

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 44177 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/00**

(43) Date de publication :
30.11.2020

(21) N° Dépôt :
44177

(22) Date de Dépôt :
06.12.2018

(71) Demandeur(s) :

- **Université Hassan 1er de Settat, BP 539 COMPLEXE UNIVERSITAIRE ROUTE DE CASABLANCA, CP 26000 SETTAT (MA)**
- **UNIVERSITE HASSAN II, 19, Rue Tarik Bnou Ziad, Mers Sultan, BP 9167 CASABLANCA (MA)**
- **Université Mohammed VI Polytechnique, Lot 660 - Hay Moulay Rachid, Benguerir , 43150 (MA)**

(72) Inventeur(s) :
Hannache Hassan ; Manoun Bouchaib ; Gmouh Said ; Tamraoui Youssef ; Alami Hamedane Jones ; Oumam Mina

(74) Mandataire :
Alami Hamedane Jones

(54) Titre : **Procédé pour la production du phosphore**

(57) Abrégé : L'invention a pour objet le développement d'un nouveau procédé de production du phosphore P₄ à partir de l'acide phosphorique brute ou purifié. Dans ce procédé on mélange l'acide phosphorique et une source hydrophile de carbone et d'hydrogène (biomasse, kérogène, boue des stations d'épuration « STEP », polymère organique), le mélange est traité à une température de 80 à 150 °C pour assurer le greffage des phosphates sur le squelette carboné. La production du phosphore P₄ est réalisée par traitement thermique du précurseur à une température à laquelle le phosphore est produit. La gamme de température est de 550°C à 950°C. Ce procédé peut être mis en œuvre à des températures inférieures à celles de la production classique du phosphore sans avoir lieu à la production de sous-produits solides normalement formés dans la production classique du phosphore. Comme application on peut produire de l'acide phosphorique pur à usage alimentaire ou médicale.

Exposé de l'invention :

L'invention a pour objet le développement d'un nouveau procédé de production du phosphore P₄ à partir de l'acide phosphorique brute ou purifié. Dans ce procédé on mélange l'acide phosphorique et une source hydrophile de carbone et d'hydrogène (biomasse, kérogène, boue des stations d'épuration « STEP », polymère organique), le mélange est traité à une température de 80 à 150 °C pour assurer le greffage des phosphates sur le squelette carboné. La production du phosphore P₄ est réalisée par traitement thermique du précurseur à une température à laquelle le phosphore est produit. La gamme de température est de 550°C à 950°C. Ce procédé peut être mis en œuvre à des températures inférieures à celles de la production classique du phosphore sans avoir lieu à la production de sous-produits solides normalement formés dans la production classique du phosphore. Comme application on peut produire de l'acide phosphorique pur à usage alimentaire ou médicale.

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte au domaine de production de phosphore élémentaire. Elle concerne en particulier un procédé de synthèse du phosphore rouge et /ou Blanc par réduction de l'acide phosphorique.

Etat de l'art antérieur

Le phosphore élémentaire se présente principalement sous trois formes : le phosphore noir, rouge et blanc.

Le phosphore élémentaire se trouve principalement sous la forme du phosphore rouge car le phosphore blanc se transforme sous l'action de la lumière et de la chaleur en phosphore rouge.

Le pentoxyde de phosphore (P_2O_5) est également intéressant, c'est l'unité qui est largement utilisé par les agronomes et les laboratoires d'analyse pour exprimer le résultat de la mesure de phosphore dans le sol, Il se forme lorsque le phosphore brûle à l'air et il réagit très violemment avec l'eau pour donner l'acide phosphorique.

Dans le domaine industriel, les organophosphorés suscitent un intérêt et rentrent dans la formulation de produits courants entre autres, produits d'entretien, pharmaceutiques et de fertilisation.

Les applications du phosphore sont nombreuses. Sous formes de sels d'acide on les trouve comme composants de formulation des lessives et de produits pour les traitements des eaux de chaudière afin d'éviter les problèmes d'entartrage.

Plusieurs travaux ont décrit des procédés pour produire le phosphore :

Il est obtenu par traitement hydrothermal de la biomasse [1], Dans ce cadre des charges à base de biomasse sont traitées dans des conditions de traitement hydrothermique pour produire un produit liquide hydrocarboné et une partie solide. La partie solide peut contenir une partie du phosphore provenant de la charge de biomasse. La quantité du phosphore dans le solide peut augmenter pour certaines charges de biomasse en ajoutant un métal multivalent à l'alimentation. Le procédé de traitement hydrothermique de la biomasse, consiste à introduire une charge de biomasse ayant un rapport eau / biomasse d'au moins 1 : 1 dans une zone de réaction pour produire un produit à plusieurs phases, comprenant une partie

de solides contenant environ 80% de la teneur en phosphore de la charge de biomasse. La quantité de phosphore produite reste très faible pour ce procédé.

Un procédé de récupération de phosphore de boues organiques [2] consiste à produire des cendres incinérées à partir de boues organiques. La récupération du phosphore est réalisée en mettant en contact le phosphore vaporisé avec de l'eau pour condenser le phosphore. Le phosphore vaporisé est oxydé en pentoxyde de phosphore et le phosphore est récupéré sous forme d'acide phosphorique en mettant en contact le pentoxyde de phosphore avec l'eau. Ce procédé est coûteux puisqu'il demande une incinération de la boue contenant beaucoup d'eau et le rendement en phosphore est relativement faible.

La production de phosphore par réaction d'un mélange comprenant du phosphate de calcium, du sable de quartz et du coke. La réaction est effectuée entre 1300 ° C et 1700 ° C par chauffage électrique dans un lit autogène de coke fluidisé [3]. Le coke est utilisé dans des particules ayant une taille de 0,1 à 5 mm, et chacun des composants de phosphate de calcium, de sable de quartz et de coke formant le mélange est utilisé dans des particules ayant une taille de 0,01 à 5 mm. Le four de réduction utilisé dans la mise en œuvre de ce procédé est constitué d'une cuve de four au carbone munie d'au moins une électrode mobile en saillie par le dessus, d'un calorifuge réfractaire encapsulant la cuve, d'au moins une entrée de matière première, sortie d'évacuation du gaz de four contenant du phosphore et du monoxyde de carbone. Ce procédé est très énergivore.

La production du phosphore P₄ par chauffage d'un mélange d'acide phosphorique et d'un réducteur particulier à base de carbone (pyrolytique) de surface spécifique supérieure à 50 m²/g, avec un rayonnement micro-ondes dans une atmosphère non oxydante a été réalisé en 2001 [4]. Ce procédé nécessite l'utilisation d'un réducteur micronisé à haute valeur ajoutée. Cependant le coût du réducteur pyrolytique et le type de chauffage restent élevés.

Exposé de l'invention :

L'invention a pour objet le développement d'un nouveau procédé de production du phosphore P₄ à partir de l'acide phosphorique brute ou purifié. Dans ce procédé on mélange l'acide phosphorique et une source hydrophile de carbone et d'hydrogène

(biomasse, kérogène, boue des stations d'épuration « STEP », polymère organique), le mélange est traité à une température de 80 à 150 °C pour assurer le greffage des phosphates sur le squelette carboné. La production du phosphore P4 est réalisée par traitement thermique du précurseur à une température à laquelle le phosphore est produit. La gamme de température est de 550°C à 950°C. Ce procédé peut être mis en œuvre à des températures inférieures à celles de la production classique du phosphore sans avoir lieu à la production de sous-produits solides normalement formés dans la production classique du phosphore. Comme application on peut produire de l'acide phosphorique pur à usage alimentaire ou médicale.

Description des figures :

- Figure 1 : Illustration du greffage des ions phosphates sur le squelette carboné via la formation des ponts POC après imprégnation du support hydrophile par la solution d'acide phosphorique.
- Figure 2 : Schéma du pyrolyseur.
- Figure 3 : Analyse par fluorescence X.
- Figure 4 : Spectre Raman du phosphore blanc P4 .
- Figure 5 : Illustration de l'analyse des thermogrammes montrant la dépendance du taux de résidu de la quantité d'acide phosphorique imprégnée dans la biomasse.
- Figure 6 : Décroissance du taux de résidu en fonction de la température.
- Figure 7 : Taux de transformation du phosphore à l'état gazeux.
- Figure 8 : Evolution du produit du pourcentage de phosphore par le taux du résidu.

Description de l'invention :

La présente invention a pour objectif de mettre en œuvre un nouveau procédé de production du phosphore à partir de l'acide phosphorique. Pour ce faire, l'invention vise la mise au point d'un procédé efficace pour obtenir le phosphore élémentaire par réduction de l'ion phosphate en présence de source hydrophile de carbone et d'hydrogène à des températures n'excédant pas 650 °C.

La production du phosphore P4 s'établit en trois étapes :

1. Préparation du mélange : L'acide phosphorique est mélangé avec une source hydrophile de carbone et d'hydrogène, de préférence cellulosique (biomasse, kérogène, boue des STEP, etc. ...).

2. Traitement du mélange : le mélange est traité, à une température allant de 80 à 150 °C, pour assurer le greffage des phosphates sur le squelette carboné.

3. Pyrolyse du précurseur : le précurseur est traité thermiquement, dans un four à chauffage conventionnel fixe, rotatif ou à lit fluidisé, en milieu inerte à une température comprise entre 550 et 950°C.

Exemple :

L'exemple suivant est présenté pour décrire le procédé de fabrication du phosphore P4. Cependant, l'exemple ne doit pas être interprété comme limitant le procédé de fabrication développé.

Préparation du précurseur : Différentes sources de carbone, notamment de biomasse végétale (Grignons d'olives, marc de café, écorce de grenade, sciure de bois, etc.) ont été testées pour différents rapports massiques du mélange Acide phosphorique/Source hydrophile de carbone et d'hydrogène. Le mélange a été traité thermiquement pour assurer le greffage des phosphates sur le squelette carboné. En effet, sous l'effet de la température, l'eau s'évapore et permet ainsi la formation de composés organo-phosphatés. Le greffage des ions phosphates sur le squelette carboné est assuré par la formation des ponts POC après imprégnation du support hydrophile par la solution d'acide phosphorique (Figure 1 ci dessous).

Pyrolyse du précurseur :

Cette étape consiste en un traitement thermique du précurseur, dans un four à chauffage conventionnel fixe, rotatif ou à lit fluidisé, dans un pyrolyseur tubulaire (Fig. 2).

Le phosphore gazeux formé est transporté vers la zone froide et se condense sur les parois du réacteur. Le phosphore non condensé est barboté dans du méthanol (ou éthanol) et se solubilise dans ce dernier. Seul le gaz carbonique est évacué vers un extracteur et peut être récupéré et stocké pour une éventuelle utilisation.

A la fin de la réaction, le phosphore solide produit, peut être récupéré sous forme solide (en prenant les précautions nécessaires) ou solubilisé dans un solvant organique, de préférence une huile ou un alcool.

Les solutions organiques contenant le phosphore peuvent servir comme matière première pour la synthèse des composés phosphorés. Le phosphore blanc ou rouge a divers applications dans la synthèse des matériaux à base de phosphore. Une autre application réside dans la production de l'acide phosphorique de haute pureté.

Le procédé se distingue par une valorisation presque totale de la matière première utilisée et génère une quantité limitée de sous-produits.

L'analyse par fluorescence (Fig. 3) a montré clairement que le matériau contient plus de 97% de phosphore. Pour déterminer la nature du phosphore obtenu, une étude par spectroscopie Raman a été effectuée.

Le spectre Raman du matériau (Fig. 4) montre 3 modes fines qui correspondent exactement au phosphore blanc P4. En effet, une comparaison a été faite avec le spectre Raman du P4 réalisé dans les années 30 [5, 6]. Le mode le plus intense, polarisé, correspond au mode de respiration « breathing » du tétraèdre P4.

L'analyse thermogravimétrique des différents échantillons en milieu inerte, montre que tous les échantillons présentent une même allure des thermogrammes, quel que soient les précurseurs utilisés (figure 5). Néanmoins, les taux de résidus dépendent énormément des quantités d'acides phosphoriques introduites lors de la préparation des précurseurs (figure 6).

En comparant les thermogrammes (figure 5) aux observations relevées lors de la pyrolyse du précurseur, on peut noter que vers la température 550°C, il y a apparition d'un brouillard de vapeurs ; un gaz qui commence à se former dans le tube à la sortie du four (au niveau du condenseur). Le débit de ces vapeurs augmente avec l'augmentation de la température de pyrolyse ainsi qu'avec la vitesse de chauffe du four. Le gaz se refroidit et se condense dans un échangeur tubulaire, placé juste à la sortie du pyrolyseur. Un système de piégeage, permet de récupérer le produit de la réaction P4 sous sa forme solide, déposé sur les parois des tubes.

L'analyse des thermogrammes (figure 6) montre que le taux de résidu dépend de la quantité d'acide phosphorique imprégnée dans la biomasse. Vers 750°C, la quantité de P4 générée avec un rapport 3 est plus importante que celle générée avec le

rapport 2. La figure 6 montre que le taux de résidu décroît avec l'augmentation de la température. Il atteint une valeur de 8% à 950°C.

Sachant que la quantité du calcium du précurseur reste constante durant le traitement thermique, le suivi de l'évolution du rapport du pourcentage du phosphore sur le pourcentage de calcium donnera une idée précise sur la quantité de phosphore transformé. La figure 7 montre que le rapport des pourcentages de compositions passe de 22 (T=600°C) à 2,4 (950°C), ce qui montre que pratiquement la totalité du phosphore passe à l'état gazeux.

L'évolution du produit du pourcentage de phosphore par le taux de résidu, P*TR (Fig. 8) confirme les constatations précédentes et montre bien que la quantité du phosphore résiduel à 950°C est très faible.

Application industrielle

La réaction peut être effectuée à une température beaucoup plus basse que celle par la méthode classique, ainsi produisant une grande économie d'énergie. Comme application on peut envisager la production de l'acide phosphorique pure à usage alimentaire ou médicale.

Références bibliographiques

- 1-phosphorus recovery from hydrothermal treatment of biomass ; US008624070B2
- 2- Procédé de récupération du phosphore des boues organiques ; US006022514A.
- 3- Processes and equipment for production of elemental phosphorus and thermal phosphoric acid; US004919906
- 4- Method of preparing phosphorus: US006207024B1
- 5- S. bhagantam, ind jour phys, 5 73 (1930)
- 6- C. s. venkateswaran, proc ind acad sci, 2 260 (1935).

Revendications

1. Procédé de transformation de l'acide phosphorique brut ou purifié en phosphore P₄, caractérisé en ce que le procédé se fait en quatre étapes décrites ci-après :
 - Étape 1 : réalisation d'un mélange d'acide phosphorique et d'une source hydrophile de carbone et d'hydrogène
 - Étape 2 : préparation du précurseur par traitement thermique du mélange obtenu en étape 1 dans une gamme de température allant de 80 à 150 °C.
 - Étape 3 : traitement thermiquement du précurseur dans une atmosphère inerte ou partiellement inerte dans la gamme de température allant de 550°C à 950°C.
 - Étape 4 : récupération du Phosphore.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la source de carbone est choisie parmi la biomasse végétale, les ressources fossiles telles que les schistes bitumineux, le fuel, les hydrocarbures lourds ou toute matière organique résiduelle comme le charbon actif usé, les résines échangeuses d'ions et les boues des STEP.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le précurseur est un produit obtenu par traitement thermique du mélange de la source de carbone et d'hydrogène avec l'acide phosphorique brut ou purifié dans une gamme de température allant de 80°C à 150°C.
4. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que le précurseur est traité thermiquement dans une atmosphère inerte ou partiellement inerte dans une gamme de température comprise entre 550°C et 950°C.
5. Procédé selon les revendications 1, 2, 3 et 4, caractérisé en ce que le traitement thermique du précurseur produit du phosphore à l'état gazeux à partir de 550°C.
6. Procédé selon les revendications 1, 2, 3, 4 et 5, caractérisé en ce que le gaz formé est récupéré par condensation sous forme de phosphore blanc P₄.
7. Procédé selon les revendications 1, 2, 3, 4 et 5, caractérisé en ce que le gaz formé est récupéré par condensation sous forme de phosphore rouge.
8. Procédé selon les revendications 1, 2, 3, 4 et 5, caractérisé en ce que le gaz formé est solubilisé soit dans un solvant ou une huile organique ou dissout dans une huile minérale.

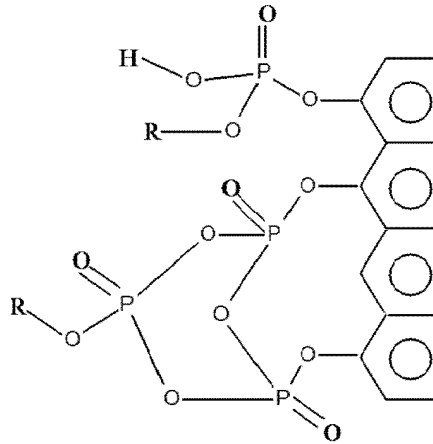


Figure 1 : Illustration du greffage des ions phosphates sur le squelette carboné via la formation des ponts POC après imprégnation du support hydrophile par la solution d'acide phosphorique.

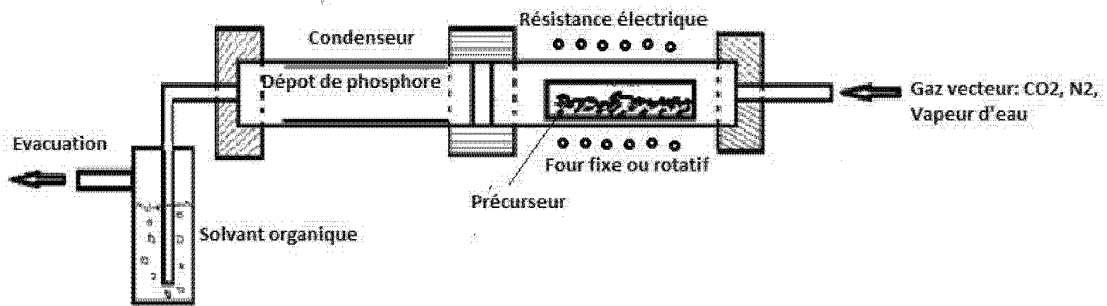


Figure 2 : Schéma du prototype de production du phosphore

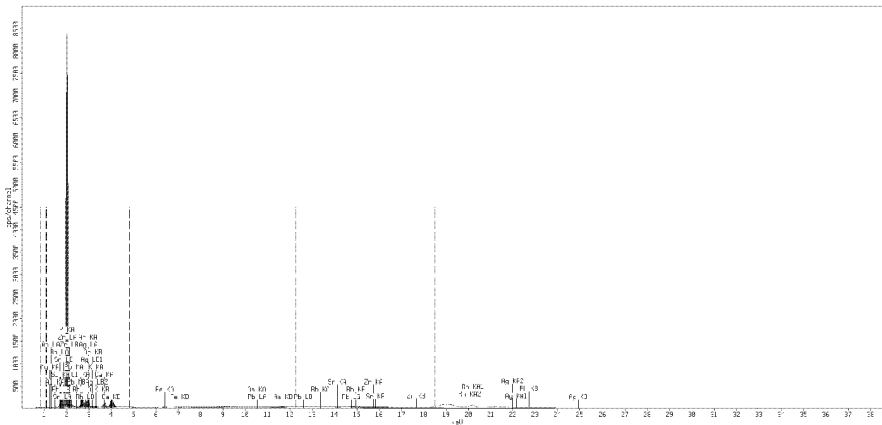


Figure 3 : Spectre d'analyse par fluorescence X

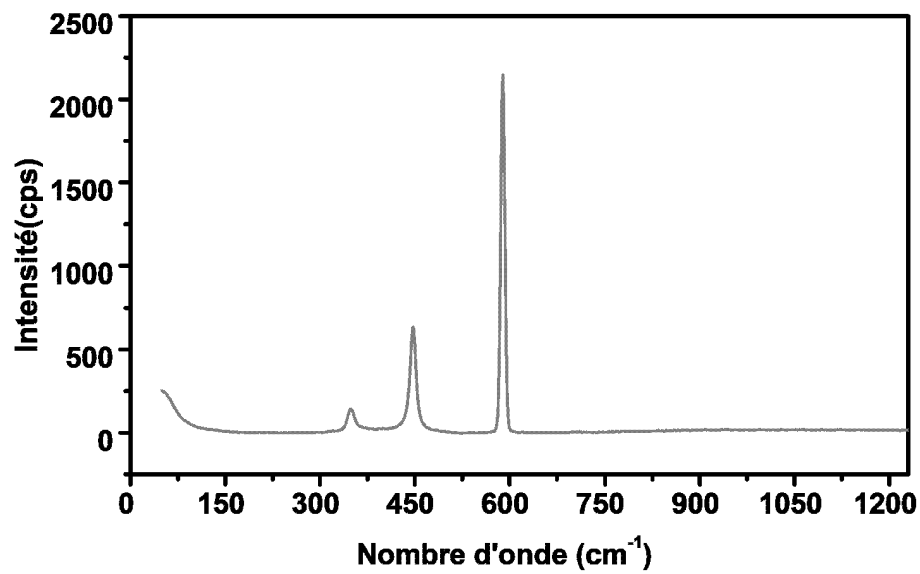


Figure 4 : Spectre RAMAN

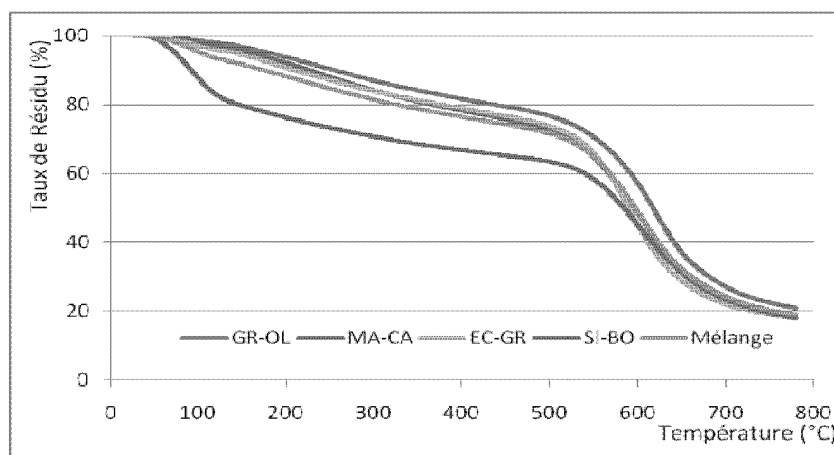


Figure 5a : Analyse thermogravimétrique de différents précurseurs (Biomasse-Acide phosphorique)

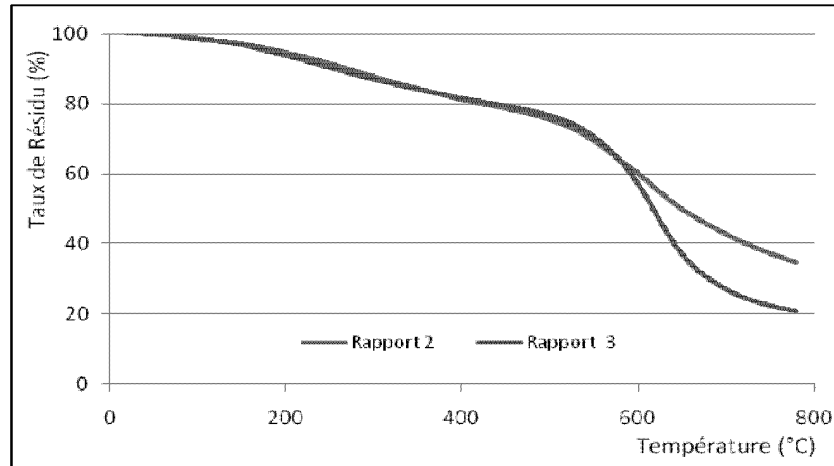


Figure 5b : Analyse thermogravimétrique des précurseurs grignons d'olive-acide phosphorique (rapport R = 2 et 3)

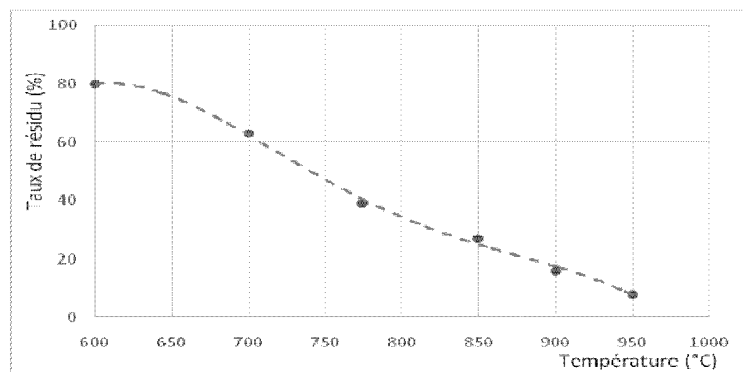


Figure 6 : Evolution du taux de résidu du précurseur (GO-AP/R=3) en fonction de la température de traitement

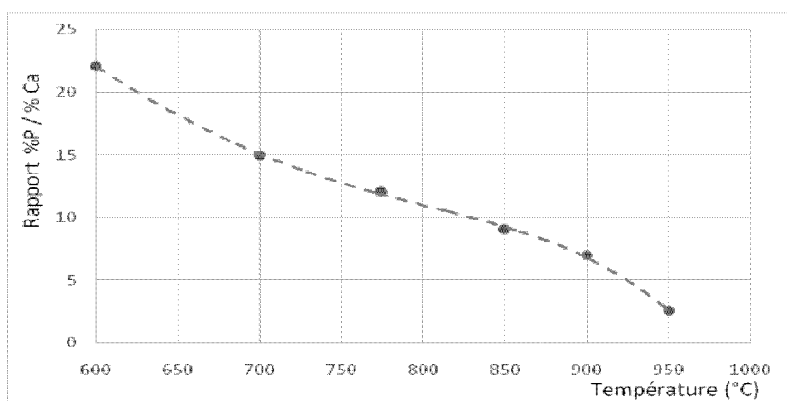


Figure 7 : Evolution du rapport pourcentage de phosphore / pourcentage de calcium des résidus du précurseur (GO-AP/R=3) en fonction de la température de traitement.

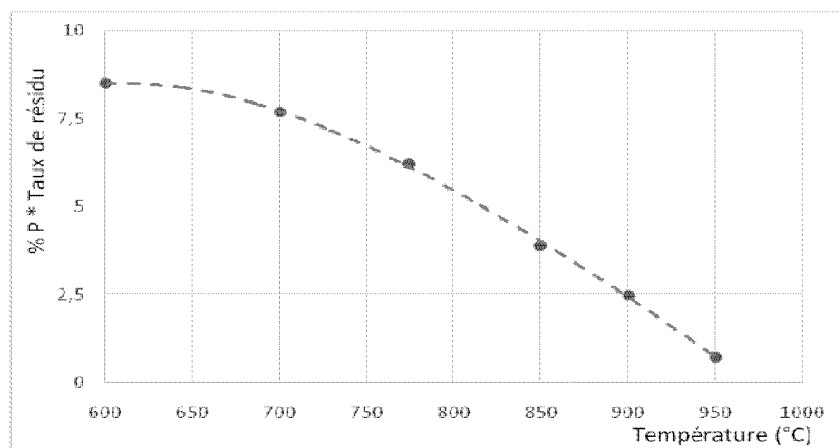



Figure 8 : Evolution du produit pourcentage de phosphore * taux de résidu du précurseur (GO-AP/R=3) en fonction de la température de traitement

**RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR
LA BREVETABILITE**

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 44177	Date de dépôt : 06/12/2018 ;
Déposant : Université Hassan 1er de Settat; UNIVERSITE HASSAN II and Université Mohammed VI Polytechnique	
Intitulé de l'invention : Procédé pour la production du phosphore	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C 01B 25/00	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 22/10/2020
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-5
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-5 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : WO2010029570 A1

D2 : US6207024 B1

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-5. Par conséquent, l'objet des revendications 1-5 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée est complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de préparation de phosphore par chauffage d'acide phosphorique et de carbone, dans lequel la masse réactionnelle comprenant de l'acide phosphorique et du carbone est chauffée et le produit est passé à travers une zone de carbone préchauffée avant de traverser la sortie. La température de réaction selon D1 est de 850 °C.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le procédé selon la présente demande utilise une source de carbone et d'hydrogène hydrophile et que le mélange de départ a subi un traitement thermique dans une plage de température allant de 80°C à 150°C.

Les documents D1 et D2 divulguent séparément que le procédé de préparation du phosphore utilise une source de carbone sans mentionner que cette source contienne de l'hydrogène ou encore qu'elle soit hydrophile. En plus, la présente demande ne fournit pas l'effet technique issu de l'utilisation d'une source qui contient en plus du carbone de l'hydrogène et aussi le fait qu'elle soit hydrophile.

L'effet technique du traitement thermique de 80°C à 150°C avant la pyrolyse est d'assurer le greffage des phosphates sur le squelette carboné.

Le problème à résoudre par la présente de demande peut être considéré comme la fourniture d'un procédé amélioré pour la préparation du phosphore.

Le document D1 divulgue que la masse réactionnelle comprenant de l'acide phosphorique et du carbone est ajoutée progressivement à une source de carbone préchauffée à la température de réaction. Mais ce document D1 est silencieux quant à l'étape d'un traitement thermique dans une plage de température allant de 80°C à 150°C avant la pyrolyse. Et l'homme de métier ne trouve aucune incitation de l'état de l'art cité lui permettant d'ajouter une étape de traitement thermique allant de 80°C à 150°C avant la pyrolyse sans faire preuve d'esprit inventif.

Ainsi, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée est complétée par la loi 23-13.

L'objet des revendications dépendantes 2-5 implique lui aussi une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée est complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.