



(43) Date de la publication internationale
8 décembre 2016 (08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/192894 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01F 7/02 (2006.01) C01F 7/34 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/058821

(22) Date de dépôt international :
21 avril 2016 (21.04.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1555118 5 juin 2015 (05.06.2015) FR

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

(72) Inventeurs : BOUALLEG, Malika; 136 Rue Dedieu,
69100 Villeurbanne (FR). LAFON, Olivier; 23 Rue St
Michel, 69007 Lyon (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, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
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.

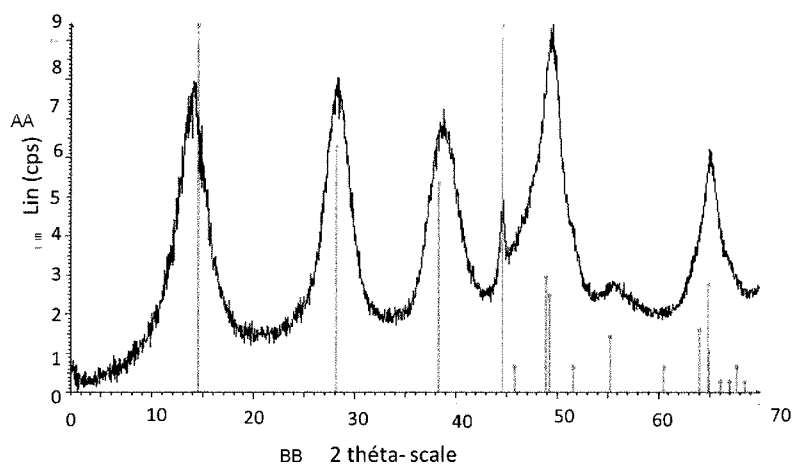
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, 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 BOEHMITE HAVING SPECIFIC CRYSTALLITES

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE BOEHMITE PRESENTANT DES CRISTALLITES PARTICULIERES



CC Figure 1 : DRX de la boehmite obtenu à l'exemple 3

AA Lin (cps)
BB 2-theta scale
CC Figure 1: DRX of the boehmite obtained with example 3

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing an alumina gel in a single precipitation step, said precipitation step consisting of dissolving the acid precursor of aluminium, aluminium chloride, in water, at a temperature of between 10 and 90 °C, such that the pH of the solution is between 0.5 and 5, for a period of between 2 and 60 minutes, then adjusting the pH to a pH of between 7.5 and 9.5 by adding a basic precursor, sodium hydroxide, to the obtained solution in order to obtain a suspension, at a temperature between 5 and 35 °C, and for a period of between 5 minutes and 5 hours.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



On décrit un procédé de préparation d'un gel alumine en une seule étape de précipitation, ladite étape de précipitation consistant en la mise en solution du précurseur acide d'aluminium chlorure d'aluminium dans l'eau, à une température comprise entre 10 et 90°C, de sorte que le pH de la solution soit compris entre 0,5 et 5, pendant une durée comprise entre 2 et 60 minutes puis en l'ajustement du pH à un pH compris entre 7,5 et 9,5 par ajout dans la solution obtenue d'un précurseur basique, l'hydroxyde de sodium, pour obtenir une suspension, à une température comprise entre 5 et 35°C, et pendant une durée comprise entre 5 minutes et 5 heures.

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE BOEHMITE PRESENTANT DES CRISTALLITES PARTICULIERES

Domaine technique

La présente invention se rapporte à la préparation de gels d'alumine ou gels de boehmite.

- 5 En particulier, la présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation par précipitation d'un gel d'alumine présentant des cristallites de faible taille. L'obtention de particules de boehmite de très petites tailles a pour conséquence une réactivité de surface différentes (faces exposées en proportion différentes et de réactivité améliorée) de celles de particules de tailles supérieures. Ceci aura pour en conséquence un interaction phase active
- 10 avec la surface des cristallites différentes lors de l'imprégnation ainsi qu'une réactivité améliorée du catalyseur correspondant lors de la catalyse tel que l'hydrotraitement ou le reformage catalytique par exemple...

- En particulier, le procédé de préparation selon l'invention permet l'obtention de gel d'alumine ou de boehmite composée de cristallites dont la taille, obtenue par la formule de Scherrer en
- 15 diffraction des rayons X selon les directions cristallographiques [020] et [120] est respectivement comprise entre 0,5 et 10 nm et entre 0,5 et 15 nm et de préférence respectivement comprise entre 0,5 à 2 nm et entre 0,5 à 3 nm et de manière très préférée respectivement entre 0,5 et 1,5 et entre 0,5 et 2,5.

Art antérieur

- 20 Plusieurs protocoles opératoires connus dans l'art antérieur conduisent à des gels d'alumine. Plusieurs brevets décrivent notamment un procédé de préparation dit "sol-gel".

