalyst or catalyst support. FIG. 1: A ECHELLE THETA B NOMBRES C DONNEES DE L'UTILISATEUR

[Suite sur la page suivante]



WO 02/060818 A1



**(84) États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet 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.*

---

**(57) Abrégé :** La présente invention a pour premier objet un nouvel oxychlorure de terre rare phasiquement pur, c'est-à-dire présentant une seule et unique phase par analyse aux rayons X. Cet oxychlorure de terre rare présente une surface spécifique au moins égale à 25 m<sup>2</sup>/g. Un second objet de l'invention est un oxychlorure de terre rare présentant une surface spécifique au moins égale à 14 m<sup>2</sup>/g, après calcination durant 6 h à 800°C. L'oxychlorure de l'invention peut être préparé selon une première variante de procédé, dans laquelle on fait réagir un chlorure de terre rare avec une base hydroxylée, ce par quoi on obtient un précipité d'hydroxychlorure de terre rare; et où on calcine le précipité ainsi obtenu. Selon une deuxième variante de procédé, on fait réagir un sel de terre rare ne comprenant pas d'ion chlorure, avec une base hydroxylée, ce par quoi on obtient un précipité; on fait réagir le précipité avec un acide chloré; on calcine le produit obtenu après cette réaction. L'oxychlorure de terre rare de l'invention peut être utilisé comme catalyseur ou support de catalyseur.

**OXYCHLORURE DE TERRE RARE A SURFACE SPECIFIQUE  
ELEVÉE, SES PROCÉDES DE PREPARATION ET SON UTILISATION  
COMME CATALYSEUR**

5 La présente invention a pour objet un nouvel oxychlorure de terre rare à surface spécifique élevée, ses procédés de préparation et son utilisation comme catalyseur.

Les oxychlorures de terre rare sont connus notamment comme catalyseurs. Ils sont utilisés en particulier comme catalyseurs de craquage ou  
10 pour l'oxydation couplante du méthane.

Les voies connues de synthèse des oxychlorures de terre rare sont des voies mettant en œuvre des réactions solide/solide à partir des oxydes de terre rare notamment. Ces voies nécessitent pour l'obtention d'un oxychlorure de terre rare sous une phase unique, une température élevée, de l'ordre de  
15 800°C.

Ces voies conduisent à des oxychlorures de terre rare à faible surface spécifique, comprise entre 8 et 12 m<sup>2</sup>/g, du fait de la haute température employée lors de leur préparation.

Or, les oxychlorures de terre rare, principalement utilisés en catalyse,  
20 nécessitent une surface spécifique élevée, afin d'obtenir un bon rendement et une haute sélectivité des réactions catalysées. Il est de plus souhaitable d'obtenir ces oxychlorures de terre rare à haute surface spécifique purs phasiquement, à une température la plus faible possible.

Un premier objet de la présente invention est d'obtenir un oxychlorure de terre rare qui est phasiquement pur et qui présente une surface spécifique élevée.  
25

Un second objet de la présente invention est d'obtenir un oxychlorure de terre rare à surface spécifique stabilisée, c'est-à-dire à surface spécifique élevée même à haute température.

30 Dans ce but, l'invention a pour objet, selon un premier mode de réalisation, un oxychlorure de terre rare phasiquement pur, présentant une surface spécifique d'au moins 25 m<sup>2</sup>/g.

L'objet de l'invention est également, selon un deuxième mode de réalisation, un oxychlorure de terre rare présentant une surface spécifique au moins égale à 14 m<sup>2</sup>/g, après calcination 6h à 800°C.  
35

De plus, l'invention concerne des procédés de préparation d'un oxychlorure de terre rare.

Selon une première variante de procédé, on fait réagir un chlorure de terre rare avec une base hydroxylée, ce par quoi on obtient un précipité d'hydroxychlorure de terre rare; et on calcine le précipité ainsi obtenu.

5 Selon une deuxième variante de procédé, on fait réagir un sel de terre rare ne comprenant pas d'ion chlorure, avec une base hydroxylée, ce par quoi on obtient un précipité; on fait réagir le précipité avec un acide chloré; on calcine le produit obtenu après cette réaction.

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

- la figure unique est un diagramme RX d'un oxychlorure de terre rare selon l'invention.

