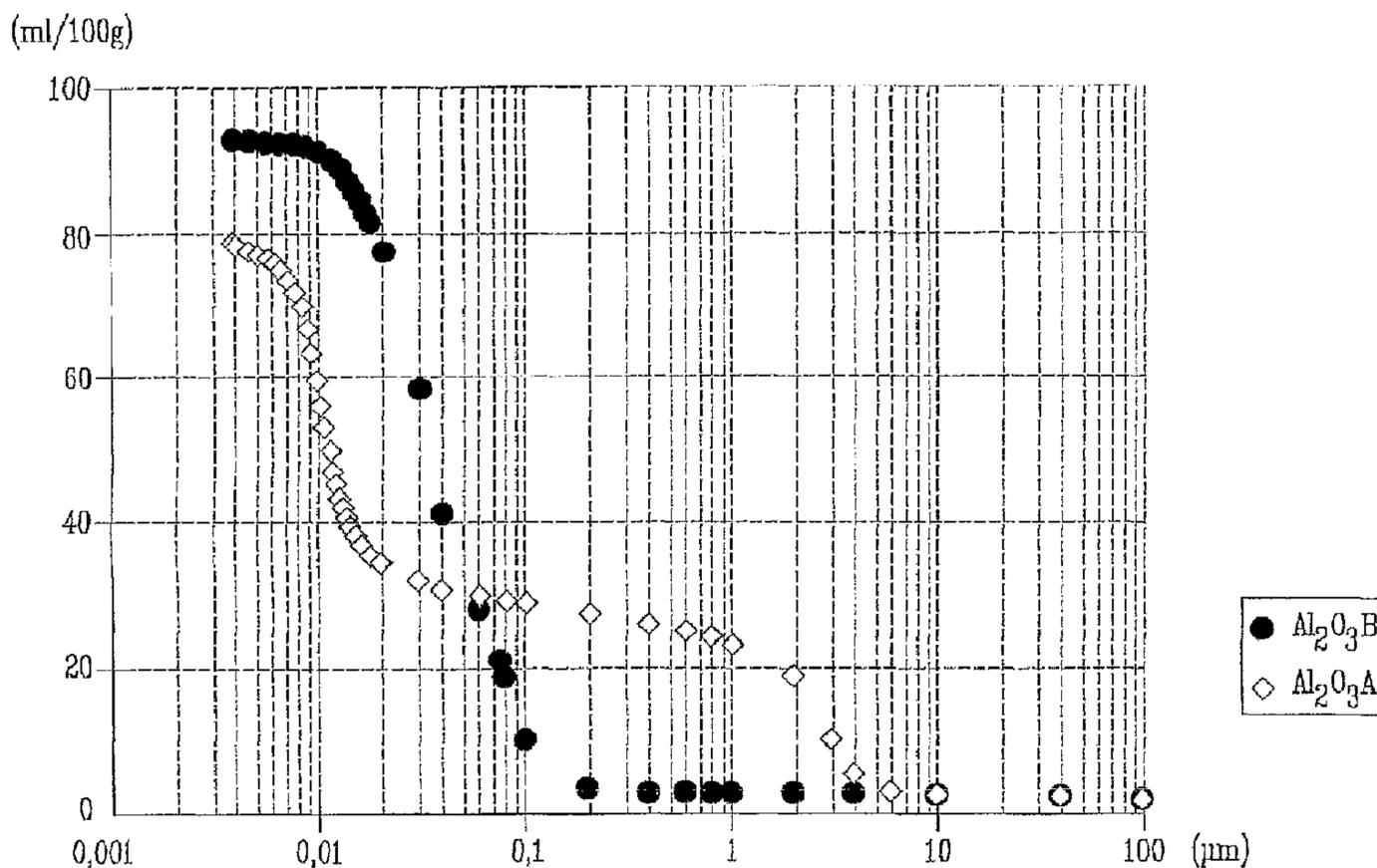




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/03/27
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/10/17
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2010/03/23
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/09/29
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/001071
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/081375
 (30) Priorité/Priority: 2001/04/04 (FR01/04587)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01F 7/44* (2006.01),
B01J 20/08 (2006.01), *B01J 21/04* (2006.01),
B01J 35/10 (2006.01), *C01F 7/02* (2006.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
 LE LOARER, JEAN-LUC, FR;
 NEDEZ, CHRISTOPHE, FR
 (73) Propriétaire/Owner:
 AXENS, FR
 (74) Agent: ROBIC

(54) Titre : AGGLOMERES D'ALUMINE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, ET LEURS UTILISATIONS COMME SUPPORT DE CATALYSEUR, CATALYSEUR OU ADSORBANT
 (54) Title: ALUMINA PELLETS, METHOD FOR PREPARING SAME AND THEIR USES AS CATALYST SUPPORTS, CATALYSTS OR ABSORBENTS



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne des agglomérés d'alumine, du type obtenu par déshydratation d'un hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium, agglomération de l'alumine ainsi obtenue, traitement hydrothermal des agglomérés et calcination, caractérisés en ce que:- ils présentent un $V_{37\text{Å}}$ supérieur ou égal à 75 ml/100g, préférentiellement supérieur ou égal à 80 ml/100g, et très préférentiellement supérieur ou égal à 85 ml/100g; - ils présentent un $V_{0,1\mu\text{m}}$ inférieur ou égal à 31 ml/100g, préférentiellement inférieur ou égal à 25 ml/100g, très préférentiellement inférieur ou égal à 20 ml/100g, optimalement inférieur ou égal à 15 ml/100g; et en ce que - ils présentent un $V_{0,2\mu\text{m}}$ inférieur ou égal à 20ml/100g, préférentiellement inférieur ou égal à 15ml/100g, très préférentiellement inférieur ou égal à 10ml/100g. L'invention concerne également un support de catalyseur, un catalyseur intrinsèque ou un adsorbant, notamment pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, constitué par de tels agglomérés d'alumine. L'invention concerne enfin des procédés de préparation de ces agglomérés.