- Le brevet US 4 676 928 décrit un procédé de production d'une alumine dispersible dans l'eau comprenant une étape de formation d'une dispersion aqueuse d'alumine, une étape d'ajout d'un acide pour produire une dispersion acide ayant un pH compris entre 5 et 9, une
- 25 étape de maturation à une température élevée supérieure à 70°C pendant une durée suffisante pour transformer l'alumine en gel colloïdal, puis une étape de séchage dudit gel colloïdal obtenu.

Des procédés de préparation de gels d'alumine par co-précipitation sont également connus de l'art antérieur.

Ainsi le brevet US 6 589 908 décrit par exemple un procédé de préparation d'une alumine en deux étapes de précipitation de précurseurs d'alumine dans des conditions de température, pH et débits bien contrôlées. La première étape opère à une température comprise entre 25 et 60°C, un pH compris entre 3 et 10 et de préférence à un pH compris entre 3 et 4,5 et entre 7,5 et 10.

Les précurseurs sont choisis parmi le nitrate d'aluminium, le chlorure d'aluminium en combinaison avec l'aluminate de sodium ou l'hydroxyde de sodium en combinaison avec un sel d'aluminium acide. La combinaison de précurseurs préférée est le sulfate d'aluminium avec l'aluminate de sodium. La suspension est ensuite chauffée jusqu'à une température comprise entre 50 et 90°C. Des réactifs sont de nouveau ajoutés à la suspension, qui est ensuite lavée, séchée, mise en forme et calcinée pour former un support de catalyseur. Ce procédé permet l'obtention 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 par 1 à 20 nm et le mode poreux primaire étant plus grand que le diamètre moyen poreux. La taille des cristallites n'est pas précisée.

La demande de brevet WO2004/052534 A1 décrit par ailleurs un procédé de préparation de catalyseurs comprenant un support préparé par co-précipitation de préférence de sulfate d'aluminium avec de l'aluminate de sodium, le gel obtenu est ensuite séché, extrudé et calciné. Il est possible d'ajouter de la silice durant ou après la co-précipitation.

Plus précisément, le document décrit un procédé de préparation d'un gel d'alumine dans lequel une solution alcaline d'aluminate de sodium, d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde d'aluminium est ajoutée dans un réacteur en présence d'eau. Une solution acide de sulfate d'aluminium ou de nitrate d'aluminium est ajoutée simultanément. Il est préférable que le pH du milieu réactionnel soit compris entre 7 et 9 à la fin de l'ajout d'acide et que la température soit maintenue pendant le mélange entre 60-75°C, pendant une durée comprise entre 30 min à 1h30. Le mélange est ensuite soumis à des étapes de malaxage, extrusion, séchage (200°C) sous air, traitement thermique. L'ajustement de la mise en forme permet d'obtenir les caractéristiques du support.

Le procédé permet d'obtenir une gel d'alumine présentant une distribution poreuse particulière mais la taille des cristallites n'est pas mentionnée.

La préparation de gel d'alumine par précipitation est également bien connue dans l'art antérieur.

En particulier, le brevet US 7 790 652 décrit la préparation par précipitation d'un support 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 en deux étapes de précipitation selon une méthode comprenant une première étape de formation d'une dispersion d'alumine par le mélange, de manière contrôlée, d'une première 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 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 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 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. Le gel d'alumine est ensuite filtré, lavé et éventuellement séché selon les méthodes connues de l'homme du métier, sans étape de murissement préalable, pour produire une poudre d'alumine qui est ensuite mise en forme selon les méthodes connues de l'homme du métier, puis calciné pour produire le support alumine final.

La demanderesse a ainsi découvert qu'un procédé de préparation d'un gel d'alumine en seule étape de précipitation, ladite étape consistant en la mise en solution d'un précurseur

acide d'aluminium spécifique, le chlorure d'aluminium, suivie d'un ajustement du pH au moyen d'un précurseur basique spécifique, l'hydroxyde de sodium, sans étape de co-précipitation ultérieure, conduisait à un gel d'alumine présentant des cristallites de faible taille.

- 5 En particulier, le procédé de préparation selon l'invention permet l'obtention de gel d'alumine ou de boehmite 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 entre 0,5 et 10 nm et entre 0,5 et 15 nm et de préférence respectivement comprise entre 0,5 à 2 nm et entre 0,5 à 3 nm et de manière très préférée
10 respectivement entre 0,5 et 1,5 et entre 0,5 et 2,5.

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
15 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.

Résumé et intérêt de l'invention

- L'invention concerne un procédé de préparation d'un gel alumine en une seule étape de
20 précipitation, ladite étape de précipitation consistant en la mise en solution du précurseur acide d'aluminium chlorure d'aluminium dans l'eau, à une température comprise entre 10 et 90°C, de sorte que le pH de la solution soit compris entre 0,5 et 5, pendant une durée comprise entre 2 et 60 minutes puis en l'ajustement du pH à un pH compris entre 7,5 et 9,5 par ajout dans la solution obtenue d'un précurseur basique, l'hydroxyde de sodium, pour
25 obtenir une suspension, à une température comprise entre 5 et 35°C, et pendant une durée comprise entre 5 minutes et 5 heures.

