

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication :

**3 022 235**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

**14 55421**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 F 7/02 (2014.01), C 01 F 7/14**

①②

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ GEL HAUTE DISPERSIBILITE ET SON PROCEDE DE PREPARATION.

②② Date de dépôt : 13.06.14.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 18.12.15 Bulletin 15/51.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 07.05.21 Bulletin 21/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *IFP ENERGIES NOUVELLES  
Etablissement public — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *BOUALLEG MALIKA, BOUVRY  
CELINE et EUZEN PATRICK.*

⑦③ Titulaire(s) : *IFP ENERGIES NOUVELLES  
Etablissement public.*

⑦④ Mandataire(s) : *IFP ENERGIES NOUVELLES.*

**FR 3 022 235 - B1**



## Domaine technique

La présente invention se rapporte à la préparation de gels d'alumine. En particulier, la présente invention se rapporte à un nouveau gel d'alumine présentant une haute dispersibilité ainsi qu'à son procédé de préparation par précipitation.

## Art antérieur

Plusieurs protocoles opératoires connus dans l'art antérieur conduisent à des gels d'alumine dispersibles. 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 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.

Le brevet US 5 178 849 décrit également un procédé de production d'une alumine alpha comprenant une étape de dispersion d'un hydrate d'aluminium ayant une dispersibilité inférieure à 70%, une étape d'acidification de la dispersion obtenue à un pH inférieur à 3,5 pour dissoudre au moins partiellement l'hydrate d'aluminium, une étape de traitement hydrothermal de la dispersion acide obtenue à une température comprise entre 150 et 200°C, une pression comprise entre 5 et 20 atm pendant une durée comprise entre 0,15 et 4 heures pour obtenir une boehmite colloïdale présentant une dispersibilité supérieure à 90%.

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 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  
5 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  
10 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  
15 quantités des deuxièmes solutions acide et basique ajoutées. La deuxième étape opère à une température comprise entre 20 et 40°C. Le gel d'alumine ainsi formé comprend au moins 95% de boehmite. La dispersibilité du gel d'alumine ainsi obtenu n'est pas mentionnée. Le gel d'alumine est ensuite filtré, lavé et éventuellement séché selon les méthodes connues de l'homme du métier, sans étape de murissement préalable, pour  
20 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 première étape de précipitation du procédé de préparation du brevet US 7 790 652 est limitée à une production d'alumine faible, comprise entre 25 et 35% poids, car une production d'alumine plus élevée à l'issue de la première étape ne permet pas une filtration  
25 optimale du gel obtenu. Par ailleurs, l'augmentation de la production d'alumine dans la première étape du brevet US 7 790 652 ne permettrait pas la mise en forme du gel ainsi obtenu.

La présente invention propose de palier les inconvénients du procédé de préparation selon  
30 le brevet US 7 790 652.

La demanderesse a ainsi découvert un nouveau procédé de préparation par précipitation d'un gel d'alumine pouvant permettre l'obtention dudit gel d'alumine à l'issue d'une seule étape de précipitation, opérant à basse température, la deuxième étape de précipitation

étant optionnelle. En particulier le nouveau procédé de préparation du gel d'alumine selon l'invention permet l'obtention d'au moins 40% poids d'alumine en équivalent  $Al_2O_3$  par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue dudit procédé de préparation du gel, dès la première étape de précipitation, la quantité d'alumine formée à l'issue de la première

5 étape de précipitation pouvant même atteindre 100%, une deuxième étape de précipitation n'étant pas nécessaire dans ce cas. Par ailleurs, le nouveau procédé de préparation selon l'invention est caractérisé par la présence d'une étape de traitement thermique finale et en particulier une étape de mûrissement finale permettant l'obtention d'un gel d'alumine présentant une filtrabilité améliorée, permettant une meilleure productivité du procédé selon

10 l'invention ainsi qu'une extrapolation du procédé au niveau industriel plus aisée. Ledit procédé selon l'invention permet également l'obtention d'un gel d'alumine présentant un meilleur indice de dispersibilité par rapport aux gels d'alumine de l'art antérieur, facilitant ainsi sa mise en forme selon les techniques connues de l'homme du métier.