(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
17 octobre 2002 (17.10.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/081375 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C01F 7/44,
7/02, B01J 21/04, 20/08LOARER, Jean-Luc [FR/FR]; 5 avenue du Parc, F-30340
Salindres (FR). NEDEZ, Christophe [FR/FR]; 8, rue
Maurice Fournier, F-30340 Salindres (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR02/01071

(74) Mandataires : JACOBSON, Claude etc.; Cabinet
Lavoix, 2, Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris 09
(FR).

(22) Date de dépôt international : 27 mars 2002 (27.03.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(81) États désignés (national) : CA, JP, KR, US.

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

(30) Données relatives à la priorité :

01/04587

4 avril 2001 (04.04.2001) FR

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : AXENS
[FR/FR]; 1 et 4 Avenue du Bois Préau, F-92500 Rueil Mal-
maison (FR).*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LE

(54) Title: ALUMINA AGGLOMERATES, THE PREPARATION METHOD THEREOF AND USE OF SAME AS AN
ABSORBENT OR CATALYST CARRIER(54) Titre : AGGLOMERES D'ALUMINE, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION, ET LEURS UTILISATIONS COMME SUP-
PORT DE CATALYSEUR OU ADSORBANT(57) Abstract: The invention relates to alumina agglomerates of the type obtained by dehydrating an aluminium oxyhydroxide
or hydroxide, agglomerating the alumina thus obtained, hydrothermally treating the agglomerates and calcinating same. Said ag-
glomerates are characterised in that: the $V_{37\text{\AA}}$ thereof is greater than or equal to 75 ml/100g, preferably greater than or equal to 80
ml/100g and, better still, greater than or equal to 85 ml/100g; the $V_{0,1\mu\text{m}}$ thereof is less than or equal to 31 ml/100g, preferably less
than or equal to 25 ml/100g, better still less than or equal to 20 ml/100g and, optimally, less than or equal to 15 ml/100g; and the
 $V_{0,2\mu\text{m}}$ thereof is less than or equal to 20ml/100g, preferably less than or equal to 15ml/100g and, better still, less than or equal to
10ml/100g. The invention also relates to a catalyst carrier, an intrinsic catalyst or an absorbent, in particular for use in the petroleum
and petrochemical industry, comprising such alumina agglomerates. Moreover, the invention relates to methods for preparing said
agglomerates.(57) Abrégé : L'invention concerne des agglomérés d'alumine, du type obtenu par déshydratation d'un hydroxyde ou oxyhydroxyde
d'aluminium, agglomération de l'alumine ainsi obtenue, traitement hydrothermal des agglomérés et calcination, caractérisés en ce
que: - ils présentent un $V_{37\text{\AA}}$ supérieur ou égal à 75 ml/100g, préférentiellement supérieur ou égal à 80 ml/100g, et très préféren-
tiellement supérieur ou égal à 85 ml/100g; - ils présentent un $V_{0,1\mu\text{m}}$ inférieur ou égal à 31 ml/100g, préférentiellement inférieur ou
égal à 25 ml/100g, très préférentiellement inférieur ou égal à 20 ml/100g, optimalement inférieur ou égal à 15 ml/100g; et en ce que
- ils présentent un $V_{0,2\mu\text{m}}$ inférieur ou égal à 20ml/100g, préférentiellement inférieur ou égal à 15ml/100g, très préférentiellement
inférieur ou égal à 10ml/100g. L'invention concerne également un support de catalyseur, un catalyseur intrinsèque ou un adsorbant,
notamment pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, constitué par de tels agglomérés d'alumine. L'invention concerne enfin des
procédés de préparation de ces agglomérés.

WO 02/081375 A1

Agglomérés d'alumine, leur procédé de préparation, et leurs utilisations comme support de catalyseur, catalyseur ou adsorbant.

L'invention concerne le domaine des agglomérés d'alumine, utilisables notamment comme adsorbants, comme supports de catalyseurs ou
5 comme catalyseurs. Plus précisément, elle concerne de nouveaux agglomérés d'alumine présentant des caractéristiques physiques spécifiques, en particulier du point de vue de leur porosité, leur conférant des propriétés mécaniques particulièrement avantageuses. Elle concerne également un
10 procédé d'obtention de tels agglomérés. Elle concerne enfin leur utilisation comme supports de catalyseurs, comme catalyseurs ou comme adsorbants.

Certains procédés catalytiques, tels que la catalyse hétérogène, par exemple dans le domaine de traitement des coupes pétrolières, ou le traitement des effluents gazeux comme les gaz d'échappement des moteurs à
15 combustion interne, demandent l'utilisation de supports présentant une grande porosité et de bonnes propriétés mécaniques telles qu'une bonne résistance à l'écrasement et/ou l'attrition.

Les supports à base d'alumine répondent à ces critères, notamment quand ils ont subi un traitement hydrothermal, par exemple après
20 la mise de l'alumine sous forme d'agglomérés. En effet, ce traitement permet d'améliorer de manière sensible les propriétés mécaniques des agglomérés.

Ce traitement hydrothermal consiste à imprégner les agglomérés d'alumine avec de l'eau ou une solution aqueuse acide, puis à porter ces agglomérés, disposés à l'intérieur d'un autoclave, à une
25 température supérieure à 80°C. Le brevet européen n° EP-A-0 387 109, au nom de la demanderesse, décrit un exemple de procédé de réalisation avantageux de ce traitement hydrothermal.

Les agglomérés ainsi traités sont ensuite séchés, puis subissent un traitement thermique dit «calcination» à une température donnée. Cette
30 température de calcination est choisie en fonction de la surface spécifique recherchée et de la température d'utilisation de ces supports.