- Un avantage de la présente invention est de fournir un procédé de préparation permettant l'obtention d'un gel d'alumine présentant une taille de cristallites réduite par rapport aux gels d'alumine préparés selon l'art antérieur et en particulier présentant des cristallites de faible
30 taille.

En particulier, un avantage de la présente invention est de fournir un procédé de préparation permettant l'obtention d'un gel d'alumine ou de boehmite 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 entre 0,5 et 10 nm et
5 entre 0,5 et 15 nm et de préférence respectivement comprise entre 0,5 à 2 nm et entre 0,5 à 3 nm et de manière très préférée respectivement entre 0,5 et 1,5 et entre 0,5 et 2,5.

Un autre avantage de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'un gel d'alumine présentant une taille de cristallites réduite, simplifié et peu coûteux par rapport aux procédés de préparation d'alumine classique de l'art antérieur tel que par exemple les
10 procédés de préparation de type sol-gel, en ce que le procédé selon l'invention ne comprenant qu'une seule étape de précipitation.

Description de l'invention

Conformément à l'invention, le procédé de préparation du gel alumine selon l'invention comprend une seule étape de précipitation.

15 Ladite étape de précipitation consiste en la mise en solution d'un précurseur acide d'aluminium spécifique, le chlorure d'aluminium AlCl_3 , dans l'eau, à une température comprise entre 10 et 90°C, de préférence entre 10 et 80°C, de manière préférée entre 10 et 75°C et de manière plus préférée entre 15 et 70°C. Le pH de la solution obtenue est compris entre 0,5 et 5, de préférence entre 1 et 4, de manière préférée entre 1,5 et 3,5. La
20 solution est laissée sous agitation pendant une durée comprise entre 2 et 60 minutes, et de préférence de 5 à 30 minutes et de manière préférée entre 5 et 10 minutes.

Le pH de la suspension obtenue est ensuite ajusté à un pH appelé pH de fin de précipitation compris entre 7,5 et 9,5, de préférence entre 7,5 et 9 et de manière préférée entre 7,7 et 8,8 par l'ajout d'un précurseur basique spécifique, l'hydroxyde de sodium NaOH à une
25 température comprise entre 5 et 35°C, de préférence entre 10 et 30°C et de manière préférée entre 10 et 25°C et pendant une durée comprise entre 5 minutes et 5 heures, de préférence entre 10 minutes et 5 heures, de manière préférée entre 15 minutes et 2 heures.

L'ajout de NaOH permet de précipiter la boehmite et d'obtenir une suspension.

De préférence, la précipitation est réalisée en l'absence d'additif organique.

De préférence la précipitation du gel d'alumine est opérée sous agitation.

De préférence, le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape supplémentaire de précipitation et ne comprend pas d'étape de co-précipitation ultérieure par mise en contact, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique et d'au moins un précurseur acide, au moins un des précurseurs basique ou acide comprenant de l'aluminium.

Le choix des précurseurs spécifiques associés aux conditions de températures et de pH sélectionnées permettent l'obtention d'un gel d'alumine présentant une taille de cristallites réduite par rapport aux gels d'alumine préparés selon l'art antérieur et en particulier d'un gel d'alumine ou de boehmite 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 entre 0,5 et 10 nm et entre 0,5 et 15 nm et de préférence respectivement comprise entre 0,5 à 2 nm et entre 0,5 à 3 nm et de manière très préférée respectivement entre 0,5 et 1,5 et entre 0,5 et 2,5.

De préférence, le procédé de préparation du gel d'alumine selon l'invention comprend également une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de précipitation.

Ladite étape de filtration est réalisée selon les méthodes connues de l'homme du métier.

Ladite étape de filtration est avantageusement suivie d'au moins une étape de lavage, avec une solution aqueuse, de préférence 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.

Le gel d'alumine obtenu à l'issue de l'étape de précipitation, suivie d'une éventuelle étape de filtration et d'au moins une éventuelle étape de lavage, est ensuite avantageusement séché dans une étape de séchage de la suspension éventuellement filtrée obtenue à l'issue de l'étape de précipitation pour obtenir une poudre, ladite étape de séchage étant mise en œuvre avantageusement par séchage à une température supérieure ou égale à 120°C ou par atomisation ou par toute autre technique de séchage connue de l'homme du métier.

Dans le cas où ladite étape de séchage est mise en œuvre par séchage à une température supérieure ou égale à 120°C, ladite étape de séchage peut avantageusement être réalisée en étuve fermée et ventilée. De préférence ladite étape de séchage opère à une

température comprise entre 120 et 300°C, de manière très préférée à une température comprise entre 150 et 250°C.