15 La présente invention a pour objet, selon un premier mode de réalisation, un oxychlorure de terre rare phasiquement pur, présentant une surface spécifique au moins égale à  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence au moins égale à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Dans le cas de ce premier mode, des surfaces spécifiques d'une valeur jusqu'à  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  environ peuvent être obtenues.

20 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.

25 On entend par produit phasiquement pur un produit présentant une seule et unique phase, par observation et analyse aux rayons X. Cette phase unique est une phase oxychlorure de terre rare de formule :  $\text{TR}(\text{OCl})$ , dans laquelle TR représente la terre rare. Dans ce cas, on n'observe pas de phase parasite du type  $\text{TR}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  par exemple.

30 Par surface spécifique, on entend 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) ».

Selon un mode préférentiel de l'invention, l'oxychlorure de terre rare phasiquement pur décrit dans le premier mode de réalisation de l'invention ci-dessus, présente une surface spécifique au moins égale à  $14 \text{ m}^2/\text{g}$ , après une calcination à  $800^\circ\text{C}$  durant 6h.

35 Selon un autre mode préférentiel de l'invention, cet oxychlorure de terre rare phasiquement pur présente une surface spécifique au moins égale à  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , après une calcination à  $900^\circ\text{C}$  durant 6h.

La terre rare de l'oxychlorure de terre rare phasiquement pur est préférentiellement choisie parmi le néodyme, le samarium, le cérium et le lanthane.

Encore plus préférentiellement, la terre rare est le lanthane.

5 La présente invention a également pour objet, selon un deuxième mode de réalisation, un oxychlorure de terre rare présentant une surface spécifique au moins égale à  $14 \text{ m}^2/\text{g}$  après une calcination à  $800^\circ\text{C}$  durant 6h. Cette surface est de préférence au moins égale à  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 Dans le cas de ce second mode de réalisation, des surfaces d'une valeur jusqu'à  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  environ après calcination à  $800^\circ\text{C}$  durant 6h peuvent être obtenues.

Selon un mode préférentiel de l'invention, l'oxychlorure de terre rare décrit dans le deuxième mode de réalisation présente une surface spécifique au moins égale à  $9 \text{ m}^2/\text{g}$ , après une calcination à  $900^\circ\text{C}$  durant 6h.

15 Selon une variante particulière de ce second mode de réalisation, l'oxychlorure de terre est phasiquement pur.

La terre rare de l'oxychlorure de terre rare est choisie de la même façon que pour le premier mode de réalisation de l'invention.

20 Les produits décrits ci-dessus ont de préférence un rapport TR/Cl proche de 1 ou égal à 1.

Ils peuvent également se présenter sous la forme d'une poudre.

Dans le cas d'une présentation sous forme de poudre, celle-ci peut présenter une bonne coulabilité.

25 La présente invention concerne également des procédés de préparation d'oxychlorures de terre rare.

Selon une première variante de procédé, on fait réagir un chlorure de terre rare avec une base hydroxylée afin d'obtenir un précipité d'hydroxychlorure de terre rare. Le précipité est ensuite calciné.

30 Par chlorure de terre rare, on entend un sel de terre rare comprenant au moins un ion chlorure. On peut citer comme exemple le chlorure de lanthane  $\text{La}(\text{Cl})_3$ .

Par base hydroxylée, on entend une base comprenant au moins un groupement hydroxyle.

La base hydroxylée est de préférence l'ammoniaque.

35 Le chlorure de terre rare et la base hydroxylée sont généralement utilisés sous forme de solutions. La réaction se fait alors par mise en contact de ces solutions. La base hydroxylée en solution est préférentiellement introduite dans la solution de sel de terre rare.

La nature du chlorure de terre rare, la quantité de base hydroxylée mise en œuvre et les conditions de réaction sont choisies de façon à obtenir un précipité d'hydroxychlorure de terre rare, qui répond généralement à la formule  $TR(OH)_2Cl$ .

5 Une étape de filtration ainsi qu'une étape de lavage du précipité obtenu après réaction avec la base hydroxylée peuvent être réalisées. Ces étapes éventuelles peuvent être complétées ultérieurement par une étape de séchage du précipité.

