

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 01391

⑤④ Boehmites et pseudo-boehmites ultra-pures et leur procédé de fabrication.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ⁷). C 01 F 7/14.

②② Date de dépôt..... 29 janvier 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 31 du 5-8-1983.

⑦① Déposit : RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES. — FR.

⑦② Invention de : Emile Trebillon.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Jacques Savina, Service brevets chimie et polymères,
Rhône-Poulenc recherches, 25, quai Paul-Doumer, 92408 Courbevoie Cedex.

BOEHMITES ET PSEUDO-BOEHMITES ULTRAPURES ET
LEUR PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne un procédé de fabrication de boehmites et de pseudo-boehmites ultra-pures à partir d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, le produit obtenu, ainsi que ses applications.

Les alumines peuvent se présenter sous différentes formes cristallisées selon leur procédé de préparation. Les applications industrielles de l'alumine exigent, dans certains cas, que celle-ci présente une surface active maximale et une dimension de cristallites la plus réduite possible.

Les alumines à forte surface spécifique sont souvent constituées par des monohydrates d'alumine. Elles sont généralement obtenues à partir des sels d'aluminium (nitrate, chlorures) par exemple tel que décrit dans le Brevet français n° 1 261 182. Les produits obtenus sont généralement utilisés comme agent durcisseur, agent de revêtement, matière première pour les catalyseurs, supports de catalyseur, agents de dessiccation.

Un des inconvénients principaux de ce procédé réside dans la nécessité d'utiliser comme source d'alumine des produits, tels que des solutions de chlorure ou de nitrate d'aluminium obtenues à partir d'aluminium métallique, dont la préparation est difficile et peu économique et dont les effluents présentent un risque écologique.

De plus, le caractère corrosif des anions mis en oeuvre entraîne souvent une pollution de l'alumine par libération des éléments métalliques constitutifs de l'appareillage.

L'anion le plus facile à déplacer de l'alumine et au moindre risque de toxicité est l'ion carbonate qui est thermiquement instable. On a donc songé à fabriquer de l'hydroxycarbonate d'aluminium par carbonatation des aluminates alcalins au moyen d'anhydride carbonique ou de bicarbonate alcalin. Le carbonate est ensuite déplacé afin d'obtenir de l'alumine.

Il est ainsi connu, d'après le brevet US 3 268 295, de fabriquer un hydrate d'alumine ayant la structure cristalline de la pseudo-boehmite et contenant entre 1,4 et 1,6 moles d'eau par molécule d'alumine. Ce produit présente une surface spécifique

supérieure à celle de l'alumine activée. Il est préparé par carbonatation de l'aluminate de sodium avec obtention d'un précipité d'un gel amorphe d'alumine, lavage de ce précipité puis décomposition thermique de celui-ci à une température supérieure à 100°C pour obtenir un hydrate d'alumine cristallisé. Le produit obtenu contrairement à la boehmite fibrillaire n'est pas dispersable dans l'eau.

Il est connu, d'après la demande de brevet européen n° 15 196 au nom de Rhône-Poulenc, de préparer de l'alumine partiellement sous forme de boehmite. Ce procédé utilise comme matière première une alumine active de structure mal cristallisée et/ou amorphe obtenue par déshydratation rapide des hydroxydes d'aluminium. Selon ce procédé, il s'avère relativement peu aisé d'obtenir des produits très purs.

La demanderesse cherchant à améliorer la qualité des produits obtenus selon le procédé décrit ci-dessus a trouvé que l'on pouvait préparer à partir d'hydroxycarbonates d'aluminium des boehmites et des pseudo-boehmites ultra-pures et homogènes avec des taux de transformation voisins de 100%.

La présente invention concerne en effet un procédé de fabrication de boehmites et de pseudo-boehmites ultra-pures par réaction d'un aluminate alcalin avec de l'anhydride carbonique pour former un précipité d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe par réaction d'un aluminate alcalin avec de l'anhydride carbonique, séparation du précipité obtenu par filtration puis lavage de celui-ci ; ce procédé est caractérisé en ce que :

a) dans une première étape on mélange le précipité lavé d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec une solution d'un acide, d'une base ou d'un sel, ou leurs mélanges ; ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11,

b) dans une deuxième étape, on chauffe le milieu réactionnel ainsi constitué à une température inférieure à 90°C, pendant un temps d'au moins 5 minutes,

c) dans une troisième étape, on chauffe le milieu résultant de la deuxième étape à une température comprise entre 90°C et 250°C.

Selon le procédé de l'invention, on prépare l'hydroxycarbonate d'aluminium en faisant réagir un aluminat d'un métal alcalin avec de l'anhydride carbonique pur ou dilué avec un gaz comme l'azote ou l'oxygène.

La concentration de la solution initiale d'aluminat alcalin peut être comprise entre 20 et 200g/l exprimée en alumine Al_2O_3 et de préférence entre 40 et 150g/l, la pression partielle du gaz carbonique peut être maintenue entre 0,3 et 10 bars et de préférence entre 0,5 et 3 bars. La réaction peut être conduite suivant toute technique connue de précipitation d'un solide par réaction gaz-liquide soit par barbotage du gaz dans une solution d'aluminat soit par introduction progressive de la solution d'aluminat dans un milieu aqueux dans lequel on injecte le gaz.