5 Dans le cas où ladite étape de séchage est mise en œuvre par atomisation, le gâteau obtenu à l'issue de l'étape de deuxième précipitation, suivie d'une étape de filtration, est remis en suspension. Ladite suspension est ensuite pulvérisée en fines gouttelettes, dans une enceinte cylindrique verticale au contact d'un courant d'air 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 l'air de la poudre.

10 De préférence, dans le cas où ladite étape de séchage est mise en œuvre par atomisation, 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 poudre obtenue à l'issue de l'étape de séchage peut ensuite avantageusement être mise en forme pour obtenir un matériau cru.

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

De préférence, ladite étape de mise en forme peut être réalisée par malaxage-extrusion, par granulation, par la technique de l'oil drop (égouttage ou coagulation de goutte en français), par pastillage.

20 De manière très préférée, ladite étape de mise en forme est réalisée par malaxage - extrusion.

Le matériau cru obtenu mis en forme peut éventuellement subir ensuite une étape de traitement thermique à une température comprise entre 500 et 1000°C, pendant une durée avantageusement comprise entre 2 et 10 h, en présence ou non d'un flux d'air contenant jusqu'à 60% volume d'eau.

25 De préférence, ledit traitement thermique est effectué en présence d'un flux d'air contenant de l'eau.

De préférence, ladite étape de traitement thermique opère à une température comprise entre 540°C et 850°C.

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

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

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

Le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un gel d'alumine, éventuellement sous forme de poudre, présentant une taille de cristallites réduite par rapport aux gels d'alumine préparés selon l'art antérieur.

En particulier, le gel d'alumine ou la boehmite obtenue 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 entre 0,5 et 10 nm et entre 0,5 et 15 nm et de préférence respectivement comprise entre 0,5 à 2 nm et entre 0,5 à 3 nm et de manière très préférée respectivement entre 0,5 et 1,5 et entre 0,5 et 2,5.

La présente invention concerne également le gel d'alumine susceptible d'être obtenu 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.

Exemples :

Exemple 1 : (comparatif) :

Une poudre commerciale d'un gel d'alumine Pural SB3 est préparée selon une voie sol-gel par hydrolyse-polycondensation d'un alcoxyde d'aluminium.

- 25 La taille des cristallites de la boehmite obtenue est mesurée selon la méthode de Scherrer :
Taille selon [020] = $3,1 \pm 0,2$ (nm) ; Taille selon [120] = $4,7 \pm 0,3$ (nm).

Exemple 2 (comparatif) :

On réalise la synthèse d'un gel d'alumine selon un procédé de préparation non-conforme en ce que le procédé de préparation du gel selon l'exemple 2 est réalisée dans un réacteur de 7 l et une suspension finale de 5 l en deux étapes de précipitation avec des précurseurs non conformes à l'invention.

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 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.

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 précipitation sont respectivement de 19,6 ml/min et de 23,3 ml/min.

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 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 deuxième étape est maintenu à 57°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

5 La concentration finale en alumine visée étant de 30g/l, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)$ et aluminat de sodium NaAlOO contenant de l'aluminium introduit dans la deuxième étape de précipitations sont respectivement de 12,8 ml/min et 14,1 ml/min.

La suspension ainsi obtenue ne subit pas d'étape de mûrissement.

10 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. Le temps de filtration et de lavage est de 4 h.

La taille des cristallites de la boehmite obtenue est mesurée selon la méthode de Sherrer :
Taille selon [020] = $2,9 \pm 0,2$ (nm) ; Taille selon [120] = $4,1 \pm 0,3$ (nm)

Exemple 3 : (comparatif) :

15 On prépare un gel d'alumine selon un procédé de synthèse non conforme à l'invention, en ce que le pH de fin de précipitation du gel d'alumine est réalisée à un pH supérieur à 9,5.

1/ précipitation de boehmite AlOOH

20 Dans un bécher refroidit par un bain de glace, une solution contenant 326 ml d'eau permutée et 135,6 g de chlorure d'aluminium hexahydraté (AlCl_3) est préparée à une température de 25°C, de manière à obtenir une solution ayant un pH de 0,5, pendant une durée de 5 minutes.

Ensuite sous agitation magnétique, 67,5 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont ajoutés pendant 30 minutes de manière à ajuster le pH. Le pH atteint en fin de synthèse est de 10. La température est maintenue à 20°C pendant toute la durée de l'étape. Ce gâteau est mis en suspension dans un bécher de 3 L avec 320 mL d'eau.

25 Un échantillon du précipité obtenu est prélevé du milieu réactionnel. La DRX (figure 1) du précipité montre que le précipité obtenu dans l'exemple 3 est bien un précipité de boehmite.