L'efficacité de telles alumines est en grande partie fonction de leur porosité : une porosité élevée est souvent favorable pour les diverses applications envisagées, du fait de moindres contraintes diffusionnelles et/ou
35 de tortuosité. Dans des applications où le support servira non seulement à une dispersion satisfaisante de la ou des phases actives métalliques apportées lors de la préparation du catalyseur, mais encore à retenir des contaminants, comme lors d'une opération d'hydrométallation, une porosité élevée est

avantageuse. Toutefois, une porosité élevée est généralement considérée comme allant de pair avec une dégradation de la résistance mécanique du matériau. L'utilisation d'agglomérés d'alumine à porosité élevée est donc délicate dans des applications importantes, notamment dans les supports de catalyseurs pour lesquels la résistance mécanique de l'alumine gouverne en grande partie la durée d'utilisation du catalyseur. Il arrive qu'une dégradation de la résistance mécanique du catalyseur en cours d'utilisation ait des effets dramatiques, tant techniques qu'économiques, sur le procédé mis en œuvre.

10 Le but de l'invention est de fournir aux utilisateurs d'agglomérés d'alumine des matériaux présentant un excellent compromis entre une porosité élevée et une résistance mécanique les rendant compatibles avec des utilisations exigeantes de ce dernier point de vue.

A cet effet, l'invention a pour objet des agglomérés d'alumine, du type obtenu par traitement d'un hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium, agglomération de l'alumine ainsi obtenue, traitement hydrothermal des agglomérés et calcination, caractérisés en ce que :

20 - ils présentent un V_{37A} supérieur ou égal à 75 ml/100g, préférentiellement supérieur ou égal à 80 ml/100g, et très préférentiellement supérieur ou égal à 85 ml/100g ;

- ils présentent un $V_{0,1\mu m}$ inférieur ou égal à 31 ml/100g, préférentiellement inférieur ou égal à 25 ml/100g, très préférentiellement inférieur ou égal à 20 ml/100g, optimalement inférieur ou égal à 15 ml/100g ;

- ils présentent un $V_{0,2\mu m}$ inférieur ou égal à 20 ml/100g, préférentiellement inférieur ou égal à 15 ml/100g, très préférentiellement inférieur ou égal à 10 ml/100g; et

- ils présentent un rapport $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ supérieur ou égal à 1,5, préférentiellement supérieur ou égal à 2, très préférentiellement supérieur ou égal à 2,5.

30 Ils présentent de préférence un $V_{1\mu m}$ inférieur ou égal à 7 ml/100g, préférentiellement inférieur ou égal à 5,5 ml/100g, très préférentiellement inférieur ou égal à 4 ml/100g.

Ils présentent de préférence simultanément un V_{37A} supérieur ou égal à 80 ml/100g, un $V_{0,1\mu m}$ inférieur ou égal à 15 ml/100g, un $V_{0,2\mu m}$ inférieur ou égal à 10ml/100g, un $V_{1\mu m}$ inférieur ou égal à 4 ml/100g et un rapport $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ supérieur ou égal à 2,5.

Ils ont préférentiellement été obtenus à partir d'hydrargillite déshydratée.

Ils se présentent de préférence sous forme de billes, ou de matériaux extrudés, ou de matériaux concassés, ou sous forme de monolithes.

L'invention a également pour objets un support de catalyseur, notamment pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, constitué par des agglomérés d'alumine selon le type précédent, un catalyseur intrinsèque, notamment pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, constitué par des agglomérés d'alumine selon le type précédent, et un adsorbant, notamment pour l'industrie pétrolière ou pétrochimique, constitué par des agglomérés d'alumine selon le type précédent.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'agglomérés d'alumine du type précédent, selon lequel :

- on déshydrate brutalement par flashage un hydroxyde ou un oxyhydroxyde d'aluminium, préférentiellement de l'hydrargillite, pour obtenir une poudre d'alumine active ;

- on procède à une mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes d'une densité de remplissage en cru comprise entre 500 et 1100 kg/m³, préférentiellement incluse entre 700 et 950 kg/m³, et d'un diamètre compris majoritairement entre 0,8 et 10 mm, préférentiellement entre 1 et 5 mm ;

- on procède à un traitement thermique desdites billes de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m²/g ;

- on procède à un traitement hydrothermal desdites billes par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse préférentiellement acide, puis séjour dans un autoclave à une température supérieure à 80°C ;

- et on procède à une calcination, préférentiellement entre 500 et 1300°C, des agglomérés ainsi obtenus.

Après le traitement thermique suivant la granulation, les billes d'alumine ont de préférence un $V_{37\text{Å}}$ supérieur à 65 ml/100g, préférentiellement supérieur à 70 ml/100g.

La poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium est de préférence broyée, pour obtenir une poudre de granulométrie médiane d_{50} comprise préférentiellement entre 5 et 25 μm .

La poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde d'aluminium est lavée de préférence avec de l'eau ou une solution aqueuse acide.

Préalablement à la granulation de ladite poudre d'alumine active, celle-ci subit de préférence un flashage.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'agglomérés d'alumine du type précédent, selon lequel :

- on malaxe et on extrude un matériau à base d'alumine pour le mettre en forme ;

- on procède à un traitement thermique des matériaux extrudés ainsi obtenu, de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m²/g ;

- on procède à un traitement hydrothermal desdits matériaux extrudés, par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse préférentiellement acide, puis séjour dans un autoclave à une température supérieure à 80°C ;

- et on procède à une calcination, préférentiellement entre 500 et 1300°C, des agglomérés ainsi obtenus.

Ledit matériau à base d'alumine est, de préférence, de l'hydrargillite déshydratée.

Ledit matériau à base d'alumine peut aussi être issu de la précipitation de boehmite, pseudo-boehmite ou de bayerite, ou d'un mélange de tels matériaux.

Lors de la mise en forme de ladite poudre d'alumine ou dudit matériau à base d'alumine dans l'un des procédés précédents, on lui ajoute de préférence un ou des matériaux porogènes disparaissant par chauffage.