La température et la durée de la réaction jouent un rôle très important sur l'évolution du produit obtenu, il est tout particulièrement intéressant de fixer la température entre 0 et 60°C et de préférence entre 20 et 50°C, le temps de réaction étant inférieur à 30 minutes.

Le pH final du milieu réactionnel doit être compris entre 7 et 11,5 et de préférence entre 9 et 11.

L'hydroxycarbonate d'aluminium obtenu se présente sous la forme d'une suspension d'un composé amorphe qui ne contient pratiquement aucune organisation cristalline de composés de l'aluminium telles que hydrargillite, bayerite, nordstrandite, scarbroïte, ou dawsonite. Au sens de l'invention, on entend par hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, un composé dont l'analyse aux rayons X ne présente aucune raie de diffraction caractéristique d'une phase cristalline quelconque.

Les conditions de réaction décrites ci-dessus permettent d'éviter la formation de ces produits cristallisés.

La suspension d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe obtenue est filtrée par des techniques bien connues de l'homme de l'art à une température comprise entre 0 et 60°C et de préférence entre 20 et 50°C.

Le précipité obtenu fortement chargé en ions alcalins doit être soigneusement lavé avec de l'eau par des techniques de lavage bien

connues de l'homme de l'art jusqu'à ce que les eaux de lavage présentent une résistivité supérieure à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ mesurée à 20°C.

La présente invention consiste, dans une première étape, à mélanger le précipité d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe soigneusement lavé obtenu précédemment, avec une solution d'un acide, d'une base ou d'un sel ou de leurs mélanges, ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11 mesuré à 20°C.

Les acides mis en oeuvre peuvent être des acides forts ou des acides faibles, solubles dans l'eau, ils peuvent être utilisés en mélange. Ils peuvent être minéraux ou organiques. Parmi les acides organiques, les acides monocarboxyliques, dicarboxyliques et halogénés solubles dans l'eau conviennent aux fins de l'invention. On peut notamment mettre en oeuvre : l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, les acides formique, acétique, propanoïque, butanoïque, oxalique, maléïque, succinique, glutarique, adipique, les acides chloro et bromoacétiques. On peut mettre en oeuvre des mélanges d'acides.

Les bases mises en oeuvre peuvent être des bases faibles solubles dans l'eau, telles que l'ammoniaque, les amines telles que les méthyl, éthyl ou propylamines, les hydroxydes d'ammonium quaternaire et les produits susceptibles de se décomposer dans les conditions de réaction en donnant une base comme, par exemple, l'hexaméthylène tétramine ou l'urée. On peut mettre en oeuvre des mélanges de bases.

Parmi les sels que l'on peut mettre en oeuvre selon l'invention, on citera notamment les sels solubles dans l'eau dérivés de l'ammoniac et des amines et ceux comportant le cation aluminium et comportant les anions nitrate, chlorure, formiate, acétate ou oxalate. On peut mettre en oeuvre des mélanges de sels.

Selon l'invention, on peut mettre en oeuvre des mélanges des différentes solutions d'acide, de base ou de sels.

Selon un mode préféré de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la première étape est avantageusement réalisée lorsque la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 du mélange

obtenu est comprise entre 20 et 400g/l exprimée en Al_2O_3 et de préférence lorsqu'elle est comprise entre 40 et 200g/l.

Par ailleurs, le mélange doit être tel que le rapport molaire entre la somme des anions et des cations présents (à l'exclusion de H^+ et OH^-) et l'équivalent exprimé en Al_2O_3 du composé d'aluminium présent est de préférence compris entre 0,01 et 2 et plus particulièrement entre 0,03 et 0,9.

La présente invention consiste, dans une deuxième étape, à chauffer le milieu réactionnel provenant de la première étape à une température inférieure à $90^\circ C$ pendant un temps d'au moins 5 minutes.

Le traitement est opéré à une température n'excédant pas $90^\circ C$ et de préférence comprise entre 50 et $85^\circ C$ pendant une durée comprise de préférence entre 5 minutes et 5 heures.

Sans limiter la présente invention à la théorie, on peut penser que la présence de l'anion apporté par l'acide ou le sel et la température du traitement (inférieur à $90^\circ C$) permettent un échange partiel entre l'anion rajouté et l'anion carbonate qui était présent dans l'hydroxycarbonate. Dans le cas d'une base, celle-ci contribue à fixer l'ion carbonique de l'hydroxycarbonate. Cet échange permet d'éliminer en partie de l'anhydride carbonique qui peut éventuellement être recyclé vers l'opération initiale de carbonatation de l'aluminate alcalin.

La présente invention consiste, dans une troisième étape, à chauffer le milieu réactionnel provenant de la deuxième étape à une température comprise entre $90^\circ C$ et $250^\circ C$ et de préférence entre 100 et $160^\circ C$, pendant 10 minutes à 30 heures et de préférence entre 30 minutes et 10 heures. Dans ces conditions se développe un processus de cristallisation qui évolue vers la formation d'une boehmite ou d'une pseudo-boehmite.

