

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 59110 B1**
- (51) Cl. internationale : **B01J 20/30; B01J 20/3078; B01J 20/3071**
- (43) Date de publication : **31.10.2024**
-
- (21) N° Dépôt : **59110**
- (22) Date de Dépôt : **06.01.2023**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE, Lot 660, Hay Moulay Rachid Benguerir (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **Ali Mohamed Yimer ; Ayalew Assen ; Youssef Belmabkhout**
- (74) Mandataire : **Hicham GOURGUE**
-
- (54) Titre : **Utilisation de déchets solides phosphatés dans la Production de Matériaux hétérofonctionnels poreux**
- (57) Abrégé : L'invention concerne des matériaux poreux méso-structurés, plus particulièrement des matrices poreuses hétéro-fonctionnelles à haute teneur de silice, identifiés en tant que UM6P-1 et UM6P-2, ainsi que leur procédé de fabrication dans lequel le précurseur de silice est issu de déchets solides phosphatés choisis, notamment, parmi les résidus de roche phosphatée (PRT) et le phosphogypse.

ABREGE

L'invention concerne des matériaux poreux méso-structurés, plus
5 particulièrement des matrices poreuses hétéro-fonctionnelles à haute teneur de silice,
identifiés en tant que UM6P-1 et UM6P-2, ainsi que leur procédé de fabrication dans
lequel le précurseur de silice est issu de déchets solides phosphatés choisis,
notamment, parmi les résidus de roche phosphatée (PRT) et le phosphogypse.

10 Fig. 11

Utilisation de déchets solides phosphatés dans la Production de Matériaux hétéro-fonctionnels poreux

5 **Domaine de l'invention**

La présente invention concerne le domaine des matériaux inorganiques poreux, notamment mésoporeux, obtenus à partir de déchets solides phosphatés tels que les résidus de roche phosphatée (PRT) et le phosphogypse (PG). Ces déchets, utilisés comme matière première, sont générés en tant que sous-produits massifs de l'industrie du phosphate.

Plus particulièrement, l'invention décrit le prétraitement des déchets solides phosphatés, la synthèse, la caractérisation et l'étude de l'adsorption de vapeur d'eau des matériaux inorganiques mésoporeux obtenus.

15 **Etat de l'art antérieur**

Le Maroc est un pays qui détient environ 75% des réserves mondiales de phosphate. Les minerais de phosphate comprennent une large gamme d'impuretés. Ainsi, de nombreux sous-produits de déchets qui posent de graves menaces en termes de problèmes de stockage et de préoccupations environnementales, sont générés lors des différentes étapes de la production d'engrais phosphatés. En raison des volumes importants de déchets dangereux générés et du besoin urgent d'une économie circulaire pour préserver les ressources naturelles, la valorisation des déchets solides phosphatés est devenue un sujet de recherche critique.

Dans l'industrie du phosphate, environ 1 tonne de P₂O₅ est générée à partir de 3 tonnes de minerai de phosphate brut (Fig. 11). Cela indique environ 67 % de production de déchets par rapport à 33 % de production de P₂O₅. Un tiers du minerai de phosphate est du phosphate, un tiers est du sable et le tiers restant est du silicate. Les déchets solides phosphatés, en particulier le PRT et le PG, sont générés en tant que

sous-produits massifs au cours des étapes d'extraction, respectivement d'extraction et de transformation chimique ou d'attaque par l'acide lors de la fabrication d'engrais phosphatés. Les déchets sont enfouis en surface ou déversés dans des monticules et des espaces ouverts et retenus dans des barrages, ce qui entraîne des dépenses
5 d'élimination importantes et des problèmes environnementaux.

Certains de ces déchets peuvent être utilisés comme matériaux de construction, comme sources de produits chimiques, pour l'amendement du sol ou mis en décharge. Cependant, plus de 85% de ces déchets ne sont toujours pas utilisés, car les usines de phosphate produisent des millions de tonnes de déchets solides au cours des
10 processus opérationnels.

Par conséquent, il est essentiel de transformer les déchets en produits à haute valeur ajoutée, pour relever les défis environnementaux tout en renforçant leur potentiel économique. Une approche viable qui a été sous-explorée consiste à convertir les déchets PRT et PG en matériaux poreux fonctionnels, en utilisant des méthodes
15 rentables.