La taille des cristallites de la boehmite obtenue est mesurée selon la méthode de Sherrer :
Taille selon [020] = $2,1 \pm 0,2$ (nm) ; Taille selon [120] = $2,8 \pm 0,3$ (nm)

Exemple 4 : (comparatif) :

On prépare un gel d'alumine selon un procédé de synthèse non conforme à l'invention, en
5 ce que l'ajustement du pH est réalisée à une température de 40°C.

1/ précipitation de boehmite AlOOH

Dans un bécher refroidit par un bain de glace, une solution contenant 326 ml d'eau
permutée et 135,6 g de chlorure d'aluminium hexahydraté (AlCl_3) est préparée à une
température de 25°C C, de manière à obtenir une solution ayant un pH de 0,5, pendant une
10 durée de 5 minutes.

Ensuite sous agitation magnétique, 67,5 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont ajoutés
pendant 30 minutes de manière à ajuster le pH. Le pH atteint en fin de synthèse est de 8. La
température est maintenue à 40°C pendant toute la durée de l'étape. Ce gâteau est mis en
suspension dans un bécher de 3 L avec 320 mL d'eau.

15 Un échantillon du précipité obtenu est prélevé du milieu réactionnel. La DRX (figure 2) du
précipité montre que le précipité obtenu dans l'exemple 4 est bien un précipité de boehmite.

La taille des cristallites de la boehmite obtenue est mesurée selon la méthode de Sherrer :
Taille selon [020] = $1,9 \pm 0,3$ (nm) ; Taille selon [120] = $2,6 \pm 0,2$ (nm).

Exemple 5 : (selon l'invention) :

20 On prépare un gel d'alumine selon un procédé de synthèse conforme à l'invention.

1/ précipitation de boehmite AlOOH

Dans un bécher refroidit par un bain de glace, une solution contenant 326 ml d'eau
permutée et 135,6 g de chlorure d'aluminium hexahydraté (AlCl_3) est préparée à une
température de 25°C, de manière à obtenir une solution ayant un pH de 0,5, pendant une
25 durée de 5 minutes.

Ensuite sous agitation magnétique, 67,5 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont ajoutés
pendant 30 minutes de manière à ajuster le pH. Le pH atteint en fin de synthèse est de 8. La

température est maintenue à 20°C pendant toute la durée de l'étape de précipitation. Ce gâteau est mis en suspension dans un bécher de 3 L avec 320 mL d'eau.

Un échantillon du précipité obtenu est prélevé du milieu réactionnel. La DRX (figure 3) du précipité montre que le précipité obtenu dans l'exemple 5 est bien un précipité de boehmite.

5 Le précipité de boehmite obtenu dans l'exemple 5 est peu cristallisé.

La taille des cristallites de la boehmite obtenue est mesurée selon la méthode de Sherrer : Taille selon [020] = $0,6 \pm 0,1$ (nm) ; Taille selon [120] = $1,4 \pm 0,1$ (nm).

Exemple 6 : (selon l'invention) :

On prépare un gel d'alumine selon un procédé de synthèse conforme à l'invention.

10 1/ précipitation de boehmite AlOOH

Dans un bécher refroidit par un bain de glace, une solution contenant 326 ml d'eau permutée et 135,6 g de chlorure d'aluminium hexahydraté (AlCl_3) est préparée à une température comprise de 25°C, de manière à obtenir une solution ayant un pH de 0,5, pendant une durée de 5 minutes.

15 Ensuite sous agitation magnétique, 67,5 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont ajoutés pendant 30 minutes de manière à ajuster le pH. Le pH atteint en fin de synthèse est de 8.5. La température est maintenue à 20°C pendant toute la durée de l'étape. Ce gâteau est mis en suspension dans un bécher de 3 L avec 320 mL d'eau.

20 Un échantillon du précipité obtenu est prélevé du milieu réactionnel. La DRX (figure 4) du précipité montre que le précipité obtenu dans l'exemple 6 est bien un précipité de boehmite. Le précipité de boehmite obtenu dans l'exemple 6 est peu cristallisé.