Lesdits matériaux porogènes sont de préférence choisis parmi la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, les goudrons, des matières plastiques ou émulsions de matières plastiques, des alcools polyvinyliques, la naphthaline.

Ledit traitement hydrothermal est conduit de préférence à une température de 150 à 270°C, préférentiellement de 170 à 250°C, pendant une durée supérieure à 45 minutes, préférentiellement de 1 à 24 heures, très préférentiellement de 1,5 à 12 heures.

Ledit traitement hydrothermal est de préférence effectué à l'aide d'une solution aqueuse acide comprenant un ou plusieurs acides minéraux et/ou organiques.

Ladite solution aqueuse acide comprend également de préférence un ou plusieurs composés pouvant libérer des anions capables de se combiner avec les ions aluminium.

5 Comme on l'aura compris, l'invention consiste à obtenir, pour les agglomérés d'alumine, une répartition particulière des volumes occupés par les pores de différentes classes de diamètre. C'est dans ces conditions que l'on obtient des propriétés de résistance mécaniques égales, voire supérieures, à celles des agglomérés habituels présentant une porosité globale équivalente ou inférieure. Cette répartition particulière peut être
10 obtenue à l'aide d'un procédé de fabrication des agglomérés qui se distingue des procédés habituels par la réalisation de l'étape de mise en forme de l'alumine selon des modalités particulières qui conduiront à l'obtention finale d'agglomérés présentant les caractéristiques souhaitées. Cette mise en forme est suivie par un bref traitement thermique à haute température, voire également précédée par un tel traitement.
15

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit, donnée en référence à la figure unique annexée. Celle-ci représente la distribution poreuse d'une alumine A obtenue en tant que produit intermédiaire dans un exemple de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, et la
20 distribution poreuse d'une alumine finale B selon l'invention, obtenue à partir de cette alumine A.

Dans la suite de la description, les différentes grandeurs auxquelles on se référera sont définies de la façon suivante.

La morphologie des alumines est définie par l'indication des
25 volumes occupés par les pores d'un diamètre supérieur ou égal à une série de diamètres donnés, à savoir :

- le volume occupé par les pores de diamètre supérieur ou égal à 37\AA ($V_{37\text{\AA}}$) ;
- le volume occupé par les pores de diamètre supérieur ou égal à
30 $0,1\mu\text{m}$ ($V_{0,1\mu\text{m}}$) ;
- le volume occupé par les pores de diamètre supérieur ou égal à $0,2\mu\text{m}$ ($V_{0,2\mu\text{m}}$) ;
- le volume occupé par les pores de diamètre supérieur ou égal à $1\mu\text{m}$ ($V_{1\mu\text{m}}$).

35 Ces volumes peuvent être mesurés, de manière classique, par la technique dite de « porosimétrie au mercure ».

A cet effet, l'échantillon d'alumine est placé dans une colonne, dans laquelle on introduit du mercure sous une pression P. Le mercure ne mouillant pas l'alumine, sa pénétration ou sa non-pénétration dans les pores de l'échantillon ayant un diamètre donné est fonction de la valeur de P. Les pores les plus fins nécessitent, pour être remplis, l'établissement d'une pression P plus élevée que pour le remplissage des pores plus grossiers. La mesure de la quantité de mercure pénétrant dans l'échantillon pour différentes valeurs de P permet de connaître le volume occupé par les pores de diamètre supérieur à des valeurs données de ce diamètre.

La résistance mécanique de l'échantillon est mesurée par deux grandeurs : la mesure de l'écrasement grain à grain (Egg) et la mesure par essai de cisaillement.

Pour mesurer l'Egg d'agglomérés, lesdits agglomérés sont initialement prétraités durant 2 heures à 300°C en four puis laissés à refroidir dans un dessiccateur. Ils sont ensuite pris un par un et placés entre le marteau et l'enclume d'un compressomètre jusqu'à rupture. Le résultat final est exprimé sous forme d'une force de rupture moyenne, mesurée sur une population de 20 agglomérés environ.

L'essai de cisaillement a pour objectif de déterminer la résistance mécanique à la friction d'agglomérés de forme sphérique. L'échantillon est mis dans une cellule en forme de couronne ; une pression est appliquée sur l'alumine à l'aide d'un cylindre ayant la même forme que la cellule, qui est alors mise en rotation. L'échantillon subit ainsi des efforts de cisaillement conduisant à une diminution de la taille des billes, du fait de la rotation de la cellule sous la pression exercée, la base du cylindre et le fond de la cellule étant par ailleurs crantés. L'analyse ici rapportée est conduite sous une pression de 0,4 bar, le cisaillement étant de 50. Les résultats sont exprimés en pourcentage de passant pour un tamis de 1,7mm à mailles carrées.

Un procédé de fabrication d'agglomérés d'alumine selon l'invention va à présent être décrit.

On procède d'abord, comme dans les procédés précédemment connus, à un chauffage intense et rapide dit « flashage », conduisant à une déshydratation brutale d'un hydroxyde d'aluminium (hydrargillite, gibbsite ou bayerite) ou d'un oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite ou diaspore), à l'aide d'un courant de gaz chaud permettant d'éliminer et d'entraîner très rapidement l'eau évaporée. La température est de l'ordre de 400 à 1200°C, et le temps de contact du matériau à déshydrater avec les gaz est de l'ordre d'une fraction de

seconde à 4 ou 5 secondes. On obtient ainsi de l'alumine active sous forme de poudre, ayant une granulométrie médiane d_{50} de 40 μ m environ. Comme composé de départ, on utilise préférentiellement de l'hydrargillite. L'expérience montre que ce composé est le plus favorable pour l'obtention d'un produit final ayant les propriétés recherchées. De plus, il est relativement bon marché.

La poudre obtenue subit ensuite, de préférence et comme il est connu, un broyage amenant sa granulométrie médiane d_{50} à 15 μ m environ, généralement entre 5 et 25 μ m.