Dans ce cas, la méthode la plus prometteuse et la plus rentable consiste à valoriser ces déchets en les transformant en matériaux utiles à base de silice, en matériaux silice-alumine ou en matériaux silice-alumine-phosphate. Par exemple, environ 33 % des composants bruts du minerai de phosphate extrait, c'est-à-dire le silicate, peuvent être
20 convertis en silices mésoporeuses fonctionnelles ou en matériaux silice-alumine.

En particulier, les matériaux mésoporeux ont une large gamme d'applications, notamment dans l'adsorption, la catalyse et la séparation, en raison de leurs grandes surfaces spécifiques, de leurs structures de pores ordonnées et de leurs nombreux groupes fonctionnels de surface.

Ces matériaux sont souvent synthétisés à l'aide de voies de réaction solvothermique utilisant des sources de silice de qualité commerciale de haute pureté, notamment l'ortho-silicate de tétraéthyle, l'ortho-silicate de tétraméthyle et le métasilicate de sodium. La synthèse est réalisée à l'aide d'agents organiques modifiants ou structurants. Différents tensioactifs et polymères organiques, tels que des sels d'ammonium
25 quaternaire et des copolymères, sont utilisés comme agents modifiants ou
30

structurants pour produire des matériaux de silice mésoporeux. Des tensioactifs cationiques tels que le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (CTAB), anioniques tels que le dodécyl-sulfate de sodium ou (SDS) ou des copolymères séquencés neutres tels que P-123, F-127 et BRIJ, peuvent être utilisés comme agents modifiants. Un exemple classique est la formation de diverses formations micellaires ou de cristaux liquides dans une solution aqueuse, par le mécanisme d'autoassemblage d'un tensioactif à tête hydrophile et à queue hydrophobe.

Par le passé, certains inventeurs ont rapporté la préparation d'adsorbants mésoporeux à base de silice à partir de précurseurs issus de déchets, mais dont la plupart sont liés à des matrices simples telles que l'argile naturelle et les précurseurs minéraux.

D'autres inventeurs ont également décrit des matériaux adsorbants zéolithiques microporeux à base de silice, dérivés de divers précurseurs issus de déchets de boues contenant de la silice. Ces précurseurs comprennent généralement les engrais organiques dérivés des boues d'épuration, les résidus d'incinération des boues de fabrication de papier, les boues d'épuration combinées, les scories d'aluminium noir, les déchets de poudre de verre, les déchets de boues de purification d'eau et les boues de phosphore générées dans une installation de traitement du phosphore total.

Contexte de l'invention

Contrairement aux matières premières inorganiques issues des boues d'épuration liquides employées dans les inventions antérieures, les précurseurs utilisés dans la présente invention sont des déchets phosphatés solides, en particulier les déchets de roche phosphatée (PRT) et de phosphogypse (PG), très complexes du point de vue de leur composition et qui ont en valorisation nettement moindre dans la chaîne de valeurs des usines de phosphate.

Les matériaux hautement poreux contenant de la silice décrits ci-dessous, et les détails spécifiques du procédé solvothermique utilisé pour assembler les adsorbants sont également distincts de ceux décrits par d'autres inventeurs.

L'invention se concentre sur la création de porosité dans des matrices complexes préparées à partir de déchets solides phosphatés, pour les transformer en matrices de silice poreuse hétéro-fonctionnelle.

5 Brève description de l'invention

L'invention concerne premièrement un procédé pour la préparation d'une matrice poreuse hétéro-fonctionnelle à base de silice, dans lequel on soumet des déchets minéraux phosphatés solides choisis parmi les résidus de roche phosphatée (PRT) et le phosphogypse (PG) aux étapes de

- 10 a) broyage des déchets minéraux jusqu'à obtention d'une masse pulvérulente ;
- b) lixiviation à chaud du broyat obtenu à l'étape a) au moyen d'un acide minéral fort, puis recueil du produit lixivié après filtration ;
- c) traitement alcalin du produit lixivié jusqu'à dissolution complète de la silice
15 contenue dans lesdits déchets minéraux, puis recueil par filtration du silicate alcalin en solution ;
- d) ajout d'un agent structurant au filtrat résultant de l'étape c), abaissement, respectivement ajustement du pH initial jusqu'à précipitation, séparation par filtration et séchage des solides ainsi obtenus ; et
- e) calcination du produit résultant de l'étape d).

20 L'invention concerne également les matrices poreuses hétéro-fonctionnelles ainsi obtenues de même que leur utilisation

La démarche des inventeurs comprend les étapes d'analyse physicochimique, de séparation ou d'extraction du composant siliceux, de modélisation et de conception du matériau ciblé ou de cristallisation de l'intermédiaire hybride obtenu, de purification et
25 de caractérisation du produit final et d'examen des caractéristiques d'adsorption de vapeur d'eau.

Brève description des dessins

La présente invention sera mieux illustrée par les dessins annexés, qui sont :

- Figure 1. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'UM6P-1 synthétisée.
- Figure 2. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'UM6P-2 synthétisée.
- 5 - Figure 3. Analyse XRD de l'UM6P-1 synthétisée.
- Figure 4. Analyse XRD de l'UM6P-2 synthétisée.
- Figure 5. Courbes caractéristiques TGA de l'UM6P-1 synthétisé.
- Figure 6. Courbes caractéristiques TGA de l'UM6P-2 synthétisé.
- Figure 7. Analyse FTIR de l'UM6P-1 après (rouge) et avant (noir) calcination.
- 10 - Figure 8. Analyse FTIR de l'UM6P-2 après (rouge) et avant (noir) calcination.
- Figure 9. Analyse SEM/EDX de l'UM6P-1 synthétisé.
- Figure 10. Analyse SEM/EDX de l'UM6P-2 synthétisé.
- Figure 11. Organigramme simplifié de la chaîne de valeur de l'industrie du phosphate.
- Figure 12. Analyse d'adsorption d'eau de l'UM6P-1 synthétisé.
- 15 - Figure 13. Analyse d'adsorption d'eau de l'UM6P-2 synthétisée.

Description détaillée de l'invention

Le principe repose sur l'idée d'ajuster par étapes la composante siliceuse des matrices de déchets à l'aide de différents procédés chimiques, pour favoriser la
20 formation de matériaux siliceux mésoporeux, à savoir UM6P-1 et UM6P-2, qui ont des caractéristiques structurales proches de produits connus similaires, par exemple SBA-15 et MCM-41, respectivement.

Les modes de réalisation de la présente invention décrivent un procédé de production de matériaux contenant de la silice hautement poreuse à partir de déchets de
25 phosphorite, en particulier à partir de PRT et de PG. Les propriétés physico-chimiques

et la composition structurale des déchets PRT et PG sont cruciales pour leur transformation en matériaux poreux à base de silice. Les principaux composants de ces déchets, qui donnent un aperçu de leur exploration, sont la silice, l'alumine, la calcite et la dolomite. Ainsi, cette invention se concentre sur la synthèse de matériaux à base
5 de silice, hautement poreux et hétéro-fonctionnels.

A titre d'illustration, sont décrits deux exemples, définis comme UM6P-1 et UM6P-2 respectivement, utilisant des déchets solides phosphatés de faible valeur. Les caractéristiques structurales et de porosité des matériaux à base de silice et hautement poreux décrits dans la présente invention possèdent des caractéristiques
10 structurales proches de celles des produits connus que sont MCM-41 et SBA-15, UM6P-1 ayant des caractéristiques très similaires à celles du premier d'entre eux, et UM6P-2 ayant lui des caractéristiques très similaires au second d'entre eux. Les compositions, principalement à base de silice hautement poreuse ainsi synthétisées ont également permis d'ajuster les propriétés d'adsorption d'eau des adsorbants, les
15 rendant mieux adaptés aux applications de déshumidification.

L'avantage de cette invention est triple, c'est-à-dire technique, économique et environnemental. D'une part :

(i) il permet de créer de la porosité dans des matrices hautement hétéro-fonctionnelles/ (mais ?) de faible valeur, s'adressant potentiellement à des
20 applications de séparation ou purification par adsorption et de catalyse ;

(ii) il aborde le coût élevé des matériaux fonctionnels poreux commerciaux, tels que MCM-41 et SBA-15. En effet, le prix élevé de ces matériaux de référence, en silice pure est l'un des facteurs qui retarde leur synthèse et leur déploiement à grande échelle dans divers domaines pertinents pour l'efficacité énergétique et la durabilité
25 environnementale (par exemple, la séparation chimique comme dans la décarbonisation, la catalyse, la détection de gaz ou de vapeurs par exemple ; et

(iii) d'autre part, il contribue à l'économie circulaire en fournissant un système alternatif de gestion des déchets, c'est-à-dire la valorisation des polluants industriels en matériaux fonctionnels hautement poreux. Jusqu'à présent, il n'existe aucun écrit

sur la création de porosité dans les déchets solides phosphatés, pour les transformer en matériaux fonctionnels contenant principalement de la silice hautement poreuse.

De manière générale, la présente invention constitue une approche potentielle pour
5 valoriser les déchets solides de phosphorite rejetés par les industries du phosphate, dans les différentes chaînes de valeur de la production d'engrais.

En particulier, les modes de réalisation de la présente invention décrivent un procédé hydrothermique de fabrication de matériaux contenant de la silice poreuse méso-structurée, en d'autres termes mésoporeuse, à partir de déchets de phosphorite en
10 tant que source de silice bon marché et contenant également d'autres éléments à l'état de traces ou à faible concentration, et qui conduisent à l'obtention de matériaux poreux hétéro-fonctionnels à haute valeur ajoutée.

Les silices mésoporeuses de l'invention peuvent être synthétisées dans l'eau, sans ajout d'autre solvant organique toxique, par étapes simples. De plus, le matériau
15 contenant de la silice mésoporeuse ainsi préparé présente des propriétés d'adsorption de vapeur d'eau avec un début d'adsorption à une humidité relative le plus généralement comprise entre 20 et 60 % RH, ce qui le rend approprié pour des applications de déshumidification. Cela pourrait être attribué aux groupes hétéro-fonctionnels dopés, naturellement présents dans les précurseurs de déchets, une
20 propriété qui ne peut être atteinte avec des sources de silice commerciales. Les divers aspects, avantages et caractéristiques de la présente invention deviendront plus clairs à la lecture de la description des modes de réalisation, en relation avec les dessins annexés fournis ci-dessous. Les sections suivantes détaillent des exemples de modes de réalisation à l'aide des figures annexées.

25 La présente description illustre la fabrication de deux matériaux à base de silice hautement poreuse utilisant des déchets de phosphorite, et qui présentent des propriétés structurelles très proches des adsorbants connus SBA-15 et MCM-41 respectivement.

Les conditions de réaction qui permettent, de manière reproductible, la préparation des solides contenant de la silice hautement poreuse ont été identifiées. Dans le procédé d'utilisation de déchets contenant de la silice selon une mise en oeuvre spécifique de la présente invention, des déchets solides phosphatés générés par l'industrie du phosphate ont été utilisés comme source de silice pour la production de matériaux de silice mésoporeux hétéro-fonctionnels, à savoir UM6P-2 et UM6P-1. Les procédures spécifiques, employées pour isoler les composants siliceux des déchets solides phosphatés sont la lixiviation acide, le traitement alcalin et l'activation thermique.

L'objectif principal de l'utilisation d'acide inorganique fort concentré est de dissoudre et d'ajuster la teneur en composants métalliques, organiques et d'alumine des précurseurs bruts. Dans le cas de UM6P-1 et UM6P-2, ces composants sont entièrement éliminés. De plus, un traitement alcalin à une température appropriée est utilisé pour dissoudre et ensuite en extraire la silice. Après cela, la solution de silicate est convertie en matériaux constitués principalement de silice mésoporeuse, à l'aide de surfactants organiques. L'agent surfactant est ensuite éliminé par calcination pour créer la forme de porosité souhaitée dans les matériaux contenant la silice.

Comme déjà mentionné, l'utilisation d'un agent surfactant organique spécifique permet l'assemblage réussi d'un matériau de silice mésoporeux fonctionnel pré-ciblé.

Par exemple, les tensioactifs d'ammonium quaternaire, par exemple, le bromure de cétyle-triméthyl-ammonium ou CTAB, le bromure de myristyle-triméthyl-ammonium ou MTAB, le chlorure de diméthyl-octadécyle-ammonium ou DMAC et le bromure de tétrapropyle-ammonium ou TPAB, sont des agents modèles couramment utilisés pour produire des matériaux de silice de l'entreprise Mobil Composition of Matter (MCM) et tels que MCM-41, MCM-48 et MCM-50. Les tensioactifs copolymères triblocs, comme par exemple, Pluronic® P-123 et F-127, sont utilisés comme agents modèles pour fabriquer des matériaux de silice mésoporeuse amorphe de l'entreprise Santa Barbara (SBA) tels que SBA-15 et SBA-16.

En vue d'obtenir des silices mésoporeuses comportant des structures de pores de type SBA-15 et MCM-41, on choisit d'utiliser Pluronic® P-123 et CTAB comme agents

surfactants, en d'autres termes structurant, dans ledit processus. L'hybride organique-inorganique se forme lorsqu'une fraction hydrophile de la surface d'une supramolécule, constituée d'un tensioactif ou d'un polymère, interagit avec une substance inorganique comme le silicate issu de PRT ou de PG.

5 L'ajustement de la porosité et des propriétés physiques des matériaux de silice mésoporeux, en fonction d'une application cible (détection, séparation, catalyse, etc.) est essentiel. La modification de leurs parois de pores avec un groupe fonctionnel particulier est également essentielle pour cibler l'adsorption sélective d'une molécule témoin. Contrairement à l'utilisation de silice pure, l'utilisation de précurseurs à base
10 de déchets de phosphorite peut être alors un avantage pour fonctionnaliser les parois des pores de la silice avec d'autres constituants chimiques initialement présents dans les déchets utilisés comme matière de départ, tels que le phosphate et l'aluminate.

Par exemple, en supposant qu'un prétraitement alcalin des précurseurs à base de déchets soit employé, dans un tel cas, des matériaux siliceux mésoporeux contenant
15 de l'aluminium proches par exemple de Al-MCM-41 et Al-SBA-15, peuvent être obtenus, car la technique de traitement permet de collecter simultanément la silice et l'alumine.

Dans le cadre de la présente invention, l'impact de la fonctionnalisation des surfaces des pores avec des groupes fonctionnels provenant des déchets utilisés, a été mis en
20 évidence dans les profils isothermes d'adsorption d'eau des matériaux préparés, par rapport à ceux des analogues commerciaux.

D'une manière générale, le procédé expérimental pour la préparation de matériaux mésoporeux fonctionnels à haute teneur de silice, utilisant des déchets solides phosphatés comme précurseur, comprend les étapes suivantes :

25 (1) Réduction des flotteurs, des composants organiques et métalliques des déchets solides phosphatés : les déchets phosphatés broyés sont mélangés avec le rapport approprié d'acide inorganique concentré, à une certaine température. Le résidu lixivié à l'acide puis séché est alors considéré comme une source de silicate brut.

(2) Extraction des composants siliceux des déchets solides phosphatés : l'échantillon lixivié à l'acide puis séché et la solution alcaline (NaOH) sont mélangés avec le rapport solide/liquide approprié à une température modérée, sous agitation continue pour obtenir une solution de silicate de sodium après filtration sous vide.

5 (3) Ajout d'une solution d'acide inorganique comme régulateur de pH dans la solution aqueuse de micelles organiques, avec des étapes ultérieures d'ajout de la solution siliceuse extraite, agitation continue à température ambiante, transfert dans un autoclave en acier inoxydable avec pression autogène à une certaine température et pour une certaine durée, filtration sous vide, lavage et enfin séchage en étuve pour
10 obtenir un matériau solide.

(4) Calcination du matériau solide obtenu pour en éliminer la matrice organique.

(5) Caractérisation des matériaux préparés à base de silice à l'aide de diverses techniques analytiques.

(6) Analyse de la porosité des matériaux mésoporeux fonctionnels obtenus, à savoir
15 UM6P-1 et UM6P-2, et étude de l'adsorption de vapeur d'eau sur lesdits matériaux (voir Fig. 12 et 13).