En fonction des conditions de réaction : le rapport molaire entre la somme des anions et des cations introduits à l'exception de H^+ et OH^- et l'équivalent exprimé en Al_2O_3 de l'hydroxycarbonate d'aluminium, le pH, la température et la durée de la réaction, les produits obtenus sont diversifiés et présentent un degré d'organisation cristalline plus ou moins élevé.

Le degré d'organisation cristalline grandit de la pseudo-boehmite jusqu'à la boehmite lorsque le rapport molaire

anion/ Al_2O_3 diminue et lorsque la température et la durée de chauffage augmentent.

Avec l'accroissement du degré d'organisation se précisent les raies de diffraction X tandis que la morphologie passe par les états caractéristiques de voiles, fibrilles, lattes, plaquettes et que s'accroît la taille des particules depuis quelques dizaines jusqu'à quelques milliers d'angstroms.

Selon le procédé de l'invention on peut obtenir des taux de transformation de l'hydroxycarbonate d'aluminium en boehmite et/ou pseudo-boehmite pratiquement quantitatifs.

Les boehmites et pseudo-boehmites peuvent être caractérisées par diffraction X (dans tout ce qui suit, les axes cristallographiques de référence sont ceux donnés par B.C. Lippens, thèse Delft, 1961) et par la microscopie électronique.

Ainsi qu'il a été décrit ci-dessus, selon les conditions de mises en oeuvre du procédé de l'invention, on obtient des boehmites. Ces boehmites sont constituées de monocristaux dont les morphologies dominantes, détectées par les diagrammes Debye-Scherrer, peuvent évoluer des formes fibrillaires aux formes lamellaires.

Les diagrammes Debye-Scherrer des boehmites fibrillaires, dépouillés par microdensitométrages sur (002), montrent que le produit est une boehmite présentant des monocristaux développés essentiellement dans une seule direction cristallographique dont la forme peut évoluer des lattes longues et étroites (réflexions (020) et (125) très atténuées, (105) normalement intense) jusqu'aux lattes longues et très étroites (réflexions (hkl) absentes, halo (012) et réflexion nette (200)). La direction d'allongement des monocristaux est celle des chaînes polymériques doubles imaginées pour la boehmite bien cristallisée et correspondrait à l'axe a. Suivant cette direction, les monocristaux ont des dimensions comprises entre environ 200 et 5000 Å (méthode de Warren et méthode B.E.T.) et suivant les deux autres directions cristallographiques, les dimensions sont approximativement comprises entre 10 et 100 Å (estimées d'après les résultats de la méthode B.E.T.).

Le diagramme de microdiffraction électronique des boehmites fibrillaires est caractéristique d'un produit souvent orienté par accolement des fibrilles en faisceaux (ou fibres).

Ces boehmites fibrillaires séchées à 110°C présentent des surfaces spécifiques comprises entre environ 50 et 600 m²/g (mesurées par la méthode B.E.T.).

Le diagramme Debye-Scherrer des boehmites lamellaires fait apparaître de nombreuses réflexions caractéristiques d'un faciès tabulaire présentant encore le clivage (002) correspondant aux plans d'oxyhydriles de la boehmite bien cristallisée sous forme de :

- plaquettes rhombiques (réflexions (002) et (105) partiellement éteintes, (008) totalement éteinte),
- plaquettes rhombiques allongées probablement suivant la direction (110) (doublet (020), (105) non résolu, réflexions (002) et (008) normalement intenses),
- lattes longues et élargies (réflexions (002) partiellement éteinte, (008) et (105) totalement éteintes).

Par ailleurs, la méthode de Warren appliquée à ces boehmites lamellaires montre que les cristallites présentent au moins deux dimensions de croissance, comprises entre environ 50 et 5000 Å, l'épaisseur des cristallites constituant la troisième dimension étant généralement plus faible et environ comprise entre 20 et 100 Å.

Les boehmites lamellaires séchées à 110°C présentent des surfaces spécifiques comprises entre environ 50 et 300 m²/g (mesurées par la méthode B.E.T.).

Sans limiter la présente invention à la théorie, on peut penser que la forme des monocristaux de la boehmite obtenue peut être influencée notamment par la quantité d'anions adsorbée sur les différents plans cristallins et par la température de traitement.

Ainsi, d'une manière générale, on peut penser qu'à température constante, lorsque le pH du milieu de traitement diminue et que le rapport des concentrations molaires entre l'anion et l'alumine augmente, la forme des monocristaux de la boehmite obtenue évolue des formes lamellaires aux formes fibrillaires décrites ci-dessus.

Selon les conditions de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on obtient également des pseudo-boehmites. Le degré d'organisation cristalline, croissant dans le sens pseudo-boehmite b, pseudo-boehmite a, boehmite, évolue en raison inverse du rapport anion/Al₂O₃ et en raison directe de la température et du temps.

Les données de diffraction X, de microdiffraction et de microscopie électronique ainsi que de spectrographie infrarouge concernant les pseudo-boehmites obtenues selon l'invention semblent indiquer qu'elles se présentent à l'état humide sous forme de flocons gonflés d'eau et instables et qu'au sein de ces flocons ne seraient développés au cours de la floculation que des microdomaines, pseudo-cristallisés, très imparfaits, fortement solvatés et reliés entre eux par des forces intermoléculaires telles que le gonflement du gel est toujours limité. L'étendue, l'orientation, le degré de solvataion et l'ordre cristallin de ces microdomaines sont variables suivant les conditions de précipitation, conduisant ainsi à divers produits présentant un même type de microstructure lâche et imparfaite, rappelant celle de la boehmite et distinguées, à l'aide de la diffraction X, comme pseudo-boehmite b, a ou recristallisée.