15 Un objectif de la présente invention est donc de fournir un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité élevé, et en particulier un indice de dispersibilité supérieur à 70%, et pouvant aller jusqu'à 100%.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un nouveau procédé de préparation dudit gel d'alumine par précipitation, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur

20 basique et d'au moins un précurseur acide, au moins l'un des précurseurs basique ou acide ou les deux comprenant de l'aluminium, dans des proportions relatives et dans des quantités bien spécifiques définissant les conditions opératoires de ladite étape et permettant l'obtention d'un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité élevé, et en particulier un

25 indice de dispersibilité supérieur à 70%, de préférence compris entre 70 et 100%, de manière préférée compris entre 80 et 100%, de manière très préférée compris entre 85 et 100% et de manière encore plus préférée entre 90 et 100%.

#### Résumé et intérêt de l'invention

30 La présente invention a pour objet un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité élevé, et en particulier un indice de dispersibilité supérieur à 70%, une taille de cristallite comprise entre 1 à 35 nm, ainsi qu'une teneur en soufre comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium comprise entre 0,001% et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de gel d'alumine.

Un avantage de l'invention est de fournir un nouveau gel d'alumine présentant une dispersibilité très élevée par rapport aux gels d'alumine de l'art antérieur.

Un gel d'alumine caractérisé par un indice de dispersibilité élevée sera plus facilement mis en forme selon toutes les techniques de mise en forme connues de l'homme du métier telles que par exemple par malaxage-extrusion, par granulation ou par la technique de l'oil drop, qu'un gel présentant un indice de dispersibilité faible.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit gel d'alumine, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :

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

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

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

Un avantage de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation par précipitation d'un gel d'alumine permettant l'obtention d'au moins 40% poids d'alumine en équivalent  $Al_2O_3$  par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation, dès la première étape de précipitation, la quantité d'alumine formée

à l'issue de la première étape de précipitation pouvant même atteindre 100%, une deuxième étape de précipitation n'étant pas nécessaire dans ce cas. Par ailleurs, le procédé selon l'invention caractérisé par la combinaison de cette étape de précipitation d'alumine permettant la production d'une quantité élevée d'alumine et d'une étape de traitement thermique finale de la suspension obtenue, permet l'obtention d'un gel d'alumine présentant une filtrabilité améliorée, favorisant ainsi la productivité du procédé selon l'invention ainsi qu'une extrapolation du procédé au niveau industriel.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation d'un gel d'alumine par précipitation pouvant comprendre une seule étape de précipitation, peu coûteux par rapport aux procédés de préparation d'alumine classique de l'art antérieur tel que par exemple les procédés de préparation de type sol-gel.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un nouveau procédé de préparation par précipitation d'un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité élevé par rapport aux gels de l'art antérieur.

#### Description de l'invention

La présente invention a pour objet un gel d'alumine présentant un indice de dispersibilité supérieur à 70%, une taille de cristallite comprise entre 1 à 35 nm, et une teneur en soufre mesurée par la méthode de fluorescence X, comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium, mesurée par ICP ou spectrométrie à plasma à couplage inductif comprise entre 0,001% et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de gel d'alumine.

Dans toute la suite du texte, l'indice de dispersibilité est défini comme le pourcentage en poids de gel d'alumine peptisée que l'on peut disperser par centrifugation dans un tube en polypropylène à 3600G pendant 10 min.

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

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

De préférence, le gel d'alumine selon l'invention présente un indice de dispersibilité compris entre 70 et 100%, de manière préférée entre 80 et 100%, de manière très préférée entre 85 et 100% et de manière encore plus préférée entre 90 et 100%.

5

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

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

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

15

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 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.

20

Conformément à l'invention, le gel de d'alumine préparé selon l'invention présente une teneur en impuretés et en particulier en soufre, mesurée par la méthode de fluorescence X, comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium, mesurée par ICP ou spectrométrie à plasma à couplage inductif comprise entre 0,001 et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de gel d'alumine.

