

(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
06 décembre 2018 (06.12.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/220102 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C01F 7/02 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
C01F 7/14 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
C01F 7/34 (2006.01) C04B 35/111 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2018/064323

(22) Date de dépôt international :

31 mai 2018 (31.05.2018)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1754908 02 juin 2017 (02.06.2017) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
(FR).

(72) Inventeur : BOUALLEG, Malika ; 0136 RUE DEDIEU,
69100 VILLEURBANNE (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING A MESOPOROUS ALUMINA FROM A DISPERSIBLE GEL PREPARED WITHOUT FORCED DRYING

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ALUMINE MESOPOREUSE A PARTIR D'UN GEL DISPERSIBLE PREPARE SANS SECHAGE POUSSE

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing a mesoporous alumina having a total porous volume greater than 0.75 ml/g, comprising: a) at least one first step of precipitating alumina, from at least one base precursor and at least one acid precursor, wherein at least one of the base or acid precursors comprises aluminium, the flow rate of the acid and base precursor or precursors containing aluminium is controlled in such a way as to obtain a progress rate of said first step of between 40 and 100%; b) a heat treatment step for treating the suspension obtained at the end of step a); c) a step of filtering the obtained suspension; d) a step of eliminating at least some of the water at a temperature lower than 50°C for a period of between 5 minutes and 48 hours, in order to obtain a paste; e) a step of shaping the paste by mixing/extrusion in order to obtain the green material, said step e) being carried out with a total acid content of between 0 and 4% and a neutralisation rate of between 0 and 200%; and f) a heat treatment step.

(57) Abrégé : On décrit un procédé de préparation d'une alumine mésoporeuse ayant un volume poreux total supérieur à 0,75 ml/g, comprenant a) au moins une première étape de précipitation d'alumine, d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape compris entre 40 et 100%, b) une étape de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) c) une étape de filtration de la suspension obtenue d) une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau à une température inférieure à 50°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, pour obtenir une pâte, e) une étape de mise en forme par malaxage -extrusion de la pour obtenir le matériau cru, ladite étape e) étant réalisée avec un taux d'acide total, compris entre 0 et 4% et un taux de neutralisation compris entre 0 et 200% f) une étape de traitement thermique.



WO 2018/220102 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE ALUMINE MESOPOREUSE A PARTIR D'UN GEL DISPERSIBLE PREPARE SANS SECHAGE POUSSE

Domaine technique

- La présente invention se rapporte à la préparation d'une alumine mésoporeuse. En particulier, la présente invention se rapporte à une alumine mésoporeuse amorphe présentant une distribution poreuse spécifique et en particulier un volume poreux élevé par rapport à l'art antérieur. Plus précisément, la présente invention se rapporte à procédé de préparation d'une alumine comprenant la préparation par précipitation dans des conditions opératoires bien spécifiques, d'un gel d'alumine ou boehmite ayant un indice de dispersibilité très élevé et de préférence supérieur à 70%, ledit procédé étant caractérisé par la mise en œuvre d'une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau contenue dans le gel produit, à une température inférieure à 50°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures suivie d'une étape de mise en forme par extrusion opérant également dans des conditions spécifiques.
- L'alumine préparée selon l'invention, du fait de ses propriétés intéressantes notamment en terme de distribution poreuse, peut être utilisée comme support de catalyseurs dans tous procédés de raffinage ainsi que comme adsorbant.

Art antérieur

- De nombreux brevets décrivent la préparation d'alumine. Des procédés de préparation de gels d'alumine par coprécipitation d'une source acide et d'une source basique, au moins l'une desdites sources comprenant de l'aluminium, pour obtenir un gel d'alumine sont connus de l'art antérieur.

- Généralement, la préparation d'alumine consiste à filtrer, laver, et sécher le gel d'alumine obtenu jusqu'à obtenir une poudre avant de remettre une certaine quantité d'eau pour obtenir une pâte qui pourra être mise en forme puis à le calciner pour obtenir l'alumine.

Les techniques de séchage classiquement utilisées sont recensées dans les techniques de l'ingénieur (J2455). Dans le cas d'un gel d'alumine ou boehmite obtenue par précipitation, on peut être amené à sécher soit directement le gâteau filtré et lavé, soit une solution par remise en suspension du gâteau.

Pour le séchage de solution colloïdale, on citera par exemple le séchage par atomisation qui est le plus classiquement utilisé. Ces sècheurs sont composés d'une tour cylindrico conique généralement verticale. Cette chambre est reliée au circuit d'alimentation du produit liquide par l'intermédiaire d'un organe de pulvérisation et d'un circuit d'air chaud. Durant ce

5 séchage, à pression atmosphérique les températures sont comprises en général entre 160°C et 900°C (de préférence autour de 300°C). On citera également les sècheurs à lit fluidisé et les sècheurs cylindres. Pour les pâtes ou les gâteaux on citera les sècheurs cylindres permettant de sécher un gâteau ou une suspension.

Par exemple, la demande de brevet FR3022238 A1 décrit la préparation d'une alumine

10 mésoporeuse à partir d'un gel d'alumine spécifique présentant un taux de dispersibilité élevé, préparé selon un procédé comprenant la préparation d'un gel d'alumine par au moins une étape de précipitation dans laquelle au moins 40% poids d'alumine en équivalent Al_2O_3 par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue dudit procédé de préparation du

15 gel, sont formés dès la première étape de précipitation, suivie d'une étape de traitement thermique, de filtration et de lavage suivie d'une étape de séchage mise en œuvre à une température comprise entre 20 et 50°C et pendant une durée comprise entre 1 jour et 3 semaines ou par atomisation puis d'une mise en forme selon les méthodes connues de l'homme du métier.

Le seul exemple selon l'invention décrit une alumine ayant un volume poreux total

20 de 0,69 ml/g.

Le brevet US 6 589 908 décrit par exemple un procédé de préparation d'une alumine caractérisée par une absence de macropores, moins de 5 % du volume poreux total constitué par les pores de diamètre supérieur à 35 nm, un haut volume poreux supérieur à 0,8 ml/g, et une distribution de pores bimodale dans laquelle les deux modes sont séparés

25 par 1 à 20 nm et le mode poreux primaire étant plus grand que le diamètre médian poreux.

A cet effet, le mode décrit met en œuvre deux étapes de précipitation de précurseurs d'alumine dans des conditions de température, pH et débits bien contrôlés. La première étape opère à une température comprise entre 25 et 60°C, et à un pH compris entre 3 et 10. La suspension est ensuite chauffée jusqu'à une température comprise entre 50 et 90°C. Des

30 réactifs sont de nouveau ajoutés à la suspension, qui est ensuite lavée, séchée, mise en forme et calcinée pour former un support de catalyseur.

Aucune information n'est donnée sur la dispersibilité du gel d'alumine, ni sur une sélection particulière du taux d'avancement de la première étape, qui varie selon les exemples donnés entre 14 et 34 %.

Par ailleurs, le brevet US 7 790 652 décrit la préparation par précipitation d'un support
5 alumine présentant une distribution poreuse bien spécifique, pouvant être utilisé comme support de catalyseur dans un procédé d'hydroconversion de charges hydrocarbonées lourdes.