La pseudo-boehmite b désigne la structure la moins évoluée. Dans ce cas, les microdomaines pseudo-cristallisés sont fortement perturbés par l'insertion d'impuretés toujours présentes et spécialement, par référence à la boehmite, dans la direction c, perpendiculairement à la direction a d'allongement des molécules polymériques (absence du halo (002) et très faible intensité de tous les halos présents).

La pseudo-boehmite a ou normale, plus pure présente un état de cristallisation des microdomaines plus avancé que dans la forme b, et manifeste un ordre à très courte distance dans les 3 directions cristallographiques de référence (halo (002) assez intense situé entre 6,40 et 6,80 Å présent avec la série des halos en position des réflexions de la boehmite).

La pseudo-boehmite recristallisée, encore appelée "produit intermédiaire entre boehmite et gel de boehmite" (B.C. Lippens, thèse Delft. 1961) se distingue des pseudo-boehmites b et a, par les particularités suivantes :

- valeur d'interférence (002) comprise entre 6,25 et 6,40 Å (valeurs corrigées),
- amenuisement notable du halo (002) sous forme de bande,
- intensités fortement renforcées à l'endroit de la bande (002) et des halos (012), (014), (103) et (020) (105).

Les produits obtenus par séchage des suspensions obtenues selon le procédé de l'invention présentent une surface spécifique comprise entre environ 50 et $600\text{m}^2/\text{g}$. Le séchage peut être effectué par tout moyen et, en particulier, à l'étuve, dans un sécheur en lit fluide, dans un atomiseur. Pour les produits, constitués d'alumine sous forme de boehmite fibrillaire, le séchage peut être effectué de façon bien connue de l'homme de l'art en effectuant une distillation azéotropique après dispersion dans un milieu organique.

L'analyse des produits obtenus après séchage et calcination à 600°C permet de déceler l'existence d'alumine de transition de structure gamma ou pseudo-gamma, caractéristique de la filiation boehmitique.

Les produits obtenus après séchage et calcination à une température comprise entre environ 550 et 1100°C contiennent au moins l'une des phases prise dans le groupe constitué par gamma, pseudo-gamma, delta, thêta.

Les produits obtenus après séchage et calcination à une température supérieure à environ 1100°C contiennent de l'alumine alpha.

Du point de vue chimique, les boehmites et pseudo-boehmites obtenues selon le procédé de l'invention présentent un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 1 et 2, ce qui correspond à l'ensemble des structures pseudo-boehmitiques (rapport molaire compris entre environ 1,4 et 2) et boehmitiques (rapport molaire compris entre 1 et environ 1,4).

Un des intérêts du procédé selon la présente invention est qu'il permet d'obtenir notamment des boehmites ou des pseudo-boehmites ultra-pures dont la teneur en alcalins n'excède pas 0,005 % exprimée sous forme du rapport pondéral oxyde du métal alcalin/ Al_2O_3 .

De plus, les produits obtenus par le procédé de l'invention présentent une homogénéité de structure et de morphologie exceptionnelles ce qui provient notamment de la transformation complète de l'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe initial en boehmite ou pseudo-boehmite.

On entend par homogénéité de structure, le fait que dans le

produit obtenu, l'analyse aux rayons X ou par diffraction des électrons ne décèle l'existence que de boehmite et/ou de pseudo-boehmite.

On entend par homogénéité de morphologie, le fait que, dans le produit obtenu, l'analyse au microscope électronique à transmission décèle une unité de forme des cristallites.

Ces qualités sont particulièrement appréciables dans les applications nécessitant la mise en oeuvre de matières premières très pures comme dans le domaine de la catalyse et, en particulier, pour la fabrication des catalyseurs de conversion des hydrocarbures.

Les applications des boehmites et pseudo-boehmites obtenues selon le procédé de l'invention, éventuellement après séchage et éventuellement calcination sont celles habituellement décrites pour les produits de la filiation boehmitique. Parmi ces applications, on peut citer notamment les applications en temps que charge, liant, épaississant, dispersant, agent filmogène, renforçateur, membrane et matière de base par la fabrication des supports de catalyseurs ou des catalyseurs et des céramiques.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en limiter la portée.

Exemple 1

Une solution filtrée d'aluminate de sodium présentant une concentration équivalente en Al_2O_3 81g/l et Na_2O 61,2 g/l est introduite dans un réacteur en verre avec agitateur mécanique, thermomètre et électrode de mesure du pH. Sous forte agitation, on fait passer un courant de CO_2 gazeux à pression atmosphérique, tel qu'un léger excédent s'échappe du réacteur. On laisse évoluer la température jusqu'à 40° puis on la fixe à cette valeur par circulation externe d'eau froide. On coupe le courant de CO_2 lorsque, après 11mn, le pH s'est abaissé à 9,5, et on agite encore 5mn. Le précipité est séparé par filtration et lavé sur filtre à l'eau permutée à 30° jusqu'à obtention d'un filtrat de résistivité 3.10^5 ohms.cm. Sur un prélèvement du gâteau de filtration séché à l'air à 30° , on ne décèle en diffraction X aucune organisation cristalline. Le résidu de calcination à 1000° (Al_2O_3) est de 51,3%.