10 De telles étapes sont mises en œuvre selon des méthodes classiques connues de l'homme du métier.

Durant la mise en œuvre du procédé, il est possible de mélanger avec le précipité, de préférence lors de l'étape éventuelle de séchage et au plus tard avant l'étape de calcination, un additif qui soit susceptible d'être substantiellement éliminé lors de la calcination. Cet additif peut être du type  
15 alcool polyvinylique, polyéthylène glycol, polyvinyle pyrrolidone, acide acrylique, sels d'ammonium comme le nitrate ou le chlorure d'ammonium, glycérine ou il peut être aussi choisi parmi les glucides (sucres). On utilise tout particulièrement l'alcool polyvinylique. Cet additif peut augmenter la surface spécifique de l'oxychlorure de terre rare. La quantité d'additif peut être  
20 comprise entre 0 et 20% plus particulièrement entre 0 et 10% en poids exprimé par rapport à l'oxyde de terre rare.

Le séchage éventuel est préférentiellement un séchage par atomisation, c'est-à-dire par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur  
25 connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en œuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé « SPRAY-DRYING » (deuxième édition, 1976,  
30 Editions George Godwin-London).

Dans le cas d'un séchage par atomisation, le précipité obtenu après réaction avec la base hydroxylée, ayant subi ou non les étapes de filtration et lavage précédentes, est mis en suspension dans un liquide, notamment de l'eau, avant séchage.

35 Un tel type de séchage, par atomisation, peut améliorer la coulabilité de la poudre.

En particulier, la présence d'un produit additif comme décrit ci-dessus, lors de l'étape de séchage, peut améliorer aussi la coulabilité.

En outre, une étape de mûrissement peut être réalisée avant calcination ou avant l'étape éventuelle de séchage.

Dans ce cas, on remet en suspension dans l'eau le précipité obtenu après réaction avec la base hydroxylée, et le milieu ainsi obtenu est maintenu  
5 à une température au moins égale à 40°C.

Cette température peut être avantageusement au moins égale à 70°C, plus préférentiellement au moins égale à 90°C. D'une manière générale, la température de mûrissement est comprise entre 40 et 160°C.

La durée de l'étape éventuelle de mûrissement peut varier entre 1h et  
10 10h, elle est plus particulièrement comprise entre 2h et 6h. Cette étape de mûrissement éventuelle peut augmenter la surface spécifique de l'oxychlorure de terre rare.

La calcination est réalisée selon une méthode classique, connue de l'homme du métier.

15 Compte tenu de l'objet du premier mode de réalisation de l'invention, elle est conduite à une température et sur une durée suffisantes pour obtenir un produit sous forme d'oxychlorure de terre rare.

La température de calcination peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée au produit de  
20 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 n'est bien évidemment pas exclue.

25 En ce qui concerne la présente invention, la température de calcination peut être aussi basse que 400°C. Elle est plus particulièrement au moins égale à 500°C.

La durée de la calcination est habituellement comprise entre 2h et 6h.

30 Selon une deuxième variante de procédé, on fait réagir un sel de terre rare ne contenant pas de chlorure, avec une base hydroxylée afin d'obtenir un précipité. On fait réagir le précipité avec un acide chloré. Puis on calcine le produit obtenu après cette réaction.

Un exemple de sel de terre rare ne contenant pas de chlorure, pouvant être utilisé pour la réaction avec la base hydroxylée, est le nitrate de terre rare,  
35 plus particulièrement le nitrate de lanthane  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ .

La base hydroxylée est de préférence l'ammoniaque.

Le sel de terre rare et la base hydroxylée sont généralement utilisés sous forme de solutions. La réaction se fait alors par mise en contact de ces solutions.

5 Selon un mode de réalisation préférentiel, la solution de base hydroxylée est placée en pied de cuve et la solution de sel de terre rare est ajoutée dans la solution de base.

La quantité de base hydroxylée mise en œuvre et les conditions de réaction sont choisies de façon à précipiter un composé hydroxylé de la terre rare. Généralement le pH du milieu réactionnel est au moins égal à 7.

10 De plus, un acide faible, de préférence l'acide acétique, est éventuellement mis en œuvre lors de la réaction du sel de terre rare avec la base hydroxylée. Cet acide peut augmenter la surface spécifique de l'oxychlorure de terre rare obtenu par la seconde variante de procédé de l'invention.