25

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

30

De préférence, le gel d'alumine préparé selon l'invention comprend une teneur en sodium comprise entre 0,001 % et 1% poids, de manière préférée entre 0,001 et 0,15 % poids, de manière très préférée entre 0,0015 et 0,10% poids, et de manière encore plus préférée entre 0,002 et 0,040 % poids.

5

### **Procédé de préparation**

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit gel d'alumine.

Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend au moins une première  
10 étape a) de précipitation d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur  
basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque,  
l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi  
parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide  
15 sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des  
précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs  
acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre  
8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est  
réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et  
20 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en  
équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale  
d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation et plus généralement à l'issue  
du procédé de préparation selon l'invention, ladite étape a) opérant à une température  
comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes.

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

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

### **Etape a) de précipitation**

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

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

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

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

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

De préférence, ladite étape a) opère sous agitation.

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

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

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

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

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

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

Les précurseurs acide et basique sont également mélangées dans des quantités permettant d'obtenir une suspension contenant la quantité désirée d'alumine, en fonction de la concentration finale en alumine à atteindre. En particulier, ladite étape a) permet l'obtention

de 40 à 100% poids d'alumine en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation. Conformément à l'invention, c'est le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium qui est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la première étape compris entre 40 et 100%.

5

De préférence, le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 40 et 99%, de préférence entre 45 et 90 % et de manière préférée entre 50 à 85%. Dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, une deuxième étape de précipitation est nécessaire de manière à augmenter la quantité

10 d'alumine formée. Dans ce cas, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lors de ladite étape a) de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation du procédé de préparation selon l'invention.

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

20

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

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

Il est important que ladite étape a) de précipitation opère à basse température. Dans le cas où ledit procédé de préparation selon l'invention comprend deux étapes de précipitation,

30 l'étape a) de précipitation est avantageusement réalisée à une température inférieure à la température de la deuxième étape de précipitation.

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

### **Etape b) de traitement thermique**

Conformément à l'invention, ledit procédé de préparation comprend une étape b) de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation, ladite  
 5 étape de traitement thermique opérant à une température comprise entre 60 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures, pour obtenir le gel d'alumine.

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

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

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

### **Deuxième étape de précipitation optionnelle**

Selon un mode de réalisation préféré, dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de l'étape a) de précipitation est inférieur à 100%, ledit procédé de préparation comprend de préférence, une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation. Ladite deuxième étape de précipitation permet d'augmenter la proportion d'alumine produite.  
 20 Ladite deuxième étape de précipitation a') est avantageusement mise en œuvre entre ladite première étape de précipitation a) et l'étape b) de traitement thermique.

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

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

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

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

Selon ledit mode de réalisation préféré, ledit procédé de préparation comprend une  
5 deuxième étape de précipitation de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, ladite deuxième étape opérant par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi  
10 parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et  
15 60%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite deuxième étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue des deux étapes de précipitation et de préférence à l'issue de l'étape a') du procédé selon l'invention, ladite étape opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5

A titre d'exemple, si on travaille dans un réacteur de 3 l et que l'on vise 1l de suspension d'alumine de concentration finale en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 50 g/l, le taux d'avancement ciblé est de 50% en équivalent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la première étape de précipitation. Ainsi, 50% de l'alumine totale doit être apportée lors de l'étape a) de précipitation. Les précurseurs d'alumines sont

10

l'aluminate de sodium à une concentration de 155 g/l en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le sulfate d'aluminium à une concentration de 102 g/l en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le pH de précipitation de la première étape est fixée à 9,5 et la deuxième à 9. La quantité d'eau ajoutée dans le réacteur est de 622 ml.

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

15

ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,91. Pour la deuxième étape de précipitation, opérant à 70°C, pendant 30 minutes, le débit de sulfate d'aluminium doit être de 2,9 ml/min et le débit d'aluminate de sodium est de 3,5 ml/min. Le ratio massique d'aluminate de sodium sur sulfate d'aluminium est donc de 1,84.

20

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

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

25

La deuxième étape de précipitation permet généralement l'obtention d'une suspension d'alumine ayant une concentration en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comprise entre 20 et 100 g/l, de préférence entre 20 et 80 g/l, de manière préférée entre 20 et 50 g/l.