Dans une première étape, le précipité d'hydroxycarbonate lavé

obtenu est mélangé à la température de 18° avec une solution aqueuse d'acide acétique, en quantités suffisantes pour obtenir dans le mélange d'une part, une concentration résultante en composé d'aluminium exprimé en Al_2O_3 de 110g/l, et, d'autre part, un rapport molaire entre la concentration en ion acétique et la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 de 0,85. Pour réaliser ce mélange, la solution acide est versée progressivement dans la suspension d'hydroxycarbonate, sous forte agitation. Le pH du milieu aqueux obtenu est de 5,0 mesuré à 20°C.

Dans une deuxième étape, le milieu de traitement provenant de la première étape est chauffé à une température de 85° pendant un temps de 20mn sous la pression atmosphérique.

Dans une troisième étape, le milieu de traitement provenant de la deuxième étape est chauffé à une température de 140° pendant un temps de 3h sous la pression autogène des réactifs.

On obtient une suspension de boehmite aciculaire fine, dont le rapport molaire H_2O/Al_2O_3 correspond à 1,5 après séchage à 110°. La teneur en sodium exprimée par le rapport pondéral Na_2O/Al_2O_3 est de 20ppm. L'examen au microscope électronique à transmission de cette suspension (figure 1) montre qu'il s'agit de boehmite entièrement sous forme fibrillaire composée de cristallites dont l'épaisseur est de 25 Å et dont les deux autres dimensions sont comprises entre 50 et 100 Å. On notera l'homogénéité de structure et de morphologie du produit obtenu.

Après calcination à 600° du produit séché, l'alumine obtenue est sous forme γ cubique et sa surface spécifique B.E.T. est de 390 m²/g.

Exemple 2

Le précipité d'hydroxycarbonate lavé, obtenu comme dans l'exemple n° 1, est mélangé à 20° avec une solution aqueuse d'acide nitrique HNO_3 en quantités suffisantes pour obtenir dans le mélange, d'une part une concentration résultante en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 de 80g/l, et, d'autre part un rapport molaire entre la concentration en ion nitrique et la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 de 0,20. Pour réaliser ce mélange, la solution acide est versée progressivement dans la suspension d'hydroxycarbonate, sous forte agitation. Le pH du milieu aqueux obtenu est de 4,4.

Dans une deuxième étape, le milieu de traitement provenant de la première étape est chauffé à une température de 70° pendant un temps de 35mn sous la pression atmosphérique.

Dans une troisième étape, le milieu de traitement provenant de la deuxième étape est chauffé à une température de 155° pendant 4h sous la pression autogène des réactifs.

On obtient une suspension de boehmite lamellaire dont le rapport H_2O/Al_2O_3 correspond à 1,35 après séchage à 110°. La teneur en sodium, exprimée par le rapport pondéral Na_2O/Al_2O_3 est de 25ppm. L'examen au microscope électronique (figure 2) montre qu'il s'agit d'une boehmite entièrement sous forme de lamelles allongées, en cristallites bien individualisées dont l'épaisseur est de 35 Å et les deux autres dimensions comprises entre 80 et 300 Å. On notera la remarquable homogénéité de structure et de morphologie du produit obtenu.

Après calcination à 600° du produit séché, l'alumine obtenue est sous forme γ tétragonale et sa surface spécifique B.E.T. est de $280m^2/g$.

Exemple 3

Le précipité d'hydroxycarbonate lavé obtenu comme dans l'exemple n° 1 est mélangé à 20° avec une solution aqueuse d'ammoniaque en quantités suffisantes pour obtenir dans le mélange, d'une part une concentration résultante en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 de 50g/l et, d'autre part, un rapport molaire entre la concentration en ion NH_4^+ (calculée en supposant complète l'ionisation de l'ammoniaque ou du produit résultant de sa réaction avec l'hydroxycarbonate) et la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 de 0,20. Pour réaliser ce mélange, la solution ammoniacale est versée progressivement dans la suspension aqueuse d'hydroxycarbonate, sous forte agitation. Le pH du milieu aqueux ainsi obtenu est de 10,2.

Dans une deuxième étape, le milieu de traitement provenant de la première étape est chauffé à une température de 85° pendant un temps de 4h sous la pression atmosphérique.

Dans une troisième étape, le milieu de traitement provenant de la deuxième étape est chauffé à une température de 150° pendant 6h sous la pression autogène des réactifs.

On obtient une suspension de boehmite lamellaire dont le rapport H_2O/Al_2O_3 correspond à 1,2 après séchage à 110° . La teneur en sodium exprimée par le rapport pondéral Na_2O/Al_2O_3 est de 15ppm. L'examen au microscope électronique (figure 3) montre qu'il s'agit d'une boehmite entièrement sous forme de lamelles rhombiques, en cristallites dont l'épaisseur est de 50 Å et les deux autres dimensions comprises entre 200 et 500 Å. On notera l'homogénéité de morphologie et de structure du produit obtenu.