La poudre peut ensuite, comme il est connu, subir un lavage à l'eau ou à l'eau acidifiée, qui a notamment pour but de diminuer sa teneur en métaux alcalins.

Selon l'invention, la poudre subit ensuite préférentiellement un flashage dans des conditions semblables à celles du flashage précédemment décrit afin de continuer à développer sa porosité.

Puis, selon l'invention, on procède à une opération de mise en forme de l'alumine. Selon le mode d'exécution préféré de l'invention, on procède à une granulation de la poudre d'alumine, par exemple au moyen d'une technologie tournante comme, à titre d'exemple, un drageoir tournant ou un tambour tournant. Ce type de procédé permet d'obtenir des billes de diamètre et de répartitions de pores contrôlées, ces dimensions et ces répartitions étant, en général, créées pendant l'étape d'agglomération. La porosité peut être créée par différents moyens, comme le choix de la granulométrie de la poudre d'alumine ou l'agglomération de plusieurs poudres d'alumine de différentes granulométries. Une autre méthode consiste à mélanger à la poudre d'alumine, avant ou pendant l'étape d'agglomération, un ou des composés, appelés porogènes, disparaissant par chauffage et créant ainsi une porosité dans les billes. Comme composés porogènes utilisés, on peut citer, à titre d'exemple, la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, des goudrons, des matières plastiques ou émulsions de matières plastiques telles que le polychlorure de vinyle, des alcools polyvinyliques, la naphthaline ou analogues. La quantité de composés porogènes ajoutés est déterminée par le volume désiré.

On vise la réalisation de billes d'une densité de remplissage en cru comprise entre 500 et 1100 kg/m³, préférentiellement entre 700 et 950 kg/m³ par exemple 810 kg/m³, et d'un diamètre compris majoritairement entre 0,8 et 10mm, de préférence entre 1 et 5 mm. Cette granulation est un procédé classique en lui-même, mais l'apport de l'invention se situe essentiellement

dans le choix des caractéristiques des billes à l'issue de la granulation. Ces caractéristiques, en combinaison avec les traitements ultérieurs subis par les billes, vont conditionner les propriétés des agglomérés obtenus en fin de traitement.

5 Puis, toujours selon l'invention, on procède à un traitement thermique des billes qui permet d'obtenir une alumine dont la surface spécifique est de 50 à 420 m²/g. En dessous de 50m²/g, la réactivité de l'alumine pendant l'autoclavage ultérieur ne serait pas suffisante, et une surface spécifique de plus de 420m²/g correspondrait à des pores du produit
10 final trop petits pour les applications envisagées. Cette alumine sera par la suite désignée sous le terme « alumine A ». Un exemple de distribution poreuse d'une telle alumine A est représenté sur la figure unique. Dans cet exemple, la surface spécifique de cette alumine A est de 187 m²/g. Sur cette figure unique, le diamètre des pores (en µm) est noté en abscisses, et le
15 volume poreux cumulé (en ml/100g), c'est à dire le volume occupé par les pores de diamètre supérieur ou égal au diamètre en abscisses, est noté en ordonnées.

 Pour obtenir une alumine finale conforme à l'invention, il est conseillé de conférer à l'alumine A un V_{37A} supérieur à 65ml/100g, le plus
20 souvent supérieur à 70 ml/100g.

 Cette alumine A subit ensuite un traitement hydrothermal similaire à ceux connus dans l'art antérieur, par exemple dans le document EP-A-0 387 109 déjà cité. A titre d'exemple, ce traitement peut consister en une imprégnation de l'alumine A par une solution aqueuse contenant 4% de
25 nitrate d'aluminium et 9% d'acide formique (ces pourcentages étant calculés en masse par rapport à la masse d'alumine introduite), suivie d'un séjour de l'alumine A imprégnée dans un autoclave à panier rotatif à 200°C pendant 5h30mn. De manière générale, le traitement hydrothermal est conduit à une température préférentiellement comprise entre 150 et 270°C, avantagement incluse entre 170 et 250°C. La durée dudit traitement est en
30 général supérieure à 45 minutes, de préférence comprise entre 1 et 24 heures, encore avantagement incluse entre 1,5 et 12 heures. La solution aqueuse acide d'imprégnation comprend un ou plusieurs acides minéral(aux) et/ou organique(s). A titre d'exemple, on signalera l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, les acides faibles dont la
35 solution a un pH inférieur à 4 comme l'acide acétique ou l'acide formique. Elle peut aussi comprendre un ou plusieurs composés pouvant libérer des anions

capables de se combiner avec les ions aluminium. Ainsi, à titre d'exemple, on peut citer les composés comprenant un ion nitrate (comme le nitrate d'aluminium), chlorure, sulfate, perchlorate, chloroacétate, trichloroacétate, bromoacétate, dibromoacétate, et les anions de formule générale : R-COO⁻ comme les formiates et les acétates.

Enfin, comme il est habituel, l'alumine subit un traitement thermique final (ou calcination) à haute température (typiquement comprise entre 400 et 1300°C, par exemple à 800°C), qui permet d'obtenir la surface spécifique recherchée.

Les billes sont la forme préférée de l'invention, mais un autre conditionnement, par exemple, sous forme de matériaux extrudés, de matériaux concassés, de monolithes, est aussi envisageable, de même qu'une utilisation sous forme de poudre.

Selon un mode alternatif de l'invention, l'alumine peut donc également se présenter sous la forme d'extrudés d'alumine. Ceux-ci sont généralement obtenus par malaxage puis extrusion d'une matière à base d'alumine, suivie d'une calcination puis successivement, comme décrit précédemment, imprégnation, traitement hydrothermal puis traitement thermique post-mise en forme. La matière de départ peut être de nature très variée : elle peut être issue de la déshydratation partielle et rapide d'hydrargillite, ou de la précipitation de boehmite, pseudo-boehmite, bayérite ou d'un mélange de ces alumines. Au cours du malaxage, l'alumine peut être mélangée à des additifs, notamment des porogènes tels que définis précédemment.