Le support alumine est préparé selon une méthode comprenant une première étape de formation d'une dispersion d'alumine par le mélange, de manière contrôlée, d'une première
10 solution aqueuse alcaline et d'une première solution aqueuse acide, au moins une desdites solutions acide et basiques, ou les deux comprenant un composé aluminique. Les solutions acide et basique sont mélangées dans des proportions telles que le pH de la dispersion résultante est compris entre 8 et 11. Les solutions acide et basique sont également mélangées dans des quantités permettant d'obtenir une dispersion contenant la quantité
15 désirée d'alumine, en particulier, la première étape permet l'obtention de 25 à 35% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation. La première étape opère à une température comprise entre 20 et 40°C. Quand la quantité d'alumine désirée est formée, la température de la suspension est augmentée à une température comprise entre 45 et 70°C, puis la suspension chauffée est ensuite
20 soumise à une deuxième étape de précipitation par mise en contact de ladite suspension avec une seconde solution aqueuse alcaline et une seconde solution aqueuse acide, au moins l'une des deux solutions ou les deux comprenant un composé aluminique. De même, le pH est réglé entre 8 et 10,5 par les proportions des solutions acide et basique ajoutées et la quantité restante d'alumine à former dans la deuxième étape est apportée par les
25 quantités des deuxièmes solutions acide et basique ajoutées. La deuxième étape opère à une température comprise entre 20 et 40°C. Le gel d'alumine ainsi formé comprend au moins 95% de boehmite. La dispersibilité du gel d'alumine ainsi obtenu n'est pas mentionnée. Le gel d'alumine est ensuite filtré, lavé et éventuellement séché selon les méthodes connues de l'homme du métier, pour produire une poudre d'alumine qui est
30 ensuite mise en forme selon les méthodes connues de l'homme du métier, puis calcinée pour produire le support alumine final.

La première étape de précipitation du procédé de préparation du brevet US 7 790 652 est limitée à une production d'alumine comprise entre 25 et 35% poids, une production d'alumine plus élevée à l'issue de la première étape ne permettant pas une filtration optimale du gel obtenu. Le matériau obtenu est un support à base d'alumine ayant une haute surface
5 spécifique, un volume poreux total supérieur ou égal à 0,75 ml/g et un diamètre médian poreux compris entre 10 et 14 nm. Moins de 5 % du volume des pores est constitué par des pores de diamètre médian mésoporeux supérieur à 21 nm.

La demanderesse a ainsi découvert un procédé de préparation d'une alumine comprenant la préparation par précipitation dans des conditions opératoires bien spécifiques, d'un gel
10 d'alumine ayant un indice de dispersibilité très élevé et de préférence supérieur à 70%, ledit procédé étant caractérisé par la mise en œuvre d'une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau contenue dans le gel produit, à une température inférieure à 50°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, suivie d'une étape de mise en forme par extrusion opérant également dans des conditions spécifiques. Ledit procédé permet
15 l'obtention d'une d'alumine mésoporeuse amorphe présentant un volume poreux total supérieur à 0,75 ml/g plus élevé par rapport aux aluminés de l'art antérieur.

Un objectif de la présente invention est donc de fournir un procédé permettant de produire à partir d'un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité élevé et un enchaînement d'étapes spécifique, une alumine mésoporeuse amorphe présentant un volume poreux
20 élevé.

Résumé et intérêt de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une alumine mésoporeuse ayant un volume poreux total supérieur à 0,75 ml/g, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

- 25 a) au moins une première étape de précipitation d'un gel d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide
30 chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique

est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, ladite première étape de précipitation opérant à une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,

b) une étape de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,

c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel d'alumine obtenu,

d) une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau dudit gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 50°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, pour obtenir une pâte,

e) une étape de mise en forme par malaxage -extrusion de la pâte obtenue à l'issue de l'étape d) pour obtenir le matériau cru, ladite étape e) étant réalisée avec un taux d'acide total, exprimé en pourcentage poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans l'étape e) compris entre 0 et 4% et un taux de neutralisation exprimé en pourcentage poids de base par rapport à la quantité d'acide introduit dans ladite étape e) compris entre 0 et 200%,

f) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau.

Un avantage de l'invention est de fournir un procédé permettant de produire une alumine mésoporeuse amorphe présentant un volume poreux élevé par rapport à l'art antérieur, à partir d'un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité élevé obtenu par précipitation et un enchaînement d'étapes spécifiques, notamment grâce à la mise en œuvre d'une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau contenue dans le gel produit, opérant à une température inférieure à 50°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures

suivie d'une étape de mise en forme par malaxage extrusion opérant également dans des condition bien définies.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'une alumine mésoporeuse moins couteux et intégré par rapport aux procédés de l'art antérieur en ce que l'étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau permet d'éviter la mise en œuvre de l'atomisation, méthode de séchage classiquement utilisée. Par ailleurs, le procédé selon l'invention est également plus économique en ce qu'il permet d'optimiser la quantité d'eau utilisée dans ledit procédé, à la fois dans l'étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau et dans l'étape de mise en forme.

10 Techniques de caractérisation.

Les définitions et techniques de caractérisation ci-dessous sont données pour l'ensemble de la description.

15 L'indice de dispersibilité des gels d'alumine ou boehmites obtenus est défini comme le pourcentage en poids de gel d'alumine peptisée que l'on peut disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600G pendant 10 min.

La dispersibilité est mesurée en dispersant 10% de boehmite ou gel d'alumine dans une suspension d'eau contenant également 10% d'acide nitrique par rapport à la masse de boehmite. Puis, on centrifuge la suspension à 3600G pendant 10 min. Les sédiments recueillis sont séchés à 100°C une nuit, puis pesés.

20 On obtient l'indice de dispersibilité, noté ID par le calcul suivant : $ID(\%) = 100\% - \text{masse de sédiments séchés}(\%)$.

La diffraction des rayons X réalisée sur les gels d'alumine ou boehmites obtenus a été effectuée en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre.

25 La formule de Scherrer est une formule utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la taille des cristallites. Elle est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978). 11, 102-113 Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

Par « macropores », on entend des pores dont l'ouverture est supérieure à 50 nm.

Par « mésopores », on entend des pores dont l'ouverture est comprise entre 2 nm et 50 nm, bornes incluses.

Par « micropores », on entend des pores dont l'ouverture est inférieure à 2 nm.

5 Dans l'exposé qui suit de l'invention, la distribution poreuse mesurée par porosimétrie au mercure est déterminée par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°. L'angle de mouillage a été pris égal à 140° en suivant les recommandations de l'ouvrage "Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, P 1050-5, écrits par Jean Charpin et Bernard Rasneur".

10 On définit également le diamètre médian des mésopores (D_p en nm) comme étant un diamètre tel que tous les pores de taille inférieure à ce diamètre constituent 50% du volume mésoporeux total, mesuré par porosimétrie au mercure.

La distribution poreuse mesurée par adsorption d'azote a été déterminée par le modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH). L'isotherme d'adsorption - désorption d'azote selon le modèle
15 BJH est décrit dans le périodique "The Journal of American Society", 73, 373, (1951) écrit par E.P.Barrett, L.G.Joyner et P.P.Halenda.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, 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 «
20 The Journal of American Society", 60, 309, (1938).

Le volume des macropores et des mésopores est mesuré par porosimétrie par intrusion de mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°.

On fixe à 0,2 MPa la valeur à partir de laquelle le mercure remplit tous les vides
25 intergranulaires, et on considère qu'au-delà le mercure pénètre dans les pores de l'alumine.

Afin d'obtenir une meilleure précision, la valeur du volume poreux total en ml/g donnée dans le texte qui suit correspond ainsi à la valeur du volume total mesuré par intrusion au porosimètre à mercure en ml/g mesurée sur l'échantillon diminuée de la valeur du volume

mercure en ml/g mesurée sur le même échantillon pour une pression correspondant à 30 psi (environ 0,2 MPa).

Le volume macroporeux de l'alumine est alors défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 0,2 MPa et 30 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent supérieur à 50 nm.

Le volume mésoporeux de l'alumine est alors défini comme étant le volume cumulé de mercure introduit à une pression comprise entre 30 MPa et 400 MPa, correspondant au volume contenu dans les pores de diamètre apparent compris entre 2 et 50 nm.

Le volume des micropores est mesuré par porosimétrie à l'azote. L'analyse quantitative de la microporosité est effectuée à partir de la méthode "t" (méthode de Lippens-De Boer, 1965) qui correspond à une transformée de l'isotherme d'adsorption de départ comme décrit dans l'ouvrage « Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications » écrit par F. Rouquérol, J. Rouquérol et K. Sing, Academic Press, 1999.

Description de l'invention

Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend au moins une première étape a) de précipitation d'un gel d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine, ladite étape a) opérant à une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes.

De manière générale, on entend par « taux d'avancement » de la n-ième étape de précipitation le pourcentage d'alumine formé en équivalent Al_2O_3 dans ladite n-ième étape, par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'ensemble des étapes de précipitation et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine.

- 5 Dans le cas où le taux d'avancement de ladite étape a) de précipitation est de 100%, ladite étape a) de précipitation permet généralement l'obtention d'une suspension d'alumine ayant une concentration en Al_2O_3 comprise entre 20 et 100 g/l, de préférence entre 20 et 80 g/l, de manière préférée entre 20 et 50 g/l.

Etape a) de précipitation

- 10 Le mélange dans le milieu réactionnel aqueux d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide nécessite soit, qu'au moins le précurseur basique ou le précurseur acide comprenne de l'aluminium, soit que les deux précurseurs basique et acide comprennent de l'aluminium.

- 15 Les précurseurs basiques comprenant de l'aluminium sont l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium. Le précurseur basique préféré est l'aluminate de sodium.

Les précurseurs acides comprenant de l'aluminium sont le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le nitrate d'aluminium. Le précurseur acide préféré est le sulfate d'aluminium.

De préférence, le ou les précurseur(s) basique(s) et acide(s) sont ajoutés dans ladite première étape de précipitation a) en solutions aqueuse.

- 20 De préférence, le milieu réactionnel est de l'eau.

De préférence, ladite étape a) opère sous agitation, dans un réacteur agité.

De préférence, ladite étape a) est réalisée en l'absence d'additif organique.

- 25 Les précurseurs acide et basique, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, sont mélangées, de préférence en solution, dans le milieux réactionnel aqueux, dans des proportions telles que le pH de la suspension résultante est compris entre 8,5 et 10,5.

La précipitation du gel d'alumine dans l'étape a) également boehmite est obtenu par le contrôle du pH. Lors de la précipitation dans l'étape a), il se forme une suspension de gel d'alumine.

Conformément à l'invention, c'est le débit relatif des précurseurs acide et basique qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, qui est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5.

Dans le cas préféré où les précurseurs basique et acide sont respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est avantageusement compris entre 1,6 et 2,05.

Pour les autres précurseurs basique et acide, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, les ratio massiques base/acide sont établis par une courbe de neutralisation de la base par l'acide. Une telle courbe est obtenue aisément par l'homme du métier.

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée à un pH compris entre 8,5 et 10 et de manière très préférée entre 8,7 et 9,9.

Les précurseurs acide et basique sont également mélangées dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite étape a) permet l'obtention de 40 à 100% poids d'alumine en équivalent Al_2O_3 par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation. Conformément à l'invention, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%.

De préférence, le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 40 et 99%, de préférence entre 45 et 90 % et de manière préférée entre 50 à 85%. Dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, une deuxième étape de précipitation est nécessaire de manière à augmenter la quantité d'alumine formée. Dans le cas où une deuxième étape de précipitation est mise en œuvre, le taux d'avancement est défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation du procédé de préparation selon l'invention et plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine.

Ainsi, en fonction de la concentration en alumine visée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, de préférence comprise entre 20 et 100 g/l, les quantités d'aluminium devant être apportées par les précurseurs acide et/ou basique sont calculées et le débit des précurseurs est réglé en fonction de la concentration desdits précurseurs en aluminium ajoutés, de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel et du taux d'avancement requis pour la ou les étapes de précipitation.

Le débit du ou des précurseurs acide et/ou basique contenant de l'aluminium dépendent de la dimension du réacteur utilisé et ainsi de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel.

- 10 De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée à une température comprise entre 10 et 45°C, de manière préférée entre 15 et 45 °C, de manière plus préférée entre 20 et 45°C et de manière très préférée entre 20 et 40°C.

- 15 Il est important que ladite étape a) de précipitation opère à basse température. Dans le cas où ledit procédé de préparation selon l'invention comprend deux étapes de précipitation, l'étape a) de précipitation est avantageusement réalisée à une température inférieure à la température de la deuxième étape de précipitation.

De préférence, ladite étape a) de précipitation est réalisée pendant une durée comprise entre 5 et 20 minutes, et de manière préférée de 5 à 15 minutes.

Etape b) de traitement thermique

- 20 Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend une étape b) de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation, ladite étape de traitement thermique opérant à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures, pour obtenir le gel d'alumine.

De préférence, ladite étape b) de traitement thermique est une étape de mûrissement.

- 25 De préférence, ladite étape b) de traitement thermique opère à une température comprise entre 65 et 150°C, de préférence entre 65 et 130°C, de manière préférée entre 70 et 110°C, de manière très préférée entre 70 et 95°C.

De préférence, ladite étape b) de traitement thermique est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 40 minutes et 5 heures, de préférence entre 40 minutes et 3 heures et de manière préférée entre 45 minutes et 2 heures.

Deuxième étape de précipitation optionnelle

- 5 Selon un mode de réalisation préféré, dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend de préférence, une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation.

Ladite deuxième étape de précipitation permet d'augmenter la proportion d'alumine produite.

- 10 Ladite deuxième étape de précipitation a') est avantageusement mise en œuvre entre ladite première étape de précipitation a) et l'étape b) de traitement thermique.

Dans le cas où une deuxième étape de précipitation est mise en œuvre, une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation est avantageusement mise en œuvre entre les deux étapes de précipitation a) et a').

- 15 De préférence, ladite étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), mise en œuvre entre ladite étape a) et la deuxième étape de précipitation a') opère à une température comprise entre 20 et 90°C, de préférence entre 30 et 80°C, de manière préférée entre 30 et 70°C et de manière très préférée entre 40 et 65°C.

De préférence, ladite étape de chauffage est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes et de préférence entre 7 et 35 minutes.

- 20 Ladite étape de chauffage est avantageusement mise en œuvre selon toutes les méthodes de chauffage connues de l'homme du métier.

- 25 Selon ledit mode de réalisation préféré, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, ladite deuxième étape opérant par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs

acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation, plus généralement à l'issue des étapes de préparation du gel d'alumine et de préférence à l'issue de l'étape a') du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

- 10 De même que dans la première étape de précipitation a), l'ajout dans la suspension chauffée, d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide nécessite soit, qu'au moins le précurseur basique ou le précurseur acide comprenne de l'aluminium, soit que les deux précurseurs basique et acide comprennent de l'aluminium.

- 15 Les précurseurs basiques comprenant de l'aluminium sont l'aluminate de sodium et l'aluminate de potassium. Le précurseur basique préféré est l'aluminate de sodium.

Les précurseurs acides comprenant de l'aluminium sont le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium et le nitrate d'aluminium. Le précurseur acide préféré est le sulfate d'aluminium.

De préférence, ladite deuxième étape de précipitation opère sous agitation.

De préférence, ladite deuxième étape est réalisée en l'absence d'additif organique.

- 20 Les précurseurs acide et basique, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, sont mélangées, de préférence en solution, dans le milieu réactionnel aqueux, dans des proportions telles que le pH de la suspension résultante est compris entre 8,5 et 10,5.

De préférence, le ou les précurseur(s) basique(s) et acide(s) sont ajoutés dans ladite deuxième étape de précipitation a') en solutions aqueuse.

- 25 De même que dans l'étape a) de précipitation, c'est le débit relatif des précurseurs acide et basique qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, qui est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5.

Dans le cas préféré où les précurseurs basique et acide sont respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium, le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est avantageusement compris entre 1,6 et 2,05.

5 Pour les autres précurseurs basique et acide, qu'ils contiennent de l'aluminium ou pas, les ratio massique base/acide sont établis par une courbe de neutralisation de la base par l'acide. Une telle courbe est obtenue aisément par l'homme du métier.

De préférence, ladite deuxième étape de précipitation est réalisée à un pH compris entre 8,5 et 10 et de manière préférée entre 8,7 et 9,9.

10 Les précurseurs acide et basique sont également mélangés dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite deuxième étape de précipitation permet l'obtention de 0 à 60% poids d'alumine en équivalent Al_2O_3 par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation et de préférence à l'issue de l'étape a').

15 De même que dans l'étape a) de précipitation, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, le taux d'avancement étant défini comme la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de
20 précipitation du procédé selon l'invention et de préférence à l'issue de l'étape a').

De préférence, le taux d'avancement de ladite deuxième étape de précipitation a) est compris entre 1 et 60, de préférence entre 10 et 55 % et de manière préférée entre 15 à 55%.

Ainsi, en fonction de la concentration en alumine visée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, de préférence comprise entre 20 et 100 g/l, les quantités d'aluminium devant
25 être apportées par les précurseurs acide et/ou basique sont calculées et le débit des précurseurs est réglé en fonction de la concentration desdits précurseurs en aluminium ajoutés, de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel et du taux d'avancement requis pour chacune des étapes de précipitation.

De même que dans l'étape a) de précipitation, les débits du ou des précurseurs acide et/ou basique contenant de l'aluminium dépendent de la dimension du réacteur utilisé et ainsi de la quantité d'eau ajoutée dans le milieu réactionnel.

5 A titre d'exemple, si on travaille dans un réacteur de 3 l et que l'on vise 1 l de suspension d'alumine de concentration finale en Al_2O_3 de 50 g/l, le taux d'avancement ciblé est de 50% en équivalent Al_2O_3 pour la première étape de précipitation. Ainsi, 50% de l'alumine totale doit être apportée lors de l'étape a) de précipitation. Les précurseurs d'alumine sont l'aluminate de sodium à une concentration de 155 g/l en Al_2O_3 et le sulfate d'aluminium à une concentration de 102 g/l en Al_2O_3 . Le pH de précipitation de la première étape est
10 fixée à 9,5 et la deuxième à 9. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 622 ml.

Pour la première étape a) de précipitation opérant à 30°C et pendant 8 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 10,5 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 13,2 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,91.

15 Pour la deuxième étape de précipitation, opérant à 70°C, pendant 30 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 2,9 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 3,5 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

De préférence, la deuxième étape de précipitation est réalisée à une température comprise
20 entre 40 et 80 °C, de manière préférée entre 45 et 70°C et de manière très préférée entre 50 et 70°C.

De préférence, la deuxième étape de précipitation est réalisée pendant une durée comprise entre 5 et 45 minutes, et de manière préférée de 7 à 40 minutes.

La deuxième étape de précipitation permet généralement l'obtention d'une suspension
25 d'alumine ayant une concentration en Al_2O_3 comprise entre 20 et 100 g/l, de préférence entre 20 et 80 g/l, de manière préférée entre 20 et 50 g/l.

Dans le cas où ladite deuxième étape de précipitation est mise en œuvre, ledit procédé de préparation comprend également avantageusement une deuxième étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de ladite deuxième étape de précipitation à une température
30 comprise entre 50 et 95°C et de préférence entre 60 et 90°C.

De préférence, ladite deuxième étape de chauffage est mise en œuvre pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes.

Ladite deuxième étape de chauffage est avantageusement mise en œuvre selon toutes les méthodes de chauffage connues de l'homme du métier.

- 5 Ladite deuxième étape de chauffage permet d'augmenter la température du milieu réactionnel avant de soumettre la suspension obtenue à l'étape b) de traitement thermique.

Etape c) de filtration

- 10 Conformément à l'invention, le procédé de préparation d'alumine selon l'invention comprend également une étape c) de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu. Ladite étape de filtration est réalisée selon les méthodes connues de l'homme du métier.

- 15 La filtrabilité de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation ou des deux étapes de précipitation est améliorée par la présence de ladite étape b) de traitement thermique finale de la suspension obtenue, ladite étape de traitement thermique favorisant la productivité du procédé selon l'invention ainsi qu'une extrapolation du procédé au niveau industriel.

Des additifs comme des flocculants peuvent également être ajoutées à la suspension pour améliorer la filtrabilité.

- 20 Ladite étape de filtration est avantageusement suivie d'au moins une étape de lavage à l'eau et de préférence d'une à trois étapes de lavage, avec une quantité d'eau égale à la quantité de précipité filtré.

- 25 L'enchaînement des étapes a) et c) et éventuellement de la deuxième étape de précipitation, de la deuxième étape de chauffage et de l'étape de filtration optionnelle, permet l'obtention d'un gel d'alumine spécifique présentant un indice de dispersibilité supérieur à 70%, une taille de cristallite comprise entre 1 à 35 nm, ainsi qu'une teneur en soufre comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium comprise entre 0,001% et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de gel d'alumine.

Le gel d'alumine ainsi obtenu présente un indice de dispersibilité compris entre 70 et 100%, de manière préférée entre 80 et 100%, de manière très préférée entre 85 et 100% et de manière encore plus préférée entre 90 et 100%.

5 L'indice de dispersibilité est défini comme le pourcentage en poids de gel d'alumine peptisée que l'on peut disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600G pendant 10 min.

La dispersibilité est mesurée en dispersant 10% de boehmite ou gel d'alumine dans une suspension d'eau contenant également 10% d'acide nitrique par rapport à la masse de boehmite. Puis, on centrifuge la suspension à 3600G rpm pendant 10 min. Les sédiments
10 recueillis sont séchés à 100°C une nuit, puis pesés.

On obtient l'indice de dispersibilité, noté ID par le calcul suivant : $ID(\%) = 100\% - \text{masse de sédiments séchés}(\%)$.

De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu présente une taille de cristallites comprise entre 2 à 35 nm.

15 De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu comprend une teneur en soufre comprise entre 0,001 % et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,40% poids, de manière très préférée entre 0,003 et 0,33 % poids, et de manière plus préférée entre 0,005 et 0,25 % poids.

De préférence, le gel d'alumine ainsi obtenu comprend une teneur en sodium comprise
20 entre 0,001 % et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,15 % poids, de manière très préférée entre 0,0015 et 0,10% poids, et 0,002 et 0,040 % poids.

En particulier, le gel d'alumine ou la boehmite sous forme de poudre selon l'invention est composée de cristallites dont la taille, obtenue par la formule de Scherrer en diffraction des rayons X selon les directions cristallographiques (020) et (120) est respectivement comprise
25 entre 2 et 20 nm et entre 2 et 35 nm.

De préférence, le gel d'alumine selon l'invention présente une taille de cristallites selon la direction cristallographique (020) comprise entre 2 à 15 nm et une taille de cristallite selon la direction cristallographique (120) comprise entre 2 à 35 nm.

La diffraction des rayons X sur les gels d'alumine ou boehmites a été effectuée en utilisant la méthode classique des poudres au moyen d'un diffractomètre.

La formule de Scherrer est une formule utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou échantillons polycristallins qui relie la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à la
5 taille des cristallites. Elle est décrite en détail dans la référence : Appl. Cryst. (1978). 11, 102-113 Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, J. I. Langford and A. J. C. Wilson.

Le gel d'alumine ainsi préparé et présentant un taux de dispersibilité élevé permet de faciliter l'étape de mise en forme dudit gel selon toutes les méthodes connues de l'homme du métier
10 et en particulier par malaxage extrusion.

Etape d) d'élimination d'au moins une partie de l'eau

Conformément à l'invention, le gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) de filtration, est soumis dans une étape d) à une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau contenue dans ledit gel, ladite étape d) étant mise en œuvre à une température inférieure à 50°C,
15 pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, pour obtenir une pâte.

Ladite étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau est de préférence mise en œuvre à une température inférieure ou égale à 30°C, de manière préférée 15 et 30°C et de manière très préférée comprise entre 15 et 25°C et pendant une durée comprise entre 5 minutes et 40 heures, de préférence entre 15 minutes et 24 heures et de manière préférée entre
20 15 minutes et 20 heures.

De préférence, ladite étape d) d'élimination d'au moins une partie de l'eau est réalisée selon les méthodes connues de l'homme du métier dans lesquelles la température est inférieure à 50°C et de manière préférée, en étuve fermée et ventilée, ou en sécheur tunnel ou à bandes par filtration poussée sous vide ou sous pression, par centrifugation, par séchage
25 Infra Rouge, par séchage microonde, ou dans un malaxeur chauffant.

De manière très préférée, ladite étape d) n'est pas mise en œuvre par le procédé de séchage par atomisation.

Ladite étape d) permet de diminuer la perte au feu du gâteau de gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape de filtration c) d'une valeur comprise entre 75 et 90% poids à une valeur comprise entre 55 et 65% poids.

Cette valeur de perte au feu visée permet de passer d'une pâte trop humide à une pâte dont la teneur en eau permet un malaxage efficace et une extrudabilité adéquate lors des étapes de mise en forme. Le fait de ne pas passer par une forme poudre, outre le gain en eau et en temps de procédé de préparation, permet de maintenir les bonnes propriétés texturales ainsi que les leviers de mise en forme possibles grâce à la très bonne dispersibilité du gel de boehmite préparé dans les étapes a) à c).

La perte au feu ou PAF est mesurée avant l'étape e) de mise en forme en prélevant une partie du gâteau de gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) de filtration ou de la pâte obtenue à l'issue de l'étape d) d'élimination d'au moins une partie de l'eau, puis par mise au four à moufle pendant 3 h à 1000°C. La PAF est obtenue par différence entre la masse de l'échantillon avant et après passage au four à moufle.

Etape e) de mise en forme

Conformément à l'invention, la pâte obtenue à l'issue de l'étape d) est mise en forme par malaxage -extrusion pour obtenir le matériau cru, ladite étape e) étant réalisée avec un taux d'acide total, exprimé en pourcentage poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans l'étape e) compris entre 0 et 4% et un taux de neutralisation exprimé en pourcentage poids de base par rapport à la quantité d'acide introduit dans ladite étape e) compris entre 0 et 200%.

On entend par matériau cru, le matériau mis en forme et n'ayant pas subi d'étapes de traitement thermique.

De préférence, ladite étape e) est réalisée avec un taux d'acide total, exprimé en pourcentage par rapport à la masse de gel séché introduit dans l'étape e) compris entre 0 et 3% de manière préférée entre 0 et 2%, et de manière très préférée entre 0 et 1% et un taux de neutralisation exprimé en pourcentage poids de base par rapport à la quantité d'acide introduit dans ladite étape e) compris entre 0 et 150%, de préférence entre 0 et 130%, de manière préférée entre 0 et 60%, de manière très préférée entre 0 et 50% et de manière plus préférée compris entre 0 et 35%.

Selon un mode de réalisation très préféré, ladite étape e) est réalisée en l'absence d'acide et de base.

De préférence, l'acide utilisé dans l'étape e) est choisi parmi l'acide nitrique et les acides carboxyliques choisis de préférence parmi l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide butyrique et de préférence l'acide nitrique.

De préférence la base utilisée dans l'étape e) est choisie parmi les bases inorganiques choisies parmi la soude, la potasse, et l'ammoniaque, et les bases organiques en solution choisies parmi les amines et les composés ammonium quaternaire. De manière préférée les bases organiques en solution sont choisies parmi les alkyl-éthanol amines et les alkyl-amines éthoxylées. Les bases organiques sont de préférence utilisées en solution dans l'eau.

De manière très préférée, ladite base est l'ammoniaque et de préférence l'ammoniaque en solution aqueuse ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$).

Une teneur en acide trop importante conduit au « surmalaxage » du gel de boehmite. Ceci entraîne une destruction plus ou moins importante de la porosité et à une perte drastique du volume poreux, voire à la création d'une porosité inférieure à 5 nm non désirée.

Etape f) de traitement thermique

Conformément à l'invention, le matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) de mise en forme subit ensuite une étape f) de traitement thermique à une température comprise entre 500 et 1000°C, pendant une durée comprise entre 2 et 10 h, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% volume d'eau.

De préférence, ladite étape f) de traitement thermique opère à une température comprise entre 500°C et 850°C.

De préférence, ladite étape f) de traitement thermique opère pendant une durée comprise entre 2h et 10h.

Ladite étape f) de traitement thermique permet la transition de la boehmite vers l'alumine finale.

De préférence, ladite étape f) est mise en œuvre en présence d'un flux d'air contenant une teneur en eau comprise entre 5 et 50% masse, et de préférence entre 5 et 45% en masse, et de préférence entre 5 et 40% masse.

5 L'étape de traitement thermique peut être précédée d'un séchage à une température comprise entre 50°C et 120°C, selon toute technique connue de l'homme du métier.

Caractéristiques de l'alumine mésoporeuse amorphe obtenue

10 Le procédé de préparation selon l'invention permet l'obtention d'une alumine mésoporeuse amorphe présentant un volume poreux total, un volume mésoporeux et diamètre médian mésoporeux élevé, déterminé sur la courbe de distribution poreuse en volume par intrusion au porosimètre à mercure.

L'alumine mésoporeuse préparée selon le procédé de l'invention est avantageusement dépourvue de micropores. L'absence de micropores est vérifiée par porosimétrie azote.

15 L'alumine mésoporeuse selon l'invention présente avantageusement un volume mésoporeux, c'est-à-dire contenu dans les pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm, bornes incluses, tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure, supérieur ou égal à 0,75 ml/g et de préférence supérieur ou égal à 0,8 ml/g.

Le volume poreux total de l'alumine mésoporeuse préparée selon l'invention, mesuré par porosimétrie au mercure est avantageusement supérieur à 0,75 ml/g et de préférence supérieur à 0,8 et de manière préférée supérieur à 0,85 ml/g.

20 Le volume des pores contenu dans les pores de diamètre compris entre 2 et 5 nm de l'alumine mésoporeuse préparée selon l'invention,, tel que mesuré par intrusion au porosimètre à mercure, est inférieur à 10%, de préférence inférieure à 5% du volume poreux total déterminé par porosimétrie mercure.

25 L'alumine mésoporeuse selon l'invention comprend généralement une proportion de macropores, définis comme les pores de diamètre compris supérieur à 50 nm, inférieure à 10%, de préférence inférieure à 5% du volume poreux total déterminé par porosimétrie mercure.

L'alumine mésoporeuse selon l'invention présente généralement une surface spécifique supérieure à 200 m²/g et de préférence supérieure à 250 m²/g.

La présente invention concerne également l'alumine mésoporeuse susceptible d'être obtenue par le procédé de préparation selon l'invention.

L'invention est illustrée par les exemples suivants qui ne présentent, en aucun cas, un caractère limitatif.

5 **Exemples:**

Exemple 1 : selon l'invention

On réalise la synthèse d'un gel d'alumine selon un procédé de préparation conforme à l'invention dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 3 étapes, deux étapes de précipitation suivie d'une étape de murissement.

- 10 La concentration finale en alumine visée est de 45g/L. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 3267 ml. L'agitation est de 350 rpm tout au long de la synthèse.

Une première étape de co-précipitation dans de l'eau, de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et d'aluminate de sodium NaAlOO est réalisée à 30°C et pH=9,5 pendant une durée de 8 minutes. Les concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes :

- 15 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ = à 102g/L en Al_2O_3 et NaAlOO à 155g/L en Al_2O_3 .

Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est ajoutée en continu pendant 8 minutes à un débit de 69,6 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO à un débit de 84,5 ml/min selon un ratio débit base/acide = 1,84 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9,5. La température du milieu réactionnel est maintenue à 30°C.

- 20 Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 45g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la première étape de précipitations sont respectivement de 69,6 ml/min et 84,5 ml/min.

- 25 Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la première étape de précipitation un taux d'avancement de 72%.

La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 30 à 68°C.

Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ à une concentration de 102g/L en Al_2O_3 et d'aluminate de sodium NaAlO_2 à une concentration de 155g/L en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 7,2 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlO_2 selon un ratio de débit base/acide = 1,86 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9. La température du milieu réactionnel dans la deuxième étape est maintenue à 68°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 45g/L, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ et aluminate de sodium NaAlO_2 contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitations sont respectivement de 7,2 ml/min et de 8,8 ml/min.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la deuxième étape de précipitation un taux d'avancement de 28%.

La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 68 à 90°C.

La suspension subit ensuite une étape de traitement hydrothermal dans laquelle elle est maintenue à 90°C pendant 60 minutes.

La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 L d'eau distillée.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques du gel d'alumine obtenu selon l'exemple 1.

	Exemple 1 :
Indice de dispersibilité $T_a=10\%$ (%)	100
Taille (020) (nm)	2,8
Taille (120) (nm)	3,5
Sodium Na (%)	0,074
Soufre S (%)	0,0364

Un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité de 100% est ainsi obtenu.

Le vide est ensuite augmenté sur le même bâti de filtration à une température de 20°C et pendant une durée de 24h, c'est-à-dire que le vide est poussé afin de sécher le gâteau et de passer d'une PAF de 85% à 59%.

5 Le gâteau de gel d'alumine ayant une PAF de 59% poids est ensuite introduit dans un malaxeur de type Brabender. 2 ml d'eau sont introduit dans le malaxeur, pendant un malaxage à 20 tours/min. Aucun acide ni aucune base ne sont introduits dans le malaxeur. Le malaxage est poursuivi pendant 15 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière trilobée de 2 mm de diamètre.

10 Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés 2h à 550°C sous flux d'air humide contenant une teneur en eau de 6% volume, en four tubulaire.

Les caractéristiques de l'alumine obtenue sont données dans le tableau 3.

Exemple 2 selon l'invention :

Un gel d'alumine est préparé comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'étape de séchage.

Le gâteau de gel d'alumine séché a une PAF de 59% poids.

15 Le gâteau de gel d'alumine ayant une PAF de 59% poids est ensuite introduit dans un malaxeur de type Brabender. De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 2 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 10 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 5 minutes. Une étape de neutralisation est ensuite réalisée par
20 ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 50%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière trilobée de 2 mm de diamètre.

25 Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés 2h à 550°C sous flux d'air humide contenant une teneur en eau de 6% volume, en four tubulaire.

Les caractéristiques de l'alumine obtenue sont données dans le tableau 3.

Exemple 3 comparatif :

L'exemple 3 est comparatif en ce que le gel d'alumine est mis en forme par extrusion en présence d'un taux d'acide élevé et en dehors de la gamme revendiquée : 7% poids.

Un gel d'alumine est préparé comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'étape de séchage.

- 5 Le gâteau de gel d'alumine séché a une PAF de 59% poids.

Le gel d'alumine séché est introduit dans un malaxeur de type Brabender. De l'eau acidifiée avec de l'acide nitrique à un taux d'acide total de 7 %, exprimé en poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans le malaxeur, est ajoutée en 10 minutes, pendant un malaxage à 20 tours/min. Le malaxage acide est poursuivi pendant 5 minutes. Une étape de
10 neutralisation est ensuite réalisée par ajout d'une solution ammoniacale dans le malaxeur, à un taux de neutralisation de 20%, exprimé en poids d'ammoniaque par rapport à la quantité d'acide nitrique introduit dans le malaxeur pour l'étape d'acidification. Le malaxage est poursuivi pendant 3 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière trilobée de 2 mm de diamètre.

- 15 Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés 2h à 550°C sous flux d'air humide contenant une teneur en eau de 6% volume, en four tubulaire.

Les caractéristiques de l'alumine obtenue sont données dans le tableau 3.

Exemple 4 : comparatif :

- 20 L'exemple 4 est non conforme à l'invention en ce que une alumine est préparée comme dans l'exemple 1 à la différence près que l'étape de séchage est mise en œuvre de manière conventionnelle, à savoir par le procédé de séchage par l'atomisation.

Un gel d'alumine est préparé comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'étape de filtration. Le gel d'alumine obtenu présente les mêmes caractéristiques que le gel d'alumine obtenu dans l'exemple 1 et résumées dans le tableau 1.

- 25 Le gâteau de gel d'alumine filtré est ensuite séché par atomisation afin d'obtenir une poudre finale. Le séchage par atomisation permet de passer d'une PAF du gâteau de 85% poids à une poudre ayant une PAF de 30% poids.

La pâte obtenu à l'issu de l'étape d), est remise en suspension dans l'eau. Elle est ensuite pulvérisée en fine gouttelettes dans une enceinte cylindrique verticale au contact d'un courant de gaz chaud afin d'évaporer l'eau selon le principe bien connu de l'homme du métier. La poudre obtenue est entraînée par le flux de chaleur jusqu'à un cyclone ou un filtre à manche qui vont séparer le gaz de la poudre.

L'atomisation est réalisée selon le protocole opératoire décrit dans la publication Asep Bayu Dani Nandiyanto, Kikuo Okuyama, Advanced Powder Technology, 22, 1-19, 2011.

La température d'entrée du gaz sec est de 250°C et celle de sortie du gaz humide est d'environ 120°C.

La mise en forme de la poudre obtenue est ensuite mise en œuvre dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1.

La poudre de PAF de 30% poids est ensuite introduite dans un malaxeur de type Brabender. 25 ml d'eau sont introduit dans le malaxeur, pendant un malaxage à 20 tours/min. Aucun acide ni aucune base ne sont introduits dans le malaxeur. Le malaxage est poursuivi pendant 15 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière trilobée de 2 mm de diamètre.

Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés 2h à 550°C sous flux d'air humide contenant une teneur en eau de 6% volume, en four tubulaire.

Les caractéristiques de l'alumine obtenue sont données dans le tableau 3.

Exemple 5 comparatif :

On réalise la synthèse d'un gel d'alumine selon un procédé de préparation non-conforme en ce que le procédé de préparation selon l'exemple 3 la première étape de précipitation a) ne produit pas une quantité d'alumine supérieure à 40% par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la deuxième étape de précipitation.

La synthèse est réalisée dans un réacteur de 7L et une suspension finale de 5L en 2 étapes de précipitation. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 3868 ml.

La concentration finale en alumine visée est de 30g/l.

Une première étape de co-précipitation de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et d'aluminate de sodium NaAlOO est réalisée à 30°C et pH=9,3 pendant une durée de 8 minutes. Les concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ à 102g/l en Al_2O_3 et NaAlOO à 155g/l en Al_2O_3 . L'agitation est de 350 rpm tout au long de la
5 synthèse.

Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est ajoutée en continu pendant 8 minutes à un débit de 19,6 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,80 de manière à ajuster le pH à une valeur de 9,3. La température du milieu réactionnel est maintenu à 30°C.

10 Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 30g/l, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la première étape de précipitations sont respectivement de 9,8 ml/min et de 11,65 ml/min.

15 Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la première étape de précipitation un taux d'avancement de 15%.

La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 30 à 57°C.

Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ à une concentration de 102 g/l en Al_2O_3 et d'aluminate
20 de sodium NaAlOO à une concentration de 155 g/l en Al_2O_3 . Une solution de sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ est donc ajoutée en continu à la suspension chauffée obtenue à l'issue de la première étape de précipitation pendant 30 minutes à un débit de 12,8 ml/min à une solution d'aluminate de sodium NaAlOO selon un ratio massique base/acide = 1,68 de manière à ajuster le pH à une valeur de 8,7. La température du milieu réactionnel dans la
25 deuxième étape est maintenue à 57°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

La concentration finale en alumine visée étant de 30g/l, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et aluminate de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitation sont respectivement de 15,5 ml/min et 17,1 ml/min.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la deuxième étape de précipitation un taux d'avancement de 85%.

La suspension subit ensuite une étape de traitement hydrothermal dans laquelle elle est maintenue à 90°C pendant 60 minutes.

- 5 La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 l d'eau distillée à 70°C.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2 : caractéristiques du gel d'alumine obtenu selon l'exemple 5.

	Exemple 2
Indice de dispersibilité Ta=10% (%)	40
Taille (020) (nm)	2,9
Taille (120) (nm)	4,1
Sodium Na (ppm)	0,011
Soufre S (ppm)	0,057

Un gel présentant un indice de dispersibilité de 40% est ainsi obtenu.

- 10 Le vide est ensuite augmenté sur le même bâti de filtration à une température de 20°C et pendant une durée de 24h, c'est-à-dire que le vide est poussé afin de sécher le gâteau et de passer d'une PAF de 85% à 58% poids.

Le gâteau de gel d'alumine ayant une PAF de 58% poids est ensuite introduit dans un malaxeur de type Brabender. 2 ml d'eau sont introduit dans le malaxeur, pendant un
15 malaxage à 20 tours/min. Aucun acide ni aucune base ne sont introduits dans le malaxeur. Le malaxage est poursuivi pendant 15 minutes.

La pâte obtenue est ensuite extrudée à travers une filière de 2 mm trilobée.

Les extrudés obtenus sont séchés à 100°C pendant une nuit, puis calcinés 2h à 550°C sous flux d'air humide contenant une teneur en eau de 6% volume, en four tubulaire.

- 20 Les caractéristiques de l'alumine obtenue sont données dans le tableau 3.

Exemple 6: caractéristiques texturales des supports préparés dans les exemples 1 à 5

La distribution poreuse de l'alumine obtenue est caractérisée par intrusion au porosimètre à mercure selon la norme ASTM D4284-83 à une pression maximale de 4000 bar, utilisant une tension de surface de 484 dyne/cm et un angle de contact de 140°.

La surface spécifique est mesurée par porosimétrie azote. L'absence de microporosité est vérifiée par porosimétrie azote.

Les caractéristiques des alumines obtenues sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Texture des supports d'alumine obtenus par calcination à 550 °C

5

Exemple	1 Selon l'invention	2 Selon l'invention	3 comparatif	4 comparatif	5 comparatif
Surface BET (m ² /g)	300	290	250	290	265
Volume poreux total Hg (cm ³ /g)	0,90	0,83	0,60	0,50	0,68
Volume mésoporeux Hg (cm ³ /g)	0,88	0,81	0,59	0,045	0,63
Volume macroporeux Hg (cm ³ /g)	0,02	0,02	0,01	0,05	0,05
Dp mésoporeux à dV/dDp max (nm)	11,7	10	7	4,0	7

L'exemple 1 montre qu'un gel dispersible qui a subi un séchage adéquate c'est-à-dire en dessous de 50°C, une mise en forme sans acide ni base permet d'obtenir un support final présentant un volume poreux optimisé de 0,9ml/g et une distribution poreuse monomodale centrée sur un diamètre poreux de plus de 11,5 nm.

10 L'exemple trois montre qu'un taux d'acide trop important conduit bien à un surmalaxage et donc à une diminution du volume poreux. Il passe de 0,9 ml/g à 0,6ml/g.

L'exemple 4 montre qu'un séchage trop fort tel que procédé lors d'une atomisation conduit à un volume poreux assez faible.

15 De plus partir d'un gel moyennement dispersible tel que décrit dans l'exemple 5 conduit malgré un séchage et une mise en forme adéquate à un volume poreux de 0,68 ml/g en dessous de celui obtenu dans les exemples 1 et 2.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une alumine mésoporeuse ayant un volume poreux total supérieur à 0,75 ml/g, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

5 a) au moins une première étape de précipitation d'un gel d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs
10 basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la
15 proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou des étapes de précipitation, ladite première étape de précipitation opérant à une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,

20 b) une étape de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures permettant l'obtention d'un gel d'alumine,

c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel d'alumine obtenu,

25 d) une étape d'élimination d'au moins une partie de l'eau dudit gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape c) à une température inférieure à 50°C pendant une durée comprise entre 5 minutes et 48 heures, pour obtenir une pâte,

- e) une étape de mise en forme par malaxage -extrusion de la pâte obtenue à l'issue de l'étape d) pour obtenir le matériau cru, ladite étape e) étant réalisée avec un taux d'acide total, exprimé en pourcentage poids par rapport à la masse de gel séché introduit dans l'étape e) compris entre 0 et 4% et un taux de neutralisation exprimé en pourcentage poids de base par rapport à la quantité d'acide introduit dans ladite étape e) compris entre 0 et 200%,
- f) une étape de traitement thermique du matériau cru obtenu à l'issue de l'étape e) à une température comprise entre 500 et 1000°C, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% en volume d'eau.
2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel le précurseur basique est l'aluminate de sodium.
3. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le précurseur acide est le sulfate d'aluminium.
4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 et 3 dans lequel le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 45 et 90 %.
5. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de la première étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation.
6. Procédé de préparation selon la revendication 5 dans lequel une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation est mise en œuvre entre les deux étapes de précipitation a) et a'), ladite étape de chauffage opérant à une température comprise entre 20 et 90°C et pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes.

7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 5 ou 6 dans lequel ladite deuxième étape de précipitation a') de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, opère par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, ledit taux d'avancement de la deuxième étape étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent Al_2O_3 lors de ladite deuxième étape de précipitation a') par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape a'), ladite deuxième étape a') opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.
8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ladite étape d) d'élimination d'au moins une partie de l'eau est mise en œuvre à une température comprise entre 15 et 30°C et pendant une durée comprise entre 15 minutes et 24 heures.
9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel ladite étape d) d'élimination d'au moins une partie de l'eau est réalisée en étuve fermée et ventilée, ou en sécheur tunnel ou à bandes, par filtration poussée sous vide ou sous pression, par centrifugation, par séchage Infra Rouge, par séchage microonde, ou dans un malaxeur chauffant.
10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 9 dans lequel ladite étape e) est réalisée avec un taux d'acide total, exprimé par rapport à la masse de gel séché introduit dans l'étape e) compris entre 0 et 3% et un taux de neutralisation exprimé en poids de base par rapport à la quantité d'acide introduit dans ladite étape e) compris entre 0 et 60%.

11. Procédé de préparation selon la revendication 10 dans lequel ladite étape e) est réalisée avec un taux d'acide total, exprimé par rapport à la masse de gel séché introduit dans l'étape e) compris entre 0 et 2% et un taux de neutralisation exprimé en poids de base par rapport à la quantité d'acide introduit dans ladite étape e) compris entre 0 et 35%.
5
12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 ou 11 dans lequel ladite étape e) est réalisée en l'absence d'acide et de base.
13. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'acide utilisé dans l'étape e) est l'acide nitrique.
- 10 14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel la base utilisée dans l'étape e) est l'ammoniaque.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2018/064323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01F7/02 C01F7/14 C01F7/34 B01J21/04 B01J35/10 C04B35/111 ADD. 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) C01F B01J C04B 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">WO 2015/189202 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 17 December 2015 (2015-12-17) claims example 4</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">page 7, line 23 - page 19, line 24 & FR 3 022 238 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 18 December 2015 (2015-12-18) cited in the application claims example 4 -----</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2015/189202 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 17 December 2015 (2015-12-17) claims example 4	1-14	A	page 7, line 23 - page 19, line 24 & FR 3 022 238 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 18 December 2015 (2015-12-18) cited in the application claims example 4 -----	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	WO 2015/189202 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 17 December 2015 (2015-12-17) claims example 4	1-14									
A	page 7, line 23 - page 19, line 24 & FR 3 022 238 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 18 December 2015 (2015-12-18) cited in the application claims example 4 -----	1-14									
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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 application or patent 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 22 August 2018		Date of mailing of the international search report 30/08/2018									
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stratford, Katja									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/064323

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015189202 A1	17-12-2015	BR 112016028740 A2	22-08-2017
		CN 106604907 A	26-04-2017
		EP 3154677 A1	19-04-2017
		FR 3022238 A1	18-12-2015
		JP 2017518252 A	06-07-2017
		US 2017121180 A1	04-05-2017
		WO 2015189202 A1	17-12-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2018/064323

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01F7/02 C01F7/14 C01F7/34 B01J21/04 B01J35/10 C04B35/111 ADD.		
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) C01F B01J C04B		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2015/189202 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 17 décembre 2015 (2015-12-17) revendications exemple 4	1-14
A	& FR 3 022 238 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES) 18 décembre 2015 (2015-12-18) cité dans la demande revendications exemple 4 -----	1-14
☐ 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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 22 août 2018		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 30/08/2018
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, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Stratford, Katja

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2018/064323

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015189202 A1	17-12-2015	BR 112016028740 A2	22-08-2017
		CN 106604907 A	26-04-2017
		EP 3154677 A1	19-04-2017
		FR 3022238 A1	18-12-2015
		JP 2017518252 A	06-07-2017
		US 2017121180 A1	04-05-2017
		WO 2015189202 A1	17-12-2015