Après calcination à 600° du produit séché, l'alumine obtenue est sous forme γ tétragonale et sa surface spécifique B.E.T. est de $160\text{ m}^2/\text{g}$.

Exemple 4

Le précipité d'hydroxycarbonate lavé, obtenu comme dans l'exemple n° 1, est mélangé à 25° avec une solution aqueuse d'acétate d'ammonium en quantités suffisantes pour obtenir dans le mélange, d'une part une concentration résultante en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 de 80g/l et, d'autre part, un rapport molaire entre la somme des ions acétate et des ions ammonium et la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 , de 0,15. Pour réaliser ce mélange, la solution saline est versée progressivement dans la solution d'hydroxycarbonate, sous forte agitation. Le pH du milieu aqueux obtenu est de 6,8.

Dans une deuxième étape, le milieu de traitement provenant de la première étape est chauffé à une température de 60° pendant un temps de 3h, sous la pression atmosphérique.

Dans une troisième étape, le milieu de traitement provenant de la deuxième étape est chauffé à une température de 120° pendant 2h sous la pression autogène des réactifs.

On obtient une suspension de boehmite lamellaire dont le rapport H_2O/Al_2O_3 correspond à 1,3 après séchage à 110° . La teneur en sodium, exprimée par le rapport pondéral Na_2O/Al_2O_3 est de 18ppm. L'examen au microscope électronique à transmission (figure 4) montre qu'il s'agit d'une boehmite entièrement sous forme de cristallites lamellaires d'environ 35 Å d'épaisseur et dont les deux autres dimensions sont voisines de 100 Å. Ces cristallites se regroupent en amas allongés. On notera l'homogénéité de structure et de morphologie du produit obtenu.

Après calcination à 600° du produit séché, l'alumine obtenue est sous forme γ tétragonale et sa surface spécifique B.E.T. est de 270 m²/g.

Exemple 5

Le précipité d'hydroxycarbonate lavé obtenu comme dans l'exemple n° 1, est mélangé à 20° avec une solution aqueuse équimoléculaire d'acide nitrique et d'acide acétique en quantités suffisantes pour obtenir dans le mélange, d'une part une concentration résultante en composé d'aluminium exprimée en Al₂O₃ de 60g/l, et d'autre part, un rapport molaire entre la somme des ions nitriques et acétiques et la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al₂O₃ de 0,05. Pour réaliser ce mélange, la solution acide est versée progressivement dans la suspension d'hydroxycarbonate, sous forte agitation. Le pH du milieu aqueux obtenu est de 6,1.

Dans une deuxième étape, le milieu de traitement provenant de la première étape est chauffé à une température de 50° pendant un temps de 1h sous la pression atmosphérique.

Dans une troisième étape, le milieu de traitement provenant de la deuxième étape est chauffé à une température de 110° pendant 1h sous la pression autogène des réactifs.

On obtient une suspension de pseudo-boehmite dont le rapport H₂O/Al₂O₃ correspond à 1,85 après séchage à 110°. La teneur en sodium exprimée par le rapport pondéral Na₂O/Al₂O₃ est de 30ppm. L'examen au microscope électronique à transmission (figure 5) montre qu'il s'agit d'une pseudo-boehmite évoluée, du type a, dont l'aspect membraneux est caractéristique. On notera l'homogénéité de structure et de morphologie du produit obtenu.

Après calcination à 600° du produit séché, l'alumine obtenue est sous forme pseudo- γ , et sa surface spécifique B.E.T. est de 140 m²/g.

Exemple 6

Le précipité lavé obtenu comme dans l'exemple n° 1 est mélangé à 20° avec de l'eau et une solution aqueuse d'acide, de base ou de sel, de façon à réaliser les conditions du traitement en 3 étapes décrites dans le tableau 1.

Les caractéristiques des produits obtenus sont données dans le même tableau. La teneur en sodium, exprimée en Na₂O pour 100g de Al₂O₃ est dans tous les cas inférieure à 30ppm.

REVENDEICATIONS

1) Procédé de fabrication de boehmite et de pseudo-boehmite ultra-pures par réaction d'un aluminat alcalin avec de l'anhydride carbonique pour former un précipité d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe, séparation du précipité obtenu par filtration puis lavage de celui-ci caractérisé en ce que :

a) dans une première étape, on mélange le précipité lavé d'hydroxycarbonate d'aluminium amorphe avec une solution d'un acide, d'une base ou d'un sel ou de leurs mélanges ; ce mélange est effectué en versant la solution sur l'hydroxycarbonate, le pH du milieu ainsi constitué étant inférieur à 11,

b) dans une deuxième étape, on chauffe le milieu réactionnel ainsi constitué à une température inférieure à 90°C pendant un temps d'au moins 5 minutes,

c) dans une troisième étape, on chauffe le milieu résultant de la deuxième étape à une température comprise entre 90°C et 250°C.

2) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la température de traitement de la deuxième étape est comprise entre 50 et 85°C, la durée du traitement étant comprise entre 5 minutes et 5 heures.

3) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'acide mis en oeuvre dans la première étape est un acide minéral ou organique fort ou faible soluble dans l'eau et de préférence choisi parmi : l'acide nitrique, l'acide perchlorique, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique, les acides formique, acétique, propanoïque, butanoïque, oxalique, maléïque, succinique, glutarique, les acides chloro et bromo-acétiques.

4) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la base mise en oeuvre dans la première étape est une base faible soluble dans l'eau et de préférence choisie parmi : l'ammoniaque, les amines tels que les méthyléthylpropylamines, les amino-alcools tels que les mono, di ou tri éthanol-amines et l'amino-2-propanol, les hydroxydes d'ammonium quaternaire et les produits susceptibles

de se décomposer dans les conditions de réaction en donnant une base comme, par exemple, l'hexaméthylène tétramine ou l'urée.

5) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sel mis en oeuvre dans la première étape est choisi parmi les sels dérivés de l'ammoniac et des amines et ceux comportant le cation aluminium et comportant les anions nitrate, chlorure, formiate, citrate, acétate ou oxalate.

6) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans la première étape, la concentration en composé d'aluminium exprimée en Al_2O_3 du mélange est comprise entre 20 et 400g/l exprimée en Al_2O_3 et de préférence comprise entre 40 et 200g/l.

7) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, dans le mélange selon la première étape, le rapport molaire entre la somme des anions et des cations présents (à l'exclusion de H^+ et OH^-) et l'équivalent exprimé en Al_2O_3 du composé d'aluminium est compris entre 0,01 et 2 et de préférence entre 0,03 et 0,9.

8) Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la température de chauffage selon la troisième étape est comprise entre 100 et 160°C, la durée du chauffage étant comprise entre 10 minutes et 30 heures et de préférence entre 30 minutes et 10 heures.

9) Les boehmites et pseudo-boehmites obtenues selon le procédé de l'une quelconque des revendications précédentes et présentant une teneur en alcalins inférieure à 0,005% exprimée sous forme du rapport pondéral oxyde du métal alcalin/ Al_2O_3 .

10) Les produits à base d'alumine obtenus par séchage des boehmites et pseudo-boehmites selon la revendication 9 et présentant une surface spécifique comprise entre 50 et 600m²/g.

11) Les produits à base d'alumine obtenus par séchage et calcination à une température supérieure à 550°C des boehmites et des pseudo-boehmites selon la revendication 9.

12) Application des boehmites et des pseudo-boehmites et des produits à base d'alumine selon les revendications 9, 10, 11 en tant que charge, liant, épaississant, dispersant, agent filmogène, renforçateur, membranes, matière de base pour catalyseurs ou supports de catalyseurs.