La figure unique représente la distribution poreuse d'une alumine selon l'invention, dite « alumine B », réalisée selon l'exemple particulier de traitement hydrothermal et de calcination qui vient d'être décrit à partir de l'alumine A précédente. La calcination a conféré à cette alumine B une surface spécifique de 110m²/g.

On voit sur la figure unique que les opérations de traitement hydrothermal et de calcination ont conduit à l'obtention d'une alumine B dans laquelle, par rapport à l'alumine A de départ, le volume occupé par les pores de petite taille (<0,04 µm) a sensiblement augmenté. Surtout, le volume occupé par les pores de taille supérieure à 0,2 µm a considérablement diminué, au point de devenir quasiment négligeable.

Les alumines selon l'invention sont préférentiellement issues d'hydrargillite ; elles présentent un V_{37A} d'au moins 75 ml/100g, de préférence

supérieur à 80 ml/100g, encore préférentiellement supérieur à 85 ml/100g. Dans le même temps, leur $V_{0,1\mu\text{m}}$ est inférieur ou égal à 30 ml/100g, de préférence inférieur ou égal à 25 ml/100g, encore préférentiellement inférieur à 20 ml/100g, voire même inférieur à 15 ml/100g. Elles présentent un $V_{0,2\mu\text{m}}$
5 inférieur ou égal à 20 ml/100g, avantageusement inférieur ou égal à 15 ml/100g, voire inférieur ou égal à 10 ml/100g. Quant au $V_{1\mu\text{m}}$, il est intéressant qu'il ne dépasse pas 7 ml/100g, voire 5,5 ml/100g, préférentiellement 4 ml/100g. Le rapport $V_{0,1\mu\text{m}}/V_{0,2\mu\text{m}}$ est préférentiellement supérieur ou égal à 1,5, voire supérieur à égal à 2, encore avantageusement supérieur à égal à 2,5.

10 Dans ces conditions, et lorsque les alumines selon l'invention se présentent sous la forme de billes de diamètres compris entre 2,0 et 2,8mm, elles ont un Egg minimal de 2 daN, de préférence égal ou supérieur à 2,5 daN, voire égal ou supérieur à 3 daN, encore avantageusement excédant 3,5 daN. Quant à l'essai de cisaillement mesuré dans les conditions précisées ci-
15 dessus, il donne des valeurs inférieures à 4%, utilement inférieures à 3%, encore avantageusement inférieures à 2%, voire encore inférieures à 1%.

Dans le Tableau I sont regroupées les caractéristiques de plusieurs alumines conformes à l'invention, obtenues en modulant les conditions expérimentales ayant conditionné la mise en forme des billes et le
20 traitement hydrothermal consécutif. Leur granulométrie est, ici, systématiquement incluse entre 2,0 et 2,8mm. Une comparaison est effectuée avec des alumines produites d'une manière comparable, de même granulométrie, mais sans le même souci du respect de la maîtrise du profil de porosité. Toutes les surfaces spécifiques ont été amenées, par calcination, à
25 $105 \pm 5\text{m}^2/\text{g}$ pour permettre une comparaison excluant l'influence de ce paramètre.

Les alumines 1 à 8 sont conformes à l'invention ; les alumines 9 à 11 sont des exemples comparatifs non conformes à l'invention.

30 Les surfaces spécifiques sont données en m^2/g , tous les volumes en ml/100g, les Egg en daN, les mesures issues de l'essai de cisaillement en % (Cf. modes opératoires plus haut).

Tableau I. Caractéristiques des alumines décrites

	Alumine	Surface spécifique	V_{37A}	$V_{0,1\mu m}$	$V_{0,2\mu m}$	$V_{1\mu m}$	$V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$	Egg	cisaillement
l n v e n t i o n	1	110	93,9	19,4	6,6	2,7	2,9	3,4	0,8
	2	104	92,2	30,3	9,4	3,2	3,2	3,0	0,5
	3	105	84,3	14,0	6,9	2,1	2,0	4,5	0,7
	4	103	87,2	27,8	13,5	3,8	2,1	3,3	1,5
	5	106	87,2	26,4	17,5	5,3	1,5	3,0	1,6
	6	105	101,2	30,5	15,5	5,0	2,0	2,9	1,8
	7	110	86,2	7,0	2,7	2,1	2,6	6,6	0,5
	8	102	87,8	9,9	3,8	2,0	2,6	6,3	0,9
exemples comparatifs	9	105	91,6	34,0	24,9	7,4	1,4	1,6	6,9
	10	100	87,2	31,3	21,6	7,1	1,4	2,0	4,3
	11	104	85,7	32,3	22,5	5,9	1,4	1,8	4,9

Comme on peut le voir, une maîtrise précise de la densité des pores de diamètre supérieur ou égal à $0,1\mu m$ et des pores de diamètre supérieur ou égal à $0,2\mu m$ est, de manière inattendue et dans une proportion étonnante, au regard de la connaissance antérieure, essentielle pour parvenir à des agglomérés de résistance mécanique maximale, indépendamment du niveau de la porosité totale de l'alumine.

Tous les échantillons selon l'invention ont un V_{37A} supérieur à 75 ml/100g et un $V_{0,1\mu m}$ inférieur à 31 ml/100g. Ils ont aussi un $V_{0,2\mu m}$ inférieur à 20 ml/100g. Ils ont aussi un $V_{1\mu m}$ inférieur à 7 ml/100g et un rapport $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ d'au moins 1,5 conformément à des caractéristiques préférentielles de l'invention. On fait cependant remarquer que les caractéristiques qui ont été données comme préférentielles sont indépendantes les unes des autres et qu'il demeurerait conforme à l'invention d'en respecter certaines sans respecter les autres.