30

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

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

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

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

### **Etape c) de filtration**

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

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

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

25 Le procédé de préparation selon la présente invention comprenant au moins une étape de précipitation d'alumine permettant l'obtention d'au moins 40% poids d'alumine par rapport à la quantité totale d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  à l'issue du procédé, et au moins une étape de traitement thermique finale de la suspension obtenue permet donc l'obtention du gel d'alumine selon l'invention présentant un indice de dispersibilité supérieur à 70% et une taille de cristallite comprise entre 2 et 35 nm.

30 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.

- 5 Les caractéristiques de du gel de boehmite Pural SB3 sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : caractéristique de la Pural SB3.

	Gel d'alumine commercial
Indice de dispersibilité	98
Taille (020) (nm)	3,1
Taille (120) (nm)	4,7
Sodium Na (ppm)	< limite de détection
Soufre S (ppm)	< limite de détection

- 10 La teneur en soufre est mesurée par la méthode de fluorescence X, et la teneur en sodium est mesurée par ICP ou spectrométrie à plasma à couplage inductif sont inférieures à la limite de détection de ces méthodes de mesure.

**Exemple 2 (comparatif) :**

- 15 On réalise la synthèse d'un gel d'alumine selon un procédé de préparation non conforme à l'invention en ce que l'étape de précipitation est réalisée à haute température, c'est-à-dire à une température de 60°C. L'agitation est de 350 rpm tout au long de la synthèse.

La synthèse est réalisée dans un réacteur de 5 l en 2 étapes, une étape de précipitation et une étape de murissement de la suspension obtenue.

La concentration finale en alumine visée est de 50 g/l.

- 20 Une étape de précipitation de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  et d'aluminate de sodium  $NaAlOO$  est réalisée à 60°C et pH=10,2 pendant une durée de 20 minutes. Les concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes :  $Al_2(SO_4)$  à 102 g/L en  $Al_2O_3$  et  $NaAlOO$  à 155 g/l en  $Al_2O_3$ .

- 25 Une solution de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  est ajoutée en continu pendant 30 minutes à un débit de 25,9 ml/min à une solution d'aluminate de sodium  $NaAlOO$  selon un ratio massique base/acide = 2,0 de manière à ajuster le pH à une valeur de 10,2. La totalité des précurseurs est mise en contact à une température de 60°C.

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

- 30 La concentration finale en alumine visée étant de 50 g/l, le débit des précurseurs sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  et aluminate de sodium  $NaAlOO$  contenant de l'aluminium introduit

dans la première étape de précipitation sont respectivement de 25,9 ml/min et de 34,1 ml/min.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la première étape de précipitation un taux d'avancement de 100%.

- 5 La suspension obtenue est ensuite soumise à une montée en température de 60 à 90°C.

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

- 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 3,5L d'eau distillée à 70°C. Le temps de filtration et de lavage est de 3h.

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

15

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

	Exemple 3
Indice de dispersibilité Ta (10% (%))	0
Taille (020) (nm)	2,9
Taille (120) (nm)	3,4
Sodium Na (%)	0,0068
Soufre S (%)	0,042
Temps de filtration	3 h

- 20 L'exemple 2 non-conforme à l'invention met en évidence l'importance d'opérer lors de l'étape de précipitation à basse température et en particulier lors de la première étape de précipitation. Ainsi, une étape de précipitation réalisée à une température de 70°C, en dehors des gammes revendiquées, ne permet pas l'obtention d'un gel dispersible. Au contraire, la dispersion de 10% de gel d'alumine ainsi obtenu dans une suspension d'eau contenant également 10% d'acide nitrique par rapport à la masse de gel d'alumine, puis la centrifugation de la suspension à 3600G pendant 10 min mène à 100% de sédiments.

25

Exemple 3 (comparatif) :

- 30 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 3 ne comprend pas d'étape de traitement thermique et en ce que la première étape de précipitation a) ne produit pas une quantité d'alumine supérieure à 40% par rapport à la quantité totale d'alumine formée à

l'issue de la deuxième étape de précipitation. L'exemple 3 est réalisé selon le procédé de préparation décrit dans le brevet US 7 790 562.