FIG. 1/3

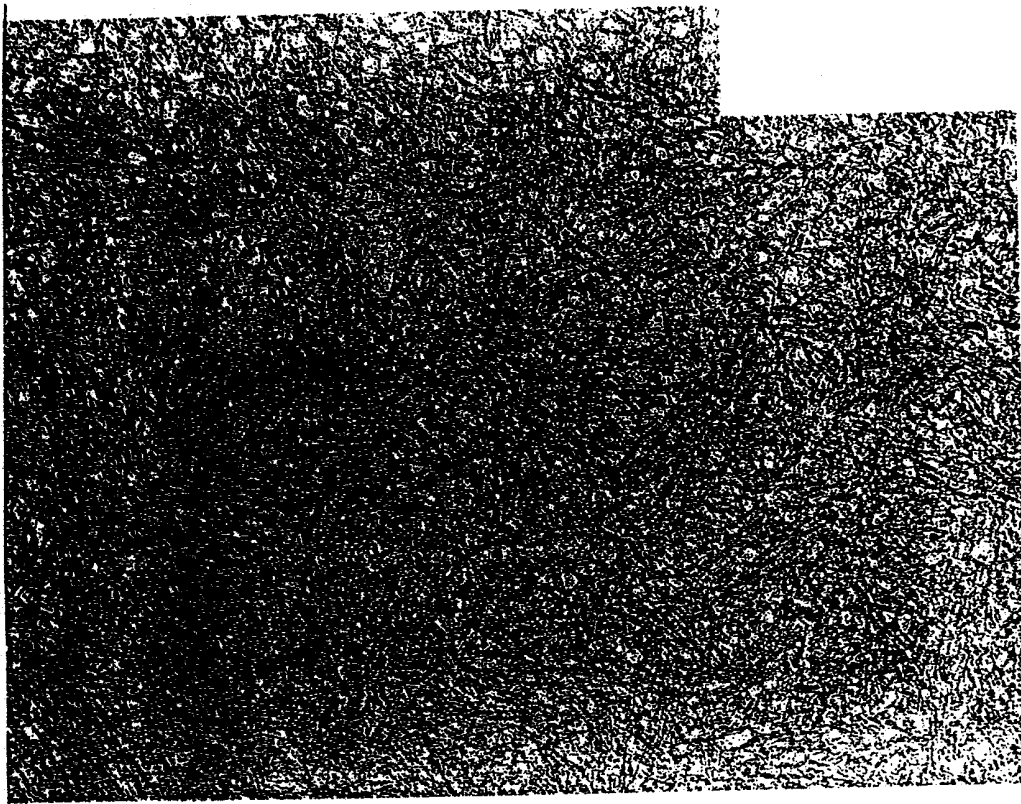


FIG. 2/5

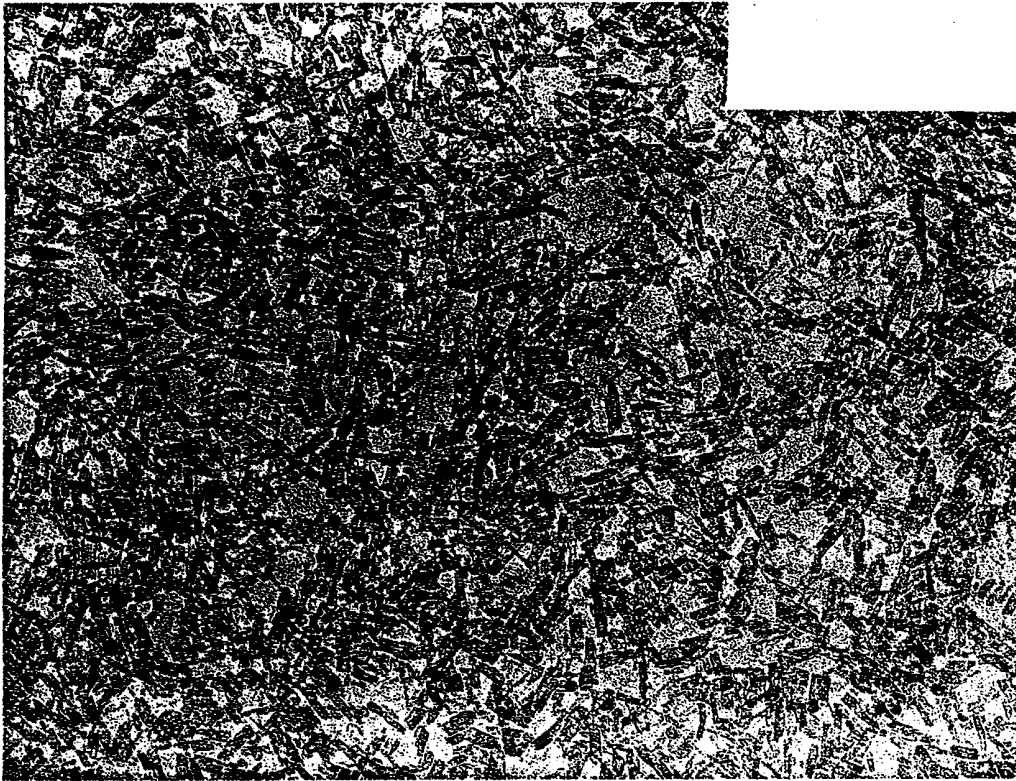


FIG. 3/5

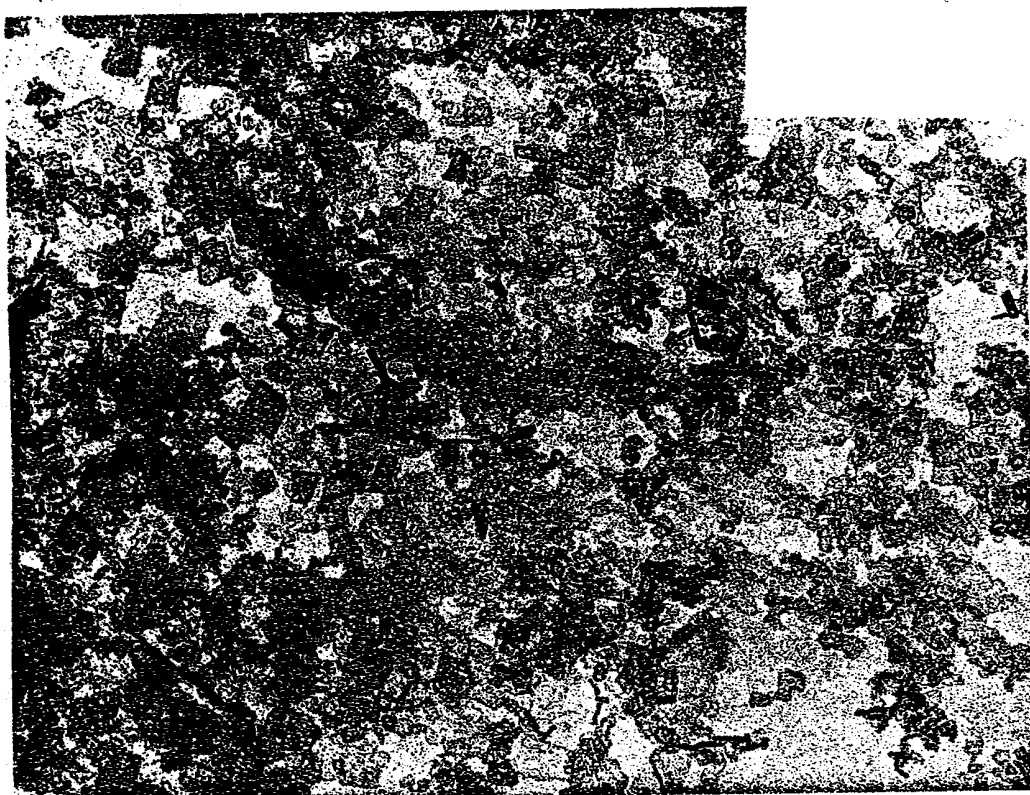


FIG. 4/0



FIG. 5/5