On notera que les échantillons de référence 9 à 11 ont tous un V_{37A} élevé, conforme à l'une des caractéristiques obligatoires des alumines de l'invention. En revanche ils ont un $V_{0,1\mu m}$ et un $V_{0,2\mu m}$ plus élevés que le maximum exigé par l'invention, conjugués à un $V_{1\mu m}$ supérieur à la limite supérieure préférentielle de l'invention. Cela traduit que ces échantillons présentent une quantité de pores de grand diamètre relativement plus

importante que ce qu'exige l'invention. Ces échantillons n'ont, cependant, que des propriétés mécaniques relativement médiocres pour la résistance à l'écrasement (Egg) et la résistance à la friction (cisaillement).

5 Cette influence importante de la présence de pores de grand diamètre se retrouve dans l'examen des résultats des échantillons 1 à 8 selon l'invention. Les meilleurs résultats de résistance mécanique sont obtenus pour les échantillons 7 et 8, dont le V_{37A} n'est pas exceptionnellement élevé, et ces échantillons se distinguent des autres par des valeurs de $V_{0,1\mu m}$, $V_{0,2\mu m}$ et $V_{1\mu m}$ particulièrement basses. On constate que cette répartition des pores procure
10 à ces échantillons une résistance à l'écrasement très notablement supérieure à celle des autres échantillons, alors que leur résistance au cisaillement est au moins très bonne. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'échantillon 7 qui présente les valeurs de $V_{0,1\mu m}$ et $V_{0,2\mu m}$ les plus basses de la série.

15 On constate également que des échantillons (1, 2, 6) présentant un V_{37A} très élevé, donc une porosité globale très importante, mais des valeurs de $V_{0,1\mu m}$, $V_{0,2\mu m}$, $V_{1\mu m}$ et $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ dans les limites obligatoires ou préférentielles de l'invention, ont néanmoins des propriétés mécaniques toujours sensiblement supérieures à celles des échantillons de référence. Pourtant ceux-ci présentent une porosité globale plus faible qui irait, a priori,
20 dans le sens d'une meilleure résistance mécanique. Là encore, la maîtrise de la présence des pores de diamètre supérieur à $0,1\mu m$, voire $0,2\mu m$ et $1\mu m$ dans les conditions précisées apparaît comme particulièrement avantageuse. La prise en compte du rapport $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ donne un indice de ce que doit être préférentiellement la répartition des diamètres des pores dans la gamme 0,1-
25 0,2 μm .

L'invention trouve une application privilégiée dans l'obtention de supports de catalyseurs sous forme de billes, notamment pour l'industrie pétrolière comme pour l'industrie pétrochimique, où la combinaison d'une porosité élevée et d'une résistance mécanique élevée des supports procure
30 des catalyseurs efficaces ayant une grande durée de vie. Ces catalyseurs peuvent être utilisés, par exemple, en hydrotraitement, particulièrement en hydrométallisation, pour diminuer la teneur en métaux d'une coupe d'hydrocarbures.

35 Ces agglomérés d'alumine sont aussi utilisables comme catalyseurs intrinsèques, ou comme adsorbants.

REVENDICATIONS

1. Agglomérés d'alumine obtenu par traitement d'un hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium, agglomération de l'alumine ainsi obtenue, traitement hydrothermal des agglomérés et calcination, caractérisés en ce que:
 - ils présentent un V_{37A} supérieur ou égal à 75 ml/100g;
 - ils présentent un $V_{0,1\mu m}$ inférieur ou égal à 31 ml/100g;
 - ils présentent un $V_{0,2\mu m}$ inférieur ou égal à 20 ml/100g; et
 - ils présentent un rapport $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ supérieur ou égal à 1,5.
- 10 2. Agglomérés d'alumine selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent un $V_{1\mu m}$ inférieur ou égal à 7 ml/100g.
3. Agglomérés d'alumine selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils présentent simultanément un V_{37A} supérieur ou égal à 80 ml/100g, un $V_{0,1\mu m}$ inférieur ou égal à 15 ml/100g, un $V_{0,2\mu m}$ inférieur ou égal à 10ml/100g, un $V_{1\mu m}$ inférieur ou égal à 4 ml/100g et un rapport $V_{0,1\mu m}/V_{0,2\mu m}$ supérieur ou égal à 2,5.
4. Agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils ont été obtenus à partir d'hydrargillite déshydratée.
5. Agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de billes.
- 20 6. Agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de matériaux extrudés.
7. Agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de matériaux concassés.

8. Agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de monolithes.
9. Support de catalyseur, caractérisé en ce qu'il est constitué par des agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Catalyseur intrinsèque, caractérisé en ce qu'il est constitué par des agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
11. Adsorbant, caractérisé en ce qu'il est constitué par des agglomérés d'alumine selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
12. Procédé de préparation d'agglomérés d'alumine selon la revendication 6, selon lequel:
- on déshydrate brutalement par flashage un hydroxyde ou un oxyhydroxyde d'aluminium, pour obtenir une poudre d'alumine active;
 - on procède à une mise en forme de ladite poudre d'alumine active de manière à obtenir des billes d'une densité de remplissage en cru comprise entre 500 et 1100 kg/m³ et d'un diamètre compris majoritairement entre 0,8 et 10 mm;
 - on procède à un traitement thermique desdites billes de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m²/g;
 - on procède à un traitement hydrothermal desdites billes par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse préférentiellement acide, puis séjour dans un autoclave à une température supérieure à 80°C; et
 - on procède à une calcination des agglomérés ainsi obtenus.
13. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'après le traitement thermique suivant la granulation, les billes d'alumine ont un V_{37A} supérieur à 65 ml/100g.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou oxyhydroxyde d'aluminium est broyée, pour obtenir une poudre de granulométrie médiane d_{50} comprise entre 5 et 25 μm .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que la poudre d'alumine active obtenue après la déshydratation de l'hydroxyde ou de l'oxyhydroxyde d'aluminium est lavée avec de l'eau ou une solution aqueuse acide.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que, préalablement à la granulation de ladite poudre d'alumine active, celle-ci subit un flashage.