15 Une étape de filtration ainsi qu'une étape de lavage du précipité, comme dans le cadre de la première variante de procédé, peuvent être réalisées avant réaction avec l'acide chloré.

La réaction du précipité avec l'acide chloré se fait habituellement entre une suspension dans l'eau du précipité et l'acide sous forme de solution. De  
20 préférence dans ce cas, on introduit l'acide en solution dans ladite suspension. La quantité d'acide chloré mise en œuvre lors de la réaction avec le précipité est choisie de telle sorte que le rapport molaire  $H^+/TR$  est proche de 1 ou égal à 1. Cela permet de minimiser les variations de pH lors de l'introduction de l'acide.

25 Le milieu réactionnel lors de la réaction du précipité avec l'acide chloré est maintenu à une température au moins égale à 40°C. Cette température peut être avantageusement au moins égale à 70°C, plus préférentiellement au moins égale à 90°C. D'une manière générale, la température de réaction est comprise entre 40 et 160°C.

30 La durée de l'étape éventuelle de mûrissement peut varier entre 1h et 10h, elle est plus particulièrement comprise entre 2h et 6h.

L'acide chloré est de préférence l'acide chlorhydrique.

35 Une étape de filtration ainsi qu'une étape de lavage du produit obtenu après réaction avec l'acide chloré peuvent être réalisées. Ces étapes éventuelles peuvent être complétées ultérieurement par une étape de séchage du précipité.

De telles étapes sont mises en œuvre selon des méthodes classiques connues de l'homme du métier.



Ce qui a été dit à propos du séchage dans la première variante de procédé s'applique ici à l'identique, notamment en ce qui concerne le séchage préférentiel par atomisation. Il est aussi possible d'utiliser un additif comme dans la première variante.

5 La calcination est réalisée selon une méthode classique, connue de l'homme du métier. Ce qui a été dit dans la première variante de procédé concernant la calcination s'applique à l'identique ici.

La présente invention concerne aussi l'utilisation d'un oxychlorure de terre rare tel que décrit précédemment, comme catalyseur ou support de  
10 catalyseur notamment.

Plus précisément, l'invention concerne un catalyseur ou support de catalyseur caractérisé en ce qu'il comprend un oxychlorure de terre rare tel que décrit plus haut ou tel qu'obtenu par les procédés selon les deux variantes qui viennent d'être étudiées plus haut.

15 Le catalyseur ou support de catalyseur de l'invention peut être constitué uniquement par l'oxychlorure de terre rare ou il peut comprendre cet oxychlorure de terre rare en combinaison avec tout autre élément catalytiquement actif.

Le catalyseur de l'invention est utilisé tout particulièrement comme  
20 catalyseur de craquage ou comme catalyseur de l'oxydation couplante du méthane.

Des exemples vont maintenant être donnés.

#### Exemple 1

25 Cet exemple concerne la synthèse de  $\text{LaOCl}$  par précipitation à partir de  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les matières premières utilisées sont :

- $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en solution  $C=0,95$  mol/L ;

- $\text{NH}_4\text{OH}$  à 20% (Prolabo®).

30 Dans un réacteur d'une contenance de 1 L équipé d'un agitateur ancre on introduit 500 mL de la solution de  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $C=0,95$  mol/L). On ajoute à cette solution avec un débit de 70 mL/min 237 mL d'une solution d'ammoniaque  $C=3,8$  mol/L, de telle manière que le rapport molaire OH/La vaut 2. Le pH en fin d'ajout est égal à 7,7.

35 Le précipité est filtré sur fritté N°4 puis lavé à iso-volume, c'est-à-dire avec un volume d'eau identique au volume de la solution à filtrer, à  $\text{pH}=7,7$  (le pH étant ajusté par  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Le gâteau ainsi obtenu est remis en suspension à une concentration de 10% exprimé en oxyde de terre rare, puis atomisé au Buchi®. Les températures d'entrée et de sortie de l'air du Buchi® sont respectivement égales à 220°C et 110°C.

- 5 Le solide séché est ensuite calciné dans un four à moufle 6h à 550°C (vitesse de montée 5°C/min).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

### Exemple 2

- 10 On procède de la même manière que dans l'exemple 1 pour l'étape de précipitation, en ajoutant une étape supplémentaire de mûrissement de 3h à 95°C, du gâteau remis en suspension après lavage. A l'issue du mûrissement, le gâteau ainsi obtenu est filtré, lavé à iso-volume et à pH=7,7. Enfin le produit obtenu est séché à l'étuve à 110°C durant 6h, puis calciné dans les mêmes
- 15 conditions que dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

La diffraction X a été faite sur le produit après calcination à 550°C.

20

Exemples	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g 6h 550°C	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g 6h 800°C	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g 6h 900°C	Diffraction X
1	27	14,5	10,5	LaOCl
2	40	=	=	LaOCl traces de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

### Exemple 3

Cet exemple concerne la synthèse de LaOCl par précipitation de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

- 25 Les matières premières utilisées sont :
- La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en solution C=2,76 mol/L d=1,682 g/cm<sup>3</sup> ;
  - NH<sub>4</sub>OH à 20% (Prolabo®) ;
  - CH<sub>3</sub>COOH C=0,5 mol/L d=1,05 g/cm<sup>3</sup> à 100% (Prolabo®) ;
  - HCl à 36% (Prolabo®) ;
- 30 -Alcool polyvinylique Rhodoviol 4/125 (Prolabo®).

Dans un réacteur d'une contenance de 1 L équipé d'un agitateur ancre on introduit 500 mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $C=2\text{M}$  placée en pied de cuve. Une solution de volume égal à 250 mL contenant 0,25 mol de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  et 0,125 mol d'acide acétique est ajoutée à l'ammoniaque avec un débit de  
5 4mL/min, de telle sorte que le rapport molaire  $\text{OH}/\text{La}$  soit égal à 4. Les concentrations avant réaction, du nitrate et de l'acide acétique sont respectivement 1M et 0,5M. Le milieu réactionnel présente un pH de 9,5 à l'issue de l'introduction.

Le précipité obtenu est filtré sur fritté N°4 puis lavé à iso-volume en  
10 ajustant le pH à 9,5 avec  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Le gâteau est ensuite remis en suspension dans un volume d'eau de 750 mL, la suspension présentant alors un pH de 9,2, puis on ajoute 25,5 g d'acide chlorhydrique concentré sous agitation (défloculeuse), de telle sorte que le rapport molaire  $\text{H}^+/\text{La}$  soit égal à 1.

15 La suspension présentant alors un pH de 7,6, est chauffée 3h à  $95^\circ\text{C}$  (vitesse de montée  $1,7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous agitation ancre (300 tours/min).

Le précipité est ensuite filtré sur fritté N°4 puis lavé à iso-volume à  $\text{pH}=8$  (le pH étant ajusté par  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Le gâteau ainsi obtenu est remis en suspension à une concentration de  
20 10% exprimé en oxyde de terre rare, puis atomisé au Buchi® avec une température d'entrée de l'air de  $220^\circ\text{C}$  et une température de sortie de l'air de  $120^\circ\text{C}$ .

Le solide est finalement calciné 6h à  $550^\circ\text{C}$  (vitesse de montée  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 2 ci-dessous.

25 La figure unique annexée représente le diagramme RX de l'oxychlorure calciné à  $550^\circ\text{C}$ . Ce diagramme montre qu'il n'y a pas de phase parasite, le produit se présentant sous une phase unique correspondant à  $\text{LaOCl}$ .

#### Exemple 4

30 On procède de la même manière que dans l'exemple 3, sans utiliser d'acide acétique et avec une concentration de départ du nitrate (avant réaction) égale à 2M.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 2 ci-dessous.

#### Exemple 5

35 On procède de la même manière que dans l'exemple 4, en ajoutant de l'alcool polyvinylique à la suspension avant atomisation au Buchi®. La quantité

d'alcool polyvinylique introduite correspond à 0,5% en poids exprimé par rapport à l'oxyde de terre rare.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau 2 ci-dessous.

5

Tableau 2

La diffraction X a été faite sur le produit après calcination à 550°C.

Exemples	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g 6h T=550°C	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g 6h T=800°C	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g 6h T=900°C	Diffraction X
3	52	-	-	LaOCl
4	45	22,5	12,5	LaOCl traces La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	60	21,5	12	LaOCl traces La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

## REVENDICATIONS

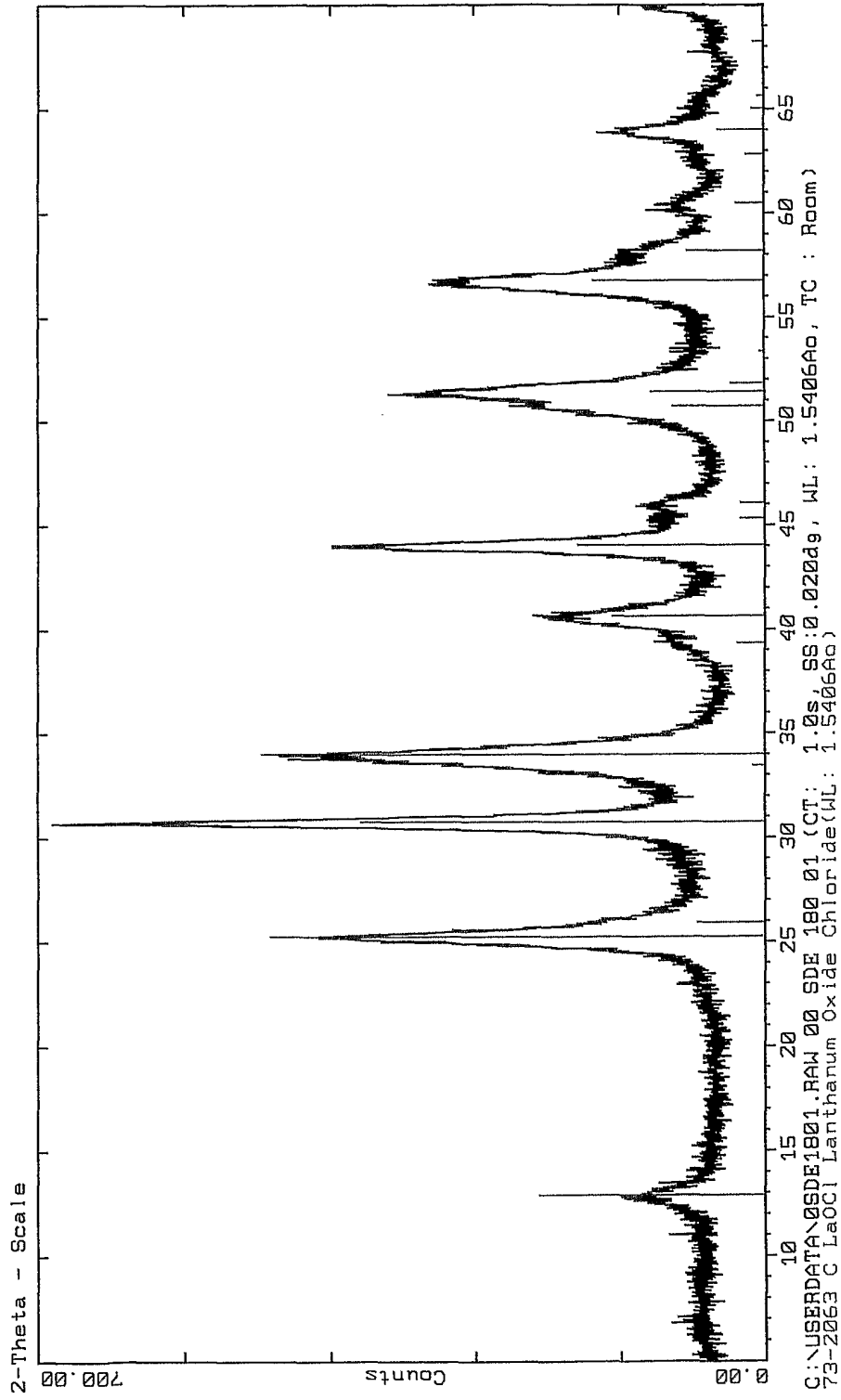
1. Oxychlorure de terre rare, caractérisé en ce qu'il est phasiquement pur et  
5 en ce qu'il présente une surface spécifique d'au moins 25 m<sup>2</sup>/g.
2. Oxychlorure de terre rare selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il  
présente une surface spécifique d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g.
- 10 3. Oxychlorure de terre rare selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce  
qu'il présente une surface spécifique au moins égale à 14 m<sup>2</sup>/g après  
calcination durant 6h à 800°C.
- 15 4. Oxychlorure de terre rare, caractérisé en ce qu'il présente une surface  
spécifique au moins égale à 14 m<sup>2</sup>/g après calcination durant 6h à 800°C.
- 20 5. Oxychlorure de terre rare selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il  
présente une surface spécifique au moins égale à 20 m<sup>2</sup>/g après calcination  
durant 6h à 800°C.
- 25 6. Oxychlorure de terre rare selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une surface spécifique au moins  
égale à 9 m<sup>2</sup>/g après calcination durant 6h à 900°C.
- 30 7. Oxychlorure de terre rare selon l'une quelconque des revendications 4 à 6,  
caractérisé en ce qu'il est phasiquement pur.
8. Oxychlorure de terre rare selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,  
caractérisé en ce que la terre rare est choisie parmi le néodyme, le samarium,  
le cérium ou le lanthane.
- 35 9. Procédé de préparation d'un oxychlorure de terre rare, caractérisé en ce  
qu'on fait réagir un chlorure de ladite terre rare avec une base hydroxylée, ce  
par quoi on obtient un précipité d'hydroxychlorure de terre rare; et on calcine le  
précipité ainsi obtenu.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on effectue un mûrissement du précipité à une température d'au moins 40°C, avant la calcination.
- 5 11. Procédé de préparation d'un oxychlorure de terre rare, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sel de ladite terre rare ne comprenant pas d'ion chlorure, avec une base hydroxylée, ce par quoi on obtient un précipité; on fait réagir le précipité avec un acide chloré; et on calcine le produit obtenu après cette réaction.
- 10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction entre le précipité et l'acide chloré en maintenant le milieu réactionnel à une température d'au moins 40°C.
- 15 13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé en ce qu'on fait réagir le sel de ladite terre rare avec la base hydroxylée en présence d'un acide faible, plus particulièrement l'acide acétique.
- 20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'acide chloré est l'acide chlorhydrique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que la base hydroxylée est l'ammoniaque.
- 25 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, caractérisé en ce qu'on filtre le précipité obtenu après réaction avec la base hydroxylée et/ou le produit obtenu après réaction avec l'acide chloré; et on le lave.
- 30 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que l'on sèche le précipité avant calcination, plus particulièrement par atomisation.
- 35 18. Procédé selon l'une des revendications 9 à 17, caractérisé en ce que l'on mélange le précipité avec un additif du type alcool polyvinylique, polyéthylène glycol, polyvinyle pyrrolidone, acide acrylique, sels d'ammonium, glycérine, glucides.

19. Catalyseur ou support de catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend un oxychlorure de terre rare selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou un oxychlorure de terre rare préparé par le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 18.

5

20. Utilisation du catalyseur selon la revendication 19 pour l'oxydation couplante du méthane ou le craquage d'hydrocarbures.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/00332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01F17/00

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 C01F

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)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 922 331 A (D J MAC DONALD) 25 November 1975 (1975-11-25) column 2, line 41 - line 66; claim 1; examples 1,2	1
A	CHANAUD P, JULBE A, VAIJA P, COT L: "study of lanthanum-based colloidal sols formation" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 29, no. 16, 1994, pages 4244-4251, XP001016095 london uk page 4244, paragraph 1 -page 4247, column 1, paragraph 2	1,9

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

10 June 2002

Date of mailing of the international search report

26/06/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Vanhecke, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/00332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3922331	A	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/00332

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
 CIB 7 C01F17/00

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 C01F

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)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 922 331 A (D J MAC DONALD) 25 novembre 1975 (1975-11-25) colonne 2, ligne 41 - ligne 66; revendication 1; exemples 1,2 ---	1
A	CHANAUD P, JULBE A, VAIJA P, COT L: "study of lanthanum-based colloidal sols formation" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 29, no. 16, 1994, pages 4244-4251, XP001016095 london uk page 4244, alinéa 1 -page 4247, colonne 1, alinéa 2 -----	1,9



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



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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention 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

\*&amp;\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 juin 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/06/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 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

Fonctionnaire autorisé

Vanhecke, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/00332

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publicatton
US 3922331	A	25-11-1975	AUCUN