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

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

Une première étape de co-précipitation de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  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 :  $Al_2(SO_4)$  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.

10 Une solution de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  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  $Al_2(SO_4)$  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.

Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la première étape de précipitation un taux d'avancement de 30%.

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

25 Une deuxième étape de co-précipitation de la suspension obtenue est ensuite réalisée par ajout de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  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  $Al_2(SO_4)$  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

30 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  $Al_2(SO_4)$  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. Ces débits de précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium permettent d'obtenir à l'issue de la deuxième étape de précipitation un taux d'avancement de 70%.

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

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.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3 : caractéristiques du gel d'alumine obtenu selon l'exemple 3.

	Exemple 3
Indice de dispersibilité $Ta=10\%$ (%)	60
Taille (020) (nm)	2,9
Taille (120) (nm)	4,1
Sodium Na (ppm)	0,011
Soufre S (ppm)	0,057
Temps de filtration	4 h

#### Exemple 4 (selon l'invention) :

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

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

Une première étape de co-précipitation dans de l'eau, de sulfate d'aluminium  $Al_2(SO_4)$  et d'aluminat de sodium NaAlOO est réalisée à 30°C et pH=9,5 pendant une durée de 8 minutes. Les concentrations des précurseurs d'aluminium utilisées sont les suivantes :  $Al_2(SO_4)$  à 102g/L en  $Al_2O_3$  et NaAlOO à 155g/l en  $Al_2O_3$ .

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

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

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

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

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

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

20

Une suspension contenant un précipité d'alumine est obtenue.

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

25

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

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

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

La suspension obtenue est ensuite filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 5 l d'eau distillée. Le temps de filtration et de lavage est de 3h.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 4.

5

Tableau 4 : caractéristiques du gel d'alumine obtenu selon l'exemple 4.

	Exemple 3 :
Indice de dispersibilité Ta=10% (%)	100
Taille (020) (nm)	2,8
Taille (120) (nm)	3,5
Sodium Na (%)	0,074
Soufre S (%)	0,0364
Temps de filtration	3 h

Un gel présentant un indice de dispersibilité de 100% est ainsi obtenu. Par ailleurs, le gel obtenu par le procédé selon l'invention caractérisé par la présence d'une étape de traitement thermique finale permet l'obtention d'un gel d'alumine présentant une bonne filtrabilité c'est-à-dire un temps de filtration compatible avec une extrapolation au niveau industriel du procédé, permettant ainsi une meilleure productivité dudit procédé.

On note également que le gel d'alumine obtenu selon le procédé de préparation selon l'invention est facilement mis en forme.

Le procédé de préparation selon l'invention permettant l'obtention d'un gel 100% dispersible est également moins coûteux que les procédés de préparation d'alumine classique de l'art antérieur tel que par exemple les procédés de préparation de type sol-gel de la Pural SB3 de l'exemple 1.

#### Exemple 5 (comparatif) :

L'exemple 5 non conforme à l'invention est réalisée de la même manière et dans les mêmes conditions opératoires que l'exemple 3 à la différence près que la suspension obtenue à l'issue de la deuxième étape de précipitation ne subit pas d'étape de mûrissement.

La suspension obtenue à l'issue de la deuxième étape de précipitation est filtrée par déplacement d'eau sur un outil type Buchner fritté et le gel d'alumine obtenu est lavé 3 fois avec 3,5 l d'eau distillée.

Le temps de filtration et de lavage est de 24 h.

Les caractéristiques du gel d'alumine ainsi obtenu sont résumées dans le tableau 5.