17. Procédé de préparation d'agglomérés d'alumine selon la revendication 6, selon lequel:

- on malaxe et on extrude un matériau à base d'alumine pour le mettre en forme;

- on procède à un traitement thermique des matériaux extrudés ainsi obtenus, de manière à leur procurer une surface spécifique comprise entre 50 et 420 m^2/g ;

20 - on procède à un traitement hydrothermal desdits matériaux extrudés, par imprégnation avec de l'eau ou une solution aqueuse préférentiellement acide, puis séjour dans un autoclave à une température supérieure à 80°C; et

- on procède à une calcination des agglomérés ainsi obtenus.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit matériau à base d'alumine est de l'hydrargillite déshydratée.

19. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que ledit matériau à base d'alumine est issu de la précipitation de boehmite, pseudo-boehmite ou de bayerite, ou d'un mélange de tels matériaux.

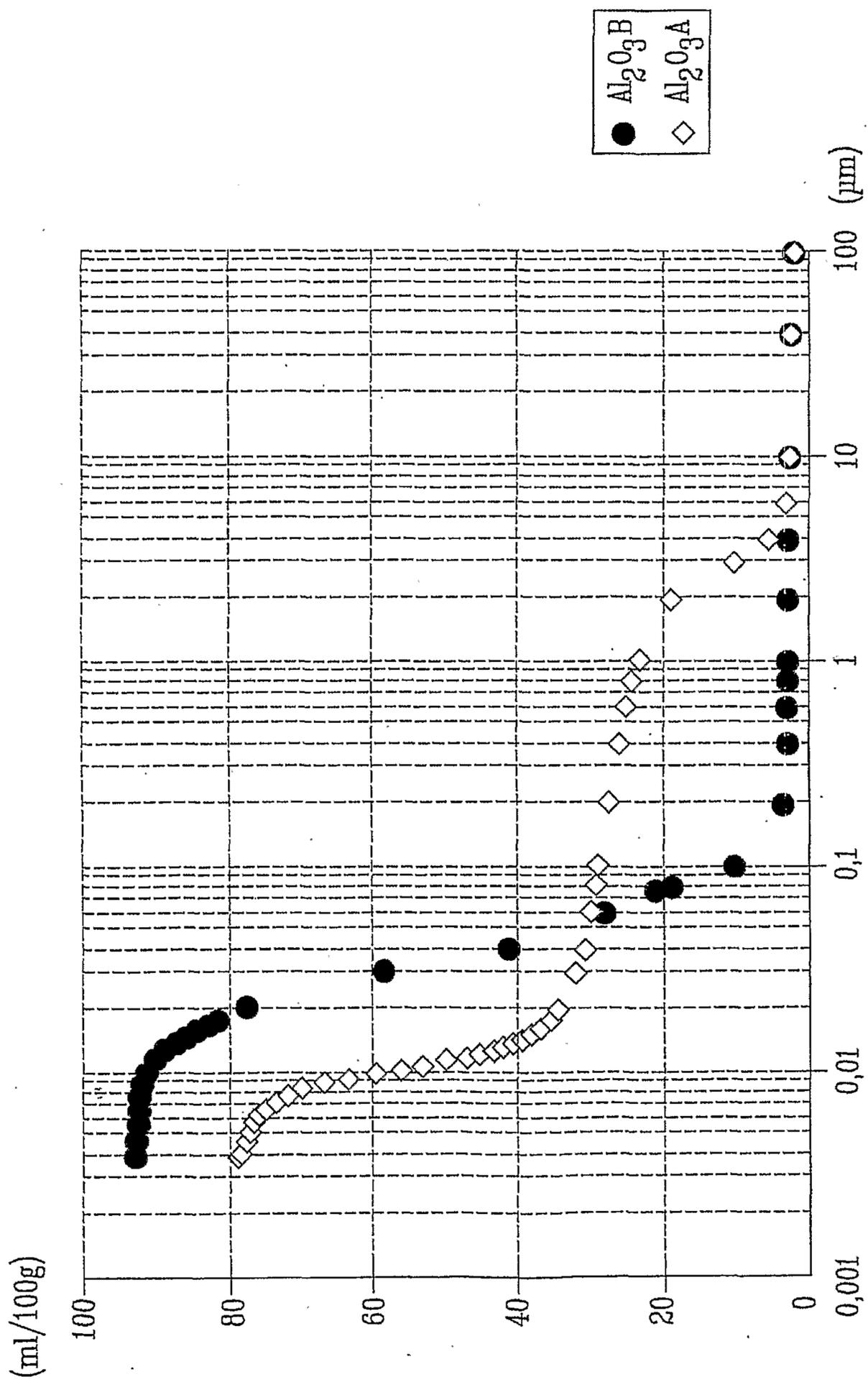
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que, lors de la mise en forme de ladite poudre d'alumine ou dudit matériau à base d'alumine, on lui ajoute un ou des matériaux porogènes disparaissant par chauffage.

10 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que lesdits matériaux porogènes sont choisis parmi la farine de bois, le charbon de bois, le soufre, les goudrons, des matières plastiques ou émulsions de matières plastiques, des alcools polyvinyliques, la naphthaline.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisé en ce que ledit traitement hydrothermal est conduit à une température de 150 à 270°C pendant une durée supérieure à 45 minutes.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que ledit traitement hydrothermal est effectué à l'aide d'une solution aqueuse acide comprenant un ou plusieurs acides minéraux et/ou organiques.

20 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse acide comprend également un ou plusieurs composés pouvant libérer des anions capables de se combiner avec les ions aluminium.



(ml/100g)