La taille des cristallites de la boehmite obtenue est mesurée selon la méthode de Sherrer : Taille selon [020] = $0,9 \pm 0,1$ (nm) ; Taille selon [120] = $1,6 \pm 0,2$ (nm).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un gel alumine en une seule étape de précipitation, ladite étape de précipitation consistant en la mise en solution du précurseur acide d'aluminium chlorure d'aluminium dans l'eau, à une température comprise entre 10 et 90°C, de sorte
5 que le pH de la solution soit compris entre 0,5 et 5, pendant une durée comprise entre 2 et 60 minutes puis en l'ajustement du pH à un pH compris entre 7,5 et 9,5 par ajout dans la solution obtenue d'un précurseur basique, l'hydroxyde de sodium, pour obtenir une suspension, à une température comprise entre 5 et 35°C, et pendant une durée comprise entre 5 minutes et 5 heures.
- 10 2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel la mise en solution du précurseur acide d'aluminium le chlorure d'aluminium AlCl_3 , dans l'eau, est réalisée à une température comprise entre 10 et 75 °C.
3. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le pH de la solution de chlorure d'aluminium AlCl_3 , dans l'eau, est compris entre 1 et 4.
- 15 4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'ajustement du pH est réalisé à une température comprise entre 10 et 30°C.
5. Procédé de préparation selon la revendication 4 dans lequel l'ajustement du pH est réalisé à une température comprise entre 10 et 25°C .
6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel l'ajustement du
20 pH est réalisé à un pH compris entre 7,7 et 8,8.
7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel le procédé selon l'invention ne comprend pas d'étape supplémentaire de précipitation.
8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel le procédé de
25 préparation comprend également une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de précipitation.

- 5 9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le procédé de préparation comprend également une étape de séchage de la suspension éventuellement filtrée obtenue à l'issue de l'étape de précipitation pour obtenir une poudre, ladite étape de séchage étant mise en œuvre par séchage à une température supérieure ou égale à 120°C ou par atomisation.
10. Procédé de préparation selon la revendication 9 dans lequel le procédé de préparation comprend également une étape de mise en forme de la poudre obtenue.
11. Procédé de préparation selon la revendication 10 dans lequel l'étape de mise en forme est réalisée par extrusion.

1/4

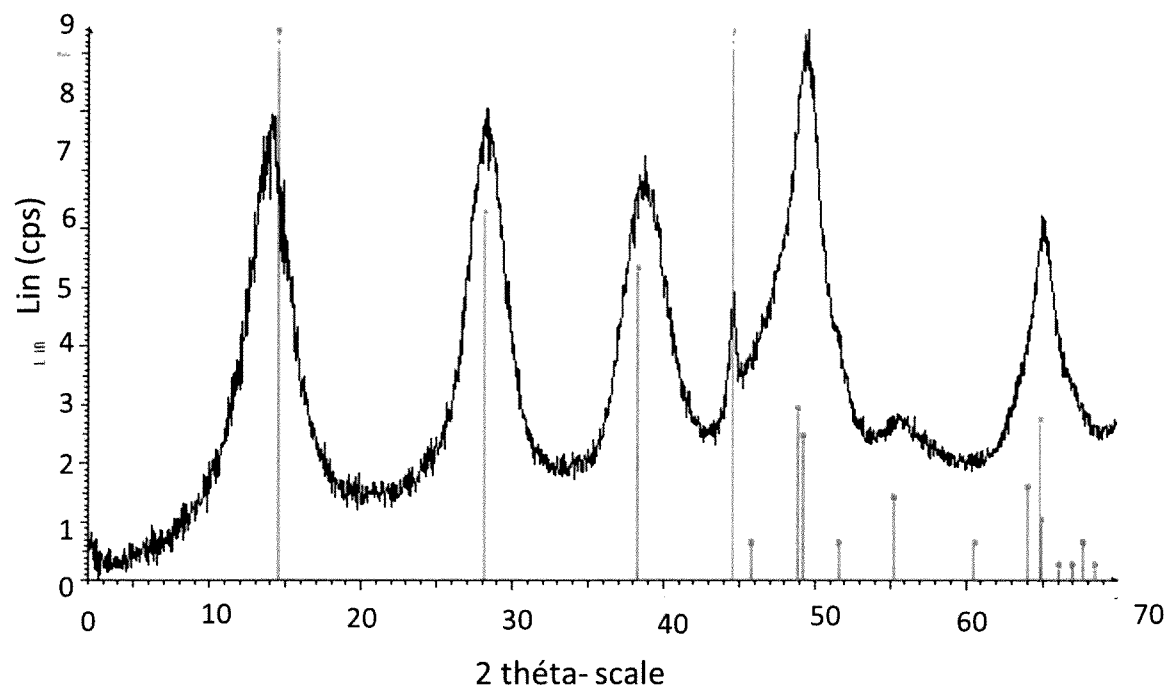


Figure 1 : DRX de la boehmite obtenu à l'exemple 3

2/4

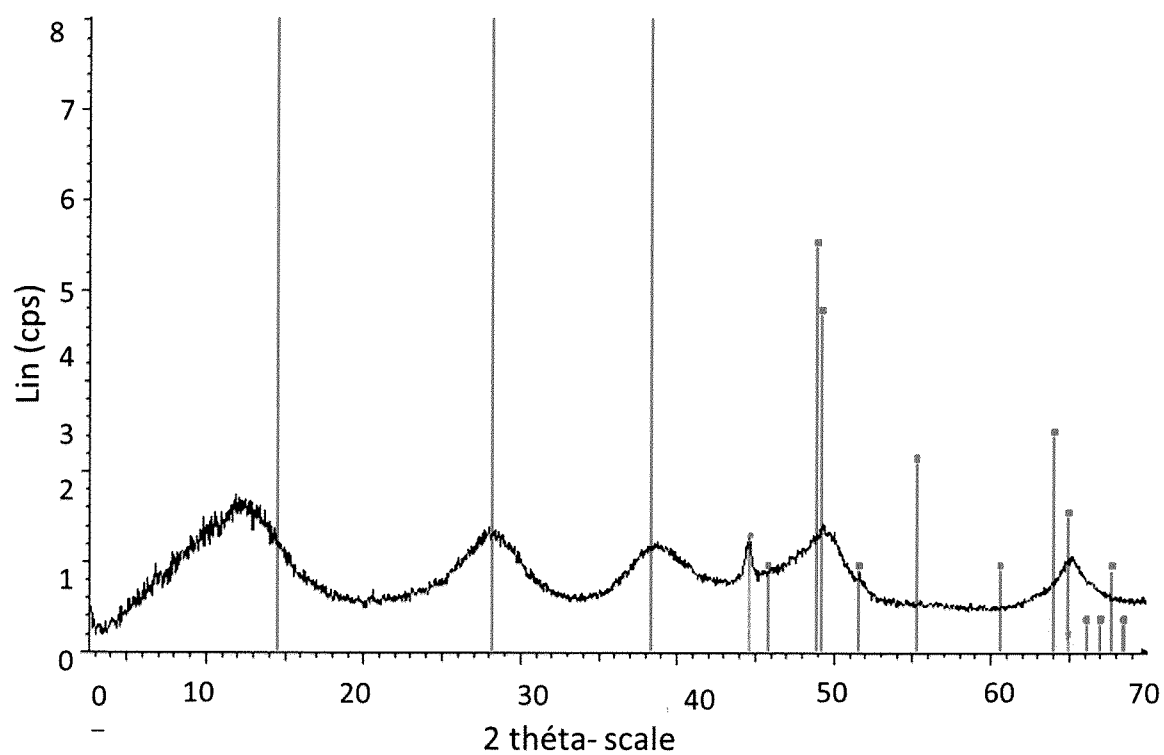


Figure 2 : DRX de la boehmite obtenu à l'exemple 4

3/4

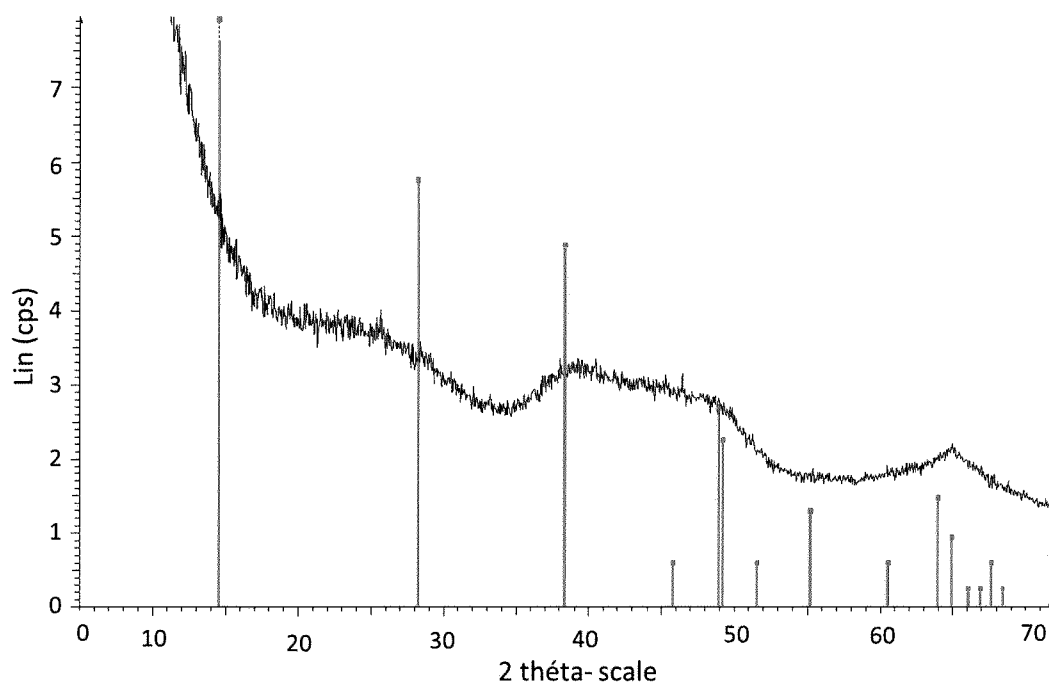


Figure 3 : DRX de la boehmite obtenu à l'exemple 5

4/4

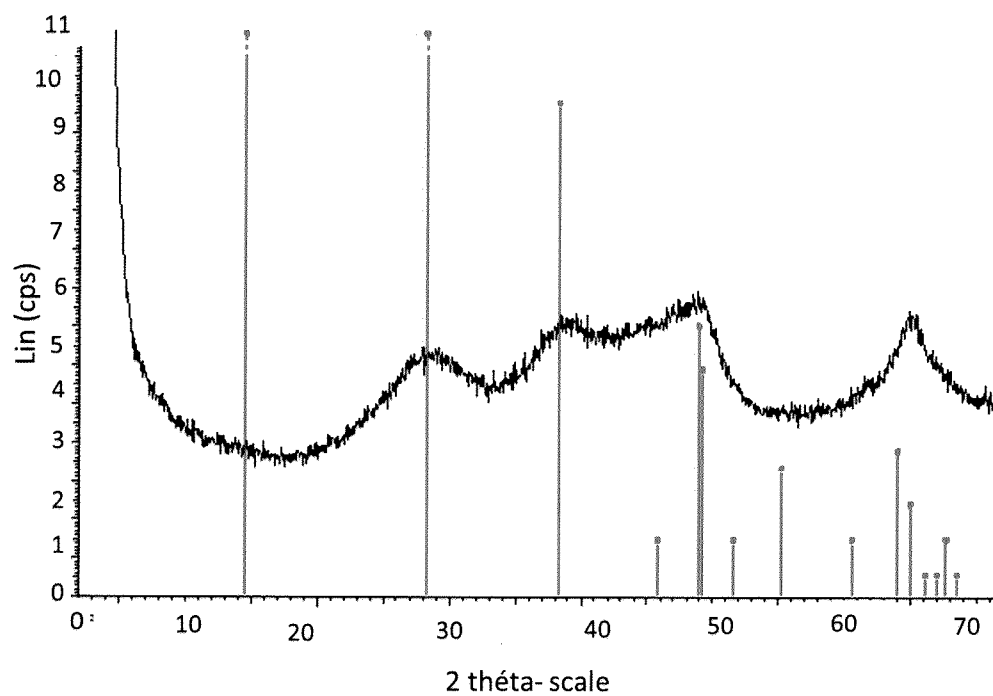


Figure 4 – DRX de la boehmite obtenu à l'exemple 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01F7/02 C01F7/34 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		
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, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SATO T: "PREPARATION OF GELATINOUS ALUMINIUM HYDROXIDE", ZEITSCHRIFT FUR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 391, 1 January 1972 (1972-01-01), pages 69-78, XP001188381, ISSN: 0044-2313, DOI: 10.1002/ZAAC.19723910109	1,2,4-7
A	the whole document -----	3,8-11
X	US 2012/289653 A1 (ODA TAKASHI [JP] ET AL) 15 November 2012 (2012-11-15)	1,2,4,5,7
A	example 1 -----	3,6,8-11
A	RU 2 432 318 C1 (OOO KOMPANIJA KATAKHIM [RU]) 27 October 2011 (2011-10-27) abstract -----	1-11
☐ 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 14 June 2016	Date of mailing of the international search report 22/06/2016	
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 Werner, Håkan	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/058821

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012289653	A1	15-11-2012	EP 1632536 A1 08-03-2006