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

	Exemple 5 :
Indice de dispersibilité Ta=10% (%)	100
Taille (020) (nm)	2,8
Taille (120) (nm)	3,5
Sodium Na (%)	0,442
Soufre S (%)	0,0284
Temps de filtration	24h

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un gel d'alumine ayant un indice de dispersibilité supérieur à 70%, une taille de cristallite comprise entre 1 à 35 nm, ainsi qu'une teneur en soufre comprise entre 0,001% et 2% poids et une teneur en sodium comprise entre 0,001% et 2 % poids, les pourcentages poids étant exprimés par rapport à la masse totale de gel d'alumine, ledit procédé comprenant au moins les étapes suivantes :
- 5
- a) au moins une première étape de précipitation d'alumine, en milieu réactionnel aqueux, d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de ladite première étape compris entre 40 et 100%, le taux d'avancement étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite première étape de précipitation par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de la ou les étapes de précipitation, ladite première étape de précipitation opérant à une température comprise entre 10 et 50 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 30 minutes,
- 10
- b) une étape de traitement thermique de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a), à une température comprise entre 50 et 200°C pendant une durée comprise entre 30 minutes et 5 heures,
- 15
- c) une étape de filtration de la suspension obtenue à l'issue de l'étape b) de traitement thermique, suivie d'au moins une étape de lavage du gel obtenu.
- 20
2. Procédé de préparation selon la revendication 1 dans lequel le précurseur basique est l'aluminate de sodium.
- 30
3. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel le précurseur acide est le sulfate d'aluminium.
4. Procédé de préparation selon l'une des revendications 2 et 3 dans lequel le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est compris entre 1,6 et 2,05.
- 35

5. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel le taux d'avancement de ladite étape de précipitation a) est compris entre 45 et 90 %.
- 5 6. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ladite étape a) de précipitation est réalisée à une température comprise entre 20 et 45°C.
7. Procédé de préparation selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel, dans le cas où le taux d'avancement obtenu à l'issue de la première étape a) de précipitation est inférieur à  
10 100%, ledit procédé de préparation comprend une deuxième étape de précipitation a') après la première étape de précipitation.
8. Procédé de préparation selon la revendication 7 dans lequel une étape de chauffage de la suspension obtenue à l'issue de l'étape a) de précipitation est mise en œuvre entre les deux  
15 étapes de précipitation a) et a'), ladite étape de chauffage opérant à une température comprise entre 20 et 90°C et pendant une durée comprise entre 7 et 45 minutes.
9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 7 ou 8 dans lequel ladite deuxième étape de précipitation a') de la suspension obtenue à l'issue de l'étape de chauffage, opère  
20 par ajout dans ladite suspension d'au moins un précurseur basique choisi parmi l'aluminate de sodium, l'aluminate de potassium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium et d'au moins un précurseur acide choisi parmi le sulfate d'aluminium, le chlorure d'aluminium, le nitrate d'aluminium, l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, et l'acide nitrique, dans laquelle au moins l'un des précurseurs basique ou acide comprend de l'aluminium, le  
25 débit relatif des précurseurs acide et basique est choisi de manière à obtenir un pH du milieu réactionnel compris entre 8,5 et 10,5 et le débit du ou des précurseurs acide et basique contenant de l'aluminium est réglé de manière à obtenir un taux d'avancement de la deuxième étape compris entre 0 et 60%, ledit taux d'avancement de la deuxième étape étant défini comme étant la proportion d'alumine formée en équivalent  $Al_2O_3$  lors de ladite  
30 deuxième étape de précipitation a') par rapport à la quantité totale d'alumine formée à l'issue de l'étape a'), ladite deuxième étape a') opérant à une température comprise entre 40 et 90 °C, et pendant une durée comprise entre 2 minutes et 50 minutes.

10. Procédé de préparation selon la revendication 9 dans lequel le ratio massique dudit précurseur basique sur ledit précurseur acide est compris entre 1,6 et 2,05, les précurseurs basique et acide étant respectivement l'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium.
- 5 11. Procédé de préparation selon l'une des revendications 9 ou 10 dans lequel la deuxième étape de précipitation a') est réalisée à une température comprise entre 45 et 70°C.

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 7 790 652 B2 (ACKERMAN RUSSELL C [US] ET AL ACKERMAN RUSSELL CRAIG [US] ET AL)  
7 septembre 2010 (2010-09-07)

GB 2 123 804 A (GRACE W R & CO) 8 février 1984 (1984-02-08)

EP 0 147 167 A2 (ALUMINUM CO OF AMERICA [US]) 3 juillet 1985 (1985-07-03)

US 6 713 428 B1 (LE GOFF PIERRE-YVES [FR] ET AL) 30 mars 2004 (2004-03-30)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT