

## (12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 51851 A1** (51) Cl. internationale : **C01C 1/24; C01F 11/18**
- (43) Date de publication : **31.05.2022**

- 
- (21) N° Dépôt : **51851**
- (22) Date de Dépôt : **23.11.2020**
- (71) Demandeur(s) :
- **MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), RABAT DESIGN CENTER, RUE MOHAMED EL JAZOULI, MADINAT AL IRFANE RABAT 10100 (MA)**
  - **L'UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE (UM6P), Lot 660, Hay Moulay Rachid, Benguerir (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **BOUHFID RACHID ; TAMRAOUI YOUSSEF ; EL ACHABY MOUNIR ; Abou El Kacem QAISS ; ALAMI HAMDANE YOUNES ; RAJI MARYA**
- (74) Mandataire : **SABA & CO., TMP**

- 
- (54) Titre : **Procédé d'obtention de sulfate d'ammonium et d'oxalate de calcium à partir de phosphogypse**
- (57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de transformation du phosphogypse, un rejet de l'industrie du phosphate, en produits à hautes valeurs ajoutées à savoir le sulfate d'ammonium et l'oxalate de calcium.

**Abrégé**

La présente invention concerne un procédé de transformation du phosphogypse, un rejet de l'industrie du phosphate, en produits à hautes valeurs ajoutées à savoir le sulfate d'ammonium et l'oxalate de calcium.

## **Procédé d'obtention de sulfate d'ammonium et d'oxalate de calcium à partir de phosphogypse**

### **Domaine De L'invention**

5 La présente invention concerne un nouveau procédé de transformation du phosphogypse, sous-produit de l'industrie de production de l'acide phosphorique, en produits d'usage industriel. Ce procédé comprend deux étapes : i) une étape de saponification de l'acide oxalique par une solution alcaline de l'ammoniaque liquide pour former l'agent lixiviant et ii) une étape de réaction d'échange entre le produit de  
10 la première étape et le phosphogypse pour obtenir le sulfate d'ammonium et l'oxalate de calcium.

### **État De L'art**

La production de l'acide phosphorique ne cesse d'augmenter, générant ainsi une grande quantité d'un sous-produit appelé phosphogypse ou sulfate de calcium  
15 hydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ce dernier est essentiellement obtenu par la réaction d'attaque de la roche d'apatite par l'acide sulfurique à une température de 80 °C (Réaction par voie humide).. Après la réaction, Le phosphogypse est récupéré directement du réacteur d'attaque ou récupéré durant les étapes de purification de  
20 l'acide phosphorique via le processus de décantation. Il est à noter que la production d'une tonne d'acide phosphorique génère une quantité de 5 tonnes du sous-produit de phosphogypse. Le phosphogypse, bien qu'il ait une structure analogue au gypse naturel ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), il contient aussi des impuretés, provenant du minerai de phosphate naturel telles que les oxydes de fer, de magnésium et d'aluminium, des sulfures, de la matière organique, du quartz, et de l'apatite non décomposée. La

gestion de cette énorme quantité du sous-produit inutile pose un problème à l'industrie du phosphate et il a un impact direct sur l'environnement. L'utilisation de ce sous-produit comme une matière première pour la production des produits à base de calcium et de soufre permettrait de réaliser des économies importantes, et en même temps, de résoudre des problèmes liés à l'environnement.

Dans ce cadre, l'invention WO2006031139 a rapporté un procédé de préparation de nitrate de calcium à partir du phosphogypse. Ledit procédé comprend plusieurs étapes : i) une réaction entre le phosphogypse et l'ammoniac qui a permis de produire un produit solide à base de l'hydroxyde de calcium impur et un produit de phosphogypse non réagit, ainsi qu'une solution contenant principalement du sulfate d'ammonium. Cette première réaction a été suivie par ii) une réaction de transformation d'hydroxyde de calcium en nitrate de calcium. Ce dernier est ensuite séparé par centrifugation, lavé par l'acide nitrique et /ou l'eau distillée, dissous dans l'eau et neutralisés par l'ammoniac. Ce procédé a permis d'obtenir un produit de nitrate de calcium solide contenant des impuretés provenant du processus de neutralisation qui y engendrent la formation de nombreux composés insolubles tels que le fluorure de calcium, l'apatite... etc.

Il est également rapporté dans l'invention FR3054542 que l'on peut obtenir le sulfate de sodium par lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution basique de sorte à obtenir une solution de sulfate de sodium contenant les dits complexes et un filtrat. L'élimination de ces impuretés pour obtenir une solution riche en sulfate de sodium se fait par nano-filtration. Une étape d'évaporation du perméat réalisée à température comprise entre 200 °C et 250 °C afin d'obtenir le sulfate de sodium anhydre. Ce processus permet de produire du sulfate de sodium, mais généralement il consomme une énorme quantité de l'énergie pour l'évaporation du filtrat.

Le sulfate d'ammonium est un produit ionique de formule chimique  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Il s'agit d'un sel d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  et d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Il existe dans la nature, sous le nom minéralogique de mascagnite et qui possède de très nombreuses applications. Le sulfate d'ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , est un sel non  
5 organique qui constitue une source importante d'azote (N) et de soufre (S) pour la nutrition des plantes et des récoltes. Il peut être appliqué directement comme engrais ou mélangé avec des engrais NPK et des engrais composés. Il a une excellent fluidité et stabilité chimique, ce qui facilite son utilisation dans les formules fertilisantes. C'est un excellent fertilisant de « démarrage » ou de « fond » au  
10 moment des semis. Il contient 21 % d'azote sous forme d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  et 24 % de soufre sous forme de sulfate  $(\text{SO}_4)^{2-}$ . C'est un élément engrais adapté pour tout type de sols et de cultures. Le sulfate d'ammonium  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  est aussi est un produit très demandé dans le secteur industriel. Il s'utilise dans les formulations des adhésifs, des plastiques, des résines, des teintures, des produits pharmaceutiques et  
15 des produits de finition detextiles, et de papier et des métaux. Il s'utilise aussi dans les formulations des produits de l'élevage. Il s'utilise également dans la production de cosmétiques et de peintures.

Les oxalates de calcium, de formule  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  avec  $n=1, 2, 3$ , sont des poudres blanches insolubles dans l'eau et qui se transforment en oxyde lorsqu'ils  
20 sont traités thermiquement à des températures spécifiques. Ces produits sont couramment utilisés dans les céramiques techniques à usage industriel pour améliorer à la fois la qualité optique et les propriétés thermomécaniques. Ils peuvent être des produits intermédiaires dans la production d'acide oxalique et ils servent la glaçure ou l'embellir des surfaces des céramiques en formant une couche vitreuse,  
25 lisse et brillante. Ces deux dernières applications représentent presque 87,46% de la

consommation totale d'oxalate de calcium dans le marché mondial. La consommation de ce produit passe de 246,75 MT en 2012 à 296,15 MT en 2016. En 2018, le marché mondial de la consommation d'oxalate de calcium s'élève à 456 millions USD, les chinois sont les principaux fabricants et les consommateurs à  
5 environ 53,82% de la consommation mondiale d'oxalate de calcium. Selon une nouvelle étude du marché mondial de l'oxalate de calcium faite par Bill Cook en 2019 ; la consommation d'oxalate de calcium établira une tendance à la croissance soutenue au cours des prochaines années (2023) estimées à 409,81 tonnes.

Dans la présente invention, nos travaux de recherche nous ont permis de  
10 développer un nouveau procédé de transformation du phosphogypse en produits de hautes valeurs ajoutées. Ils consistent à établir une réaction de saponification entre l'acide oxalique et une solution alcaline pour produire un agent lixiviant qui va être ensuite mélangé avec du phosphogypse pour établir une réaction d'échange ionique, en obtenant ainsi du sulfate d'ammonium et de l'oxalate de calcium. Ce procédé  
15 présente l'avantage d'être simple en termes de technologie et susceptible d'être installé à l'échelle industrielle.

#### **Description des figures :**

**Figure 1.** *L'affinement structural de diffractogramme de diffraction des rayons X de phosphogypse brute pour évaluer le pourcentage du phosphogypse dihydraté (de 96.56%) et du phosphogypse mi-hydraté (3.44%).*  
20

**Figure 2.** *L'affinement structural de diffractogramme de diffraction des rayons X de produit d'oxalate de calcium développé*

**Figure 3.** *L'analyse XRD d'Oxalate de calcium Commercial Vs. Oxalate de calcium développé*

25 **Figure 4.** *L'analyse XRD du sulfate d'ammonium développé*

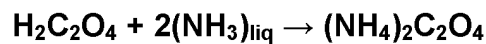
**Figure 5.** Courbes de TGA, DTG et DSC de la poudre du phosphogypse brute (a) et d'oxalate de calcium développé (b)

### Description de l'invention

5 L'objectif de cette invention est le développement d'un procédé de production du sulfate d'ammonium et d'oxalate de calcium à partir du phosphogypse. Le procédé de l'invention comprend deux étapes dans une colonne à flux continu :

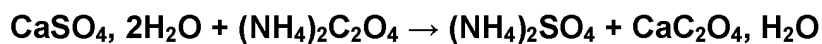
- **Etape 1 :**

La réaction de saponification entre l'acide oxalique et l'ammoniaque a lieu pour  
10 former l'agent lixiviant selon le mécanisme réactionnel suivant:



- **Etape 2 :**

Une réaction de lixiviation du phosphogypse avec l'agent lixiviant (produit de la première étape :  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) a été faite à une température de 90 °C pour  
15 environ deux heures pour l'obtention du sulfate d'ammonium et d'oxalate de calcium selon le mécanisme réactionnel suivant :



- La préparation de l'agent lixiviant de l'étape 1 peut se faire en mélangeant l'acide oxalique avec d'ammoniaque liquide toute on contrôlant le pH qui doit  
20 être autour de 4 pour assure la formation de oxalate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  est assuré la réaction total des réactifs.
- Le phosphogypse issu du procédé de fabrication d'acide phosphorique a subi qu'un seul traitement ce qu'est un séchage à 65°C.
- La préparation du sulfate d'ammonium et d'oxalate de calcium peut se faire en  
25 utilisant l'acide oxalique à un nombre d'équivalents entre 1et 2 suivie par ajout

de l'ammoniaque (comme décrit dans l'étape une) par 20 gramme du phosphogypse séché.

- Ce procédé permet d'obtenir un produit de sulfate d'ammonium en phase liquide et d'oxalate de calcium en phase solide, ces produits ont une grande pureté (de 5 l'ordre de 99%)
- Ce procédé permet en outre la gestion d'une grande quantité d'un sous-produit de l'industrie des phosphates.
- Le procédé de l'invention est simple en termes de technologie et susceptible d'être mise en œuvre.
- 10 • Le procédé de l'invention permet la production économique des produits de valeur, tel que le sulfate d'ammonium et l'oxalate de calcium.
- Les produits à base sulfate d'ammonium ont une large gamme d'applications et haute valeur ajoutée.
- Les produits à base d'oxalate de calcium ont une large gamme d'applications et 15 haute valeur ajoutée.

### Exemple de réalisation de l'invention

#### Exemple 1. Transformation du phosphogypse en sulfate d'ammonium et oxalate de calcium en utilisant 1.4 équivalent d'ammoniaque et d'acide oxalique

20 Dans un Bécher 1.4 équivalent d'acide oxalique nécessaire pour la neutralisation de 50 grammes du phosphogypse (96.56%  $\text{CaSO}_4(\text{HO}_2)_2$  et 3.44%  $\text{CaSO}_4(\text{HO}_2)_{0.5}$ ) est solubilisé dans 100 ml d'eau a une température de 90 °C et en suite la réaction de saponification prend lieu par ajout goutte a goutte de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) liquide jusqu'au l'ajustement de pH de la solution a une valeur de 4 pour l'obtention de 25 l'agent lixiviant  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Puis dans un ballon bicoles, 50 grammes du phosphogypse ont été mélangés avec l'agent de lixiviation chauffée à reflux au bain-huile, à 90 °C est sous agitation pendant 2 heures. Par la suite, le mélange résultant



est soumis à un temps de repos de 15 min pour assurer la décantation et la séparation de produit liquide (sulfate d'ammonium) de produit solide (Oxalate de calcium)

Le lavage de produit solide d'oxalate de calcium est répété plusieurs fois en  
5 utilisant l'eau pour éliminer l'excès de produit liquide jusqu'à l'obtention d'un rejet incolore. Le produit final est séché à une température de 80 °C pendant 24 heures de sorte à obtenir une poudre très fine blanche d'oxalate de calcium monohydrate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Le produit liquide du sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$ ) peut être stocké sous sa  
10 forme liquide ou aussi séché à une température de 100 °C pour obtenir une poudre.

**Exemple 2. Transformation du phosphogypse en sulfate d'ammonium et oxalate de calcium en utilisant un équivalent d'ammoniaque et d'acide oxalique.**

Dans un bécher un (1) équivalent d'acide oxalique nécessaire pour la  
15 neutralisation de 50 grammes du phosphogypse est solubilisé dans 100 ml d'eau à une température de 90 °C et en suite la réaction de saponification prend lieu par ajout, goutte à goutte, de l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ) liquide jusqu'au l'ajustement de pH de la solution a une valeur de 4 pour l'obtention de l'agent lixiviant  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Puis dans un ballon bicol une quantité de 50 grammes du phosphogypse a été mélangé  
20 avec l'agent de lixiviation chauffée à reflux au bain-huile, à 90°C est sous agitation pendant deux heures. Par la suite, le mélange résultant est soumis à un temps de repos de 15min pour assurer la décantation et la séparation de produit liquide (sulfate d'ammonium) de produit solide (Oxalate de calcium).

Le lavage de produit solide d'oxalate de calcium est répété plusieurs fois en  
25 utilisant l'eau pour éliminer l'excès de produit liquide jusqu'à l'obtention d'un rejet

incolore. Le produit final et le laisser sécher à une température de 80°C pendant 24 heures de sorte à obtenir une poudre très fine blanche d'oxalate de calcium monohydrate ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Le produit liquide le sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) peut être stocké sous sa  
5 forme liquide ou aussi sécher à une température de 100 °C.

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) du phosphogypse brut, présentés sur la **figure 1**, montrent que le produit utilisé est un mélange de 96.56% du phosphogypse dihydraté et 3.44% du phosphogypse mi- hydraté.

Les résultats d'analyse DRX des produits solides résultants à partir des deux  
10 traitements montres que le premier procédé avec 1.4 équivalent de l'agent lixiviant permet d'obtenir un produit d'oxalate de calcium monohydrate pure (**figure 2**), avec une pureté du produit commercial (99.12%). Les resultats obtenus par la technique XRD ont été également confirmés par des analyses de fluorescence X (**tableau 1**).  
Cependant, le deuxième procédé avec un (1) équivalent de l'agent lixiviant permet  
15 d'obtenir un produit l'oxalate de calcium monohydrate à une pureté de l'ordre de 82.26% avec la présence d'environ 20 % du phosphogypse brute non réagir.

La comparaison entre les pics de DRX du produit d'oxalate de calcium pur développé dans notre laboratoire avec ceux du produit commercial est présenté sur la **figure 3**.

20 Les résultats d'analyse DRX du produit liquide (Sulfate d'ammonium) résultant des deux traitements sont illustrés dans la **figure 4**.

**Tableau 1** : résultats d'analyse élémentaire par fluorescence X d'oxalate de calcium

Elément	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{F}^-$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)

phosphogypse	0.805	1.49	1.49	0.203	0.897	1.5	53.5	19.3
Oxalate de calcium	-	-	-	0.019	0.027	0.54	0.29	99.13

Les résultats de la thermogravimétrie et d'analyse calorimétrique différentielle confirment la transformation totale du phosphogypse en oxalate de calcium. La **figure 5 (a;b)** illustre les courbes de perte de masse (TGA), (DTG) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des deux produits : le phosphogypse et l'oxalate de calcium. L'étude isotherme de l'effet thermique sur le phosphogypse montre que la décomposition thermique du phosphogypse se produit sous forme d'un processus endothermique en deux étapes correspondant à l'évaporation de l'eau selon les réactions données ci-dessous dans le tableau 2. Par contre, l'analyse thermique d'oxalate de calcium monohydraté illustre trois pertes de masse correspondant à chaque décomposition thermique d'oxalate de calcium monohydraté, la première étape a un effet endothermique. Dans le sens croissant de la température, la décomposition thermique de l'oxalate de calcium associé aux déshydratations, formation de carbonate de calcium puis formation d'oxyde de calcium.

15

20 *Tableau 2 : décomposition thermique du phosphogypse et d'oxalate de calcium*

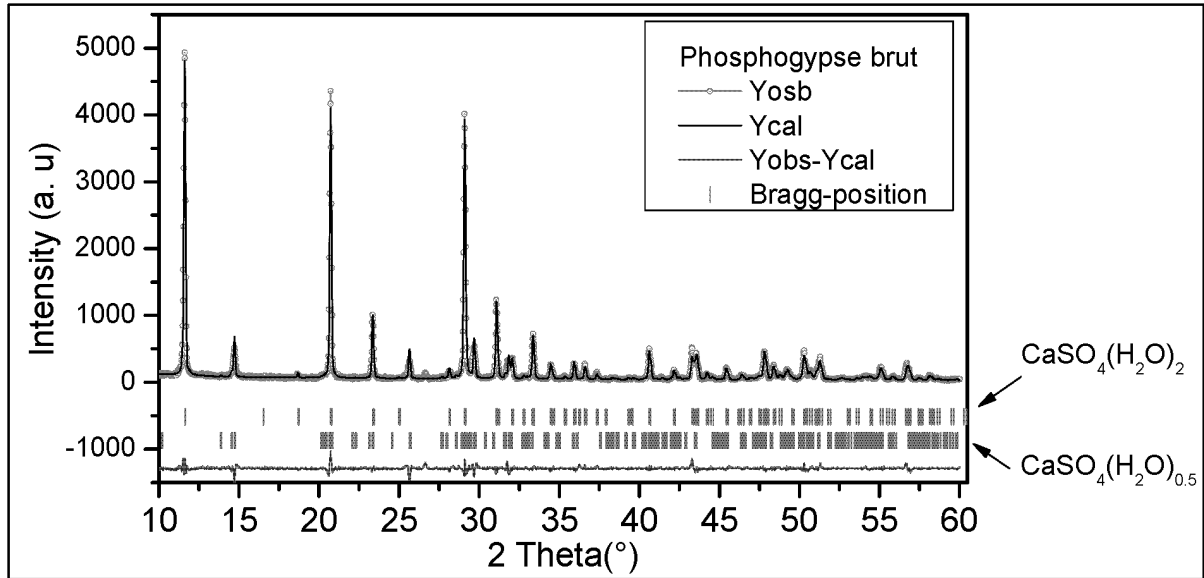
Produit	Perte de masse	décomposition thermique	Température	Résidus

Oxalate de calcium	(1)	$Ca(COO)_2H_2O \rightarrow Ca(COO)_2 + H_2O$	100-200 °C	87.5%
	(2)	$Ca(COO)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO$	410-500 °C	68%
	(3)	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	560-800 °C	<52%
Phosphogypse	(1)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O + \frac{3}{2}H_2O$	75-120 °C	98%
	(2)	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \rightarrow CaSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$	125-175 °C	82%

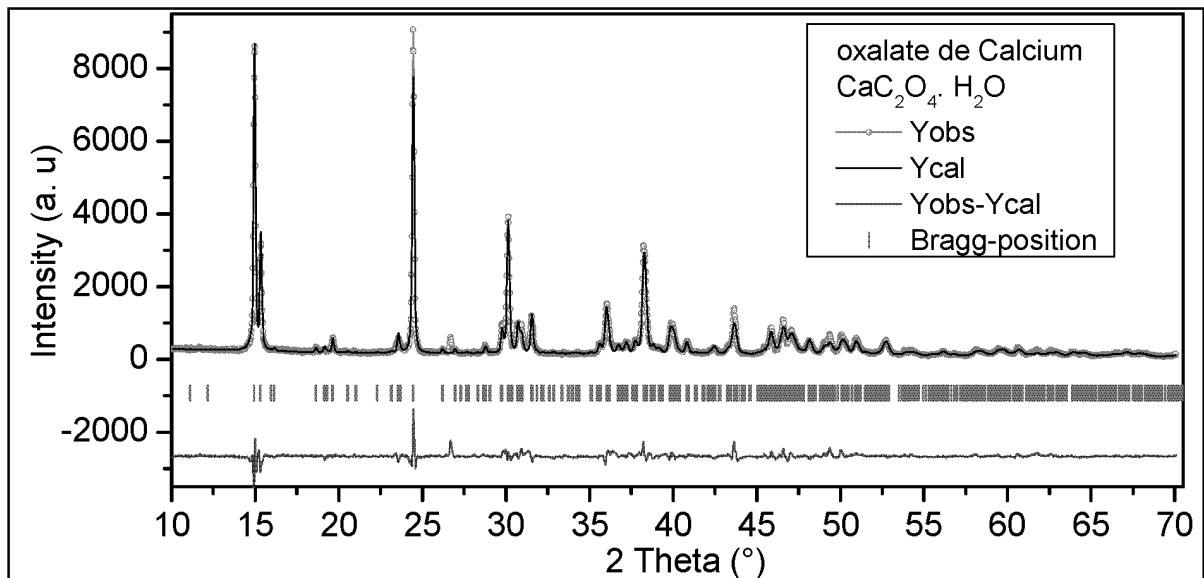
**Revendications.**

1. Procédé de transformation de phosphogypse en sels organiques de calcium et de sulfate, caractérisé en ce que le procédé est réalisé en deux étapes :  
Etape1 : production d'un agent lixiviant par la saponification d'un acide carboxylique par une solution alcaline ;  
Etape 2 : mélange de l'agent lixiviant avec le phosphogypse par une réaction d'échange pour produire des sels organiques de calcium et de sulfate.
2. Le procédé de transformation de phosphogypse selon la revendication 1 caractérisé en ce que le phosphogypse utilisé peut être sous sa forme mi-hydrate, monohydrate et/ou anhydre.
3. Le procédé de transformation du phosphogypse selon la revendication 1 caractérisé en ce que les sels de la famille de calcium sont obtenues sous forme solide.
4. Le procédé de transformation du phosphogypse selon la revendication 1 caractérisé en ce que les sels de la famille de sulfate sont obtenues sous forme liquide.
5. Le procédé de transformation du phosphogypse selon la revendication 1 caractérisé en ce que la réaction de l'étape 1 est réalisée à une valeur pH entre 1 et 6 et de préférence entre 2 et 5.
6. Le procédé de transformation du phosphogypse selon la revendication 1 caractérisé en ce que le nombre d'équivalent d'acide carboxylique est compris entre 0.5 et 5, de préférence entre 1 et 3.

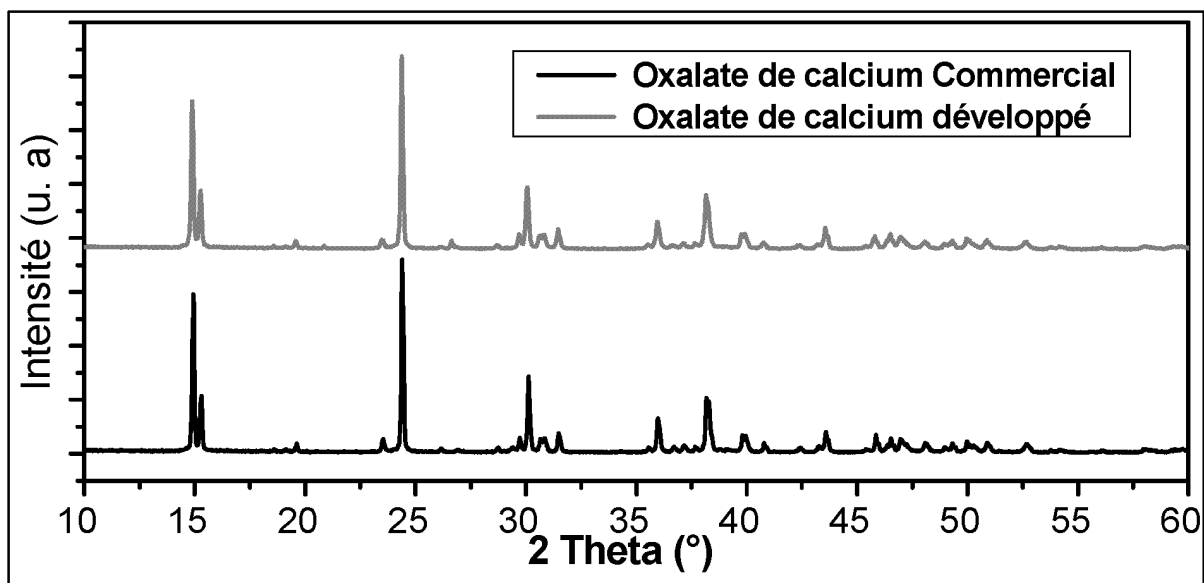
7. Le procédé de transformation du phosphogypse selon la revendication 1 caractérisé en ce que le procédé est réalisée à une température inférieure à 100°C.



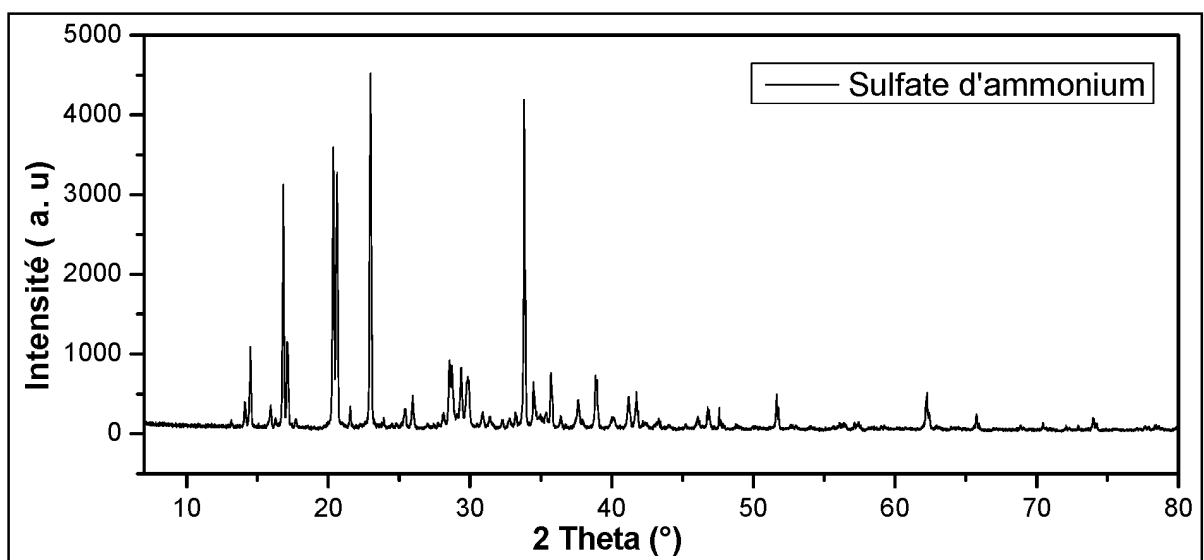
**Figure 1.** L'affinement structural de diffractogramme de diffraction des rayons X de phosphogypse brute pour évaluer le pourcentage du phosphogypse dihydraté (de 96.56%) et du phosphogypse mi-hydraté (3.44%).



**Figure 2.** Affinement structural de diffractogramme de diffraction des rayons X de produit d'oxalate de calcium développé

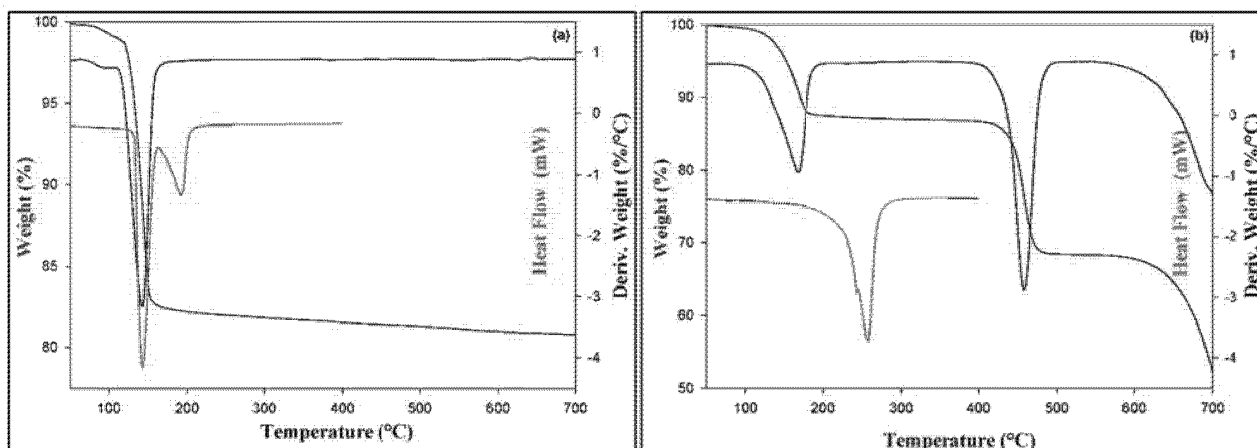


**Figure 3.** Analyse XRD d'Oxalate de calcium Commercial Vs. Oxalate de calcium développé



**Figure 4 :** Analyse XRD du sulfate d'ammonium développé





**Figure 5.** Courbes de TGA, DTG et DSC de la poudre du phosphogypse brute (a) et d'oxalate de calcium développé (b)

**RAPPORT DE RECHERCHE  
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**  
(Conformément aux articles 43 et 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)

<b>Renseignements relatifs à la demande</b>	
N° de la demande : 51851	Date de dépôt : 23/11/2020
Déposant : MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH) & L'UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE (UM6P)	
Intitulé de l'invention : Procédé d'obtention de sulfate d'ammonium et d'oxalate de calcium à partir de phosphogypse	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site <a href="http://worldwide.espacenet.com">http://worldwide.espacenet.com</a> , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
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 <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté <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 : 18/01/2021
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

## Partie 1 : Considérations générales

### Cadre 1 : base du présent rapport

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

- Description  
10 Pages
- Revendications  
7
- Planches de dessin  
3 Pages

## Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01C1/24, C01F11/18

CPC : C01C1/24, C01F11/18

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	FR3054542A1 (B1), OCP SA [MA], 2018-02-02 Description, Revendication 1	1-7
A	CN103232052A, UNIV KUNMING SCIENCE & TECH, 2013-08-07 Description, Revendication 1	1-7

### \*Catégories spéciales de documents cités :

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  
 -« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  
 -« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  
 -« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs  
 -« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

**Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**

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

Nouveauté	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-7 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : FR3054542A1  
D2 : CN103232052A

**1. Nouveauté**

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-7. Par conséquent, l'objet des revendications 1-7 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et 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 fabrication de sulfate de sodium à partir de phosphogypse, comprenant : - une étape (101) de lixiviation du phosphogypse au moyen d'une solution basique de sorte à obtenir une solution (S) de sulfate de sodium contenant des impuretés métalliques, ladite solution basique comprenant un agent chélateur adapté pour former des complexes avec au moins une partie desdites impuretés métalliques, - au moins une première étape (103, 104) de filtration de la solution de sulfate de sodium par une membrane de nanofiltration (NF1, NF2), de sorte à former un concentrat (C1, C2) contenant lesdits complexes et un perméat (P1, P2), - une étape (105) d'évaporation du perméat (P1, P2) de sorte à former du sulfate de sodium anhydre.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 par l'étape de production de l'agent lixiviant par saponification d'un acide carboxylique par une solution alcaline.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé de transformation de phosphogypse en sels organiques de calcium et de sulfate, alternatif à celui de D1.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, étant donné que D2 divulgue un procédé d'utilisation directe du phosphogypse pour préparer du carbonate de calcium, mais ne divulgue pas l'étape de la saponification d'un acide carboxylique par une solution alcaline pour l'élaboration de l'agent lixiviant.

Ainsi, l'homme de métier ne trouve aucune incitation des documents D1 et/ou D2 seuls ou combinés, lui permettant d'aboutir au procédé objet de la présente demande sans l'exercice d'une activité inventive.

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

L'objet des revendications dépendantes 2-7 implique lui également une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et 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.