			JP 4940556 B2 30-05-2012
			JP 2006193400 A 27-07-2006
			US 2006058426 A1 16-03-2006
			US 2010210777 A1 19-08-2010
			US 2012289653 A1 15-11-2012

RU 2432318	C1	27-10-2011	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058821

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01F7/02 C01F7/34
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

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SATO T: "PREPARATION OF GELATINOUS ALUMINIUM HYDROXIDE", ZEITSCHRIFT FUR ANORGANISCHE UND ALLGEMEINE CHEMIE, WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA, DE, vol. 391, 1 janvier 1972 (1972-01-01), pages 69-78, XP001188381, ISSN: 0044-2313, DOI: 10.1002/ZAAC.19723910109	1,2,4-7
A	le document en entier	3,8-11
X	US 2012/289653 A1 (ODA TAKASHI [JP] ET AL) 15 novembre 2012 (2012-11-15)	1,2,4,5,7
A	exemple 1	3,6,8-11
A	RU 2 432 318 C1 (OOO KOMPANIJA KATAKHIM [RU]) 27 octobre 2011 (2011-10-27) abrégé	1-11



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

14 juin 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/06/2016

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

Werner, Håkan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058821

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012289653	A1	15-11-2012	EP 1632536 A1 08-03-2006
			JP 4940556 B2 30-05-2012
			JP 2006193400 A 27-07-2006
			US 2006058426 A1 16-03-2006
			US 2010210777 A1 19-08-2010
			US 2012289653 A1 15-11-2012

RU 2432318	C1	27-10-2011	AUCUN