Il est également nécessaire d'évaluer les coûts associés aux déchets solides phosphatés et aux produits chimiques additionnels utilisés dans le processus de prétraitement, pour justifier l'avantage économique et les valeurs ajoutées de la préparation de
20 matériaux poreux fonctionnels à partir de déchets de phosphorite par exemple. Comme indiqué dans le Tableau 1, 37 % HCl (0,025 \$/g) et NaOH (0,042 \$/g) sont des réactifs chimiques de qualité analytique, utilisés pour extraire le composant silicate des déchets solides phosphatés dans la production d'UM6P-1 à partir des précurseurs de déchets donnés. Cependant, le précurseur de qualité analytique, le tétraéthyl-
25 orthosilicate (0,094 \$/g), est lui utilisé comme source de silice dans la synthèse conventionnelle de MCM-41.

De plus, si le matériau poreux cible est Al-UM6P-1, un précurseur de qualité analytique additionnel pour la source d'alumine, tel que l'aluminate de sodium (0,039 \$/g), est requis. Cependant, étant donné que l'alumine et la silice peuvent être récupérées

simultanément à partir de déchets de phosphorite via un procédé de dissolution alcaline, l'avantage économique du précurseur de déchets devient plus important.

Tableau 1

- 5 Analyse des coûts pour la synthèse de matériaux de silice mésoporeuse MCM-41 à partir de déchets solides phosphatés, par rapport à des précurseurs de qualité analytique.

Précurseurs	Prétraitement	Template	Produit	Prix
Phosphatic solid waste (\$0)	NaOH (\$0.042/g)	CTAB	MCM-41	\$26.5/g
Tetraethylorthosilicate (\$0.094/g)	37% HCl (\$0.025/g)	CTAB	MCM-41	\$75/g

10 En référence au Tableau 2, la composition chimique des déchets solides phosphatés varie en fonction de l'emplacement géologique et du site de l'usine de phosphates. Cela peut susciter l'idée de créer d'autres matériaux poreux fonctionnels, tels que des zéolithes, des silico-alumino-phosphates et des structures métallo-organiques.

15 Selon les compositions des constituants chimiques des déchets, divers types de matériaux poreux adaptés peuvent être préparés à partir d'une gamme de déchets solides phosphatés, avec ou sans sources additionnelles de silicium, d'aluminium et de phosphore. L'extraction simultanée des composants d'alumine, de silice et de phosphore peut être réalisée par une technique de dissolution alcaline à l'aide d'un traitement hydrothermique à température modérée. Les structures organo-métalliques peuvent également être ciblées en isolant des conditions de réaction
20 appropriées qui permettent la réaction des composants cationiques métalliques des déchets solides phosphatés tels que Mg, Ca et Al, avec des ligands organiques appropriés.

25 Malgré les nombreuses voies possibles pour créer d'autres types de matériaux poreux à partir de déchets solides phosphatés, cette divulgation s'est concentrée sur les procédés de fabrication d'adsorbants à base de silice méso-structurés.

Tableau 2

Composition chimique typique des déchets solides phosphatés (% en poids)

Sample.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PRTs	8-80	1-10	0.08-5	0.03-1	0.01-1	1.0-25	1-40	0.01-1	0.01-1	0.5-10
PG	2-10	1-3	0-0.002	0.01-0.5	0.01-0.05	0.2-1	30-40	0.1-1	0.1-1	0.5-2

5 Application industrielle

En raison de leurs dimensions de pores adaptables, de leurs tailles de pores régulières et de leurs surfaces élevées, les matériaux à base de silice méso-structurés sont actuellement utilisés dans diverses applications industrielles sophistiquées, y compris, mais sans s'y limiter, le traitement des eaux usées, l'assainissement de l'environnement, la catalyse, la détection, l'électrochimie, la filtration, l'adsorption, etc. La sélectivité, la capacité de restitution et la stabilité des matériaux, sont les principales caractéristiques qui les rendent utiles dans divers procédés industriels.

Les procédés généraux ci-dessous sont présentés en relation avec un exemple pour aider à comprendre la présente invention, bien que la présente invention ne soit pas limitée aux cas suivants.

Matériaux et méthodes

Le groupe OCP, une société minière de phosphate appartenant à l'État du Maroc, a fourni tous les déchets phosphatés solides (tels que le PRT et le PG). L'analyse XRF a été effectuée à l'aide du modèle Epsilon 4 Malvern Panalytical a été utilisé pour identifier leurs principales compositions chimiques (% en poids) (tableau 2). L'hydroxyde de sodium, l'acide chlorhydrique, le bromure de cétyle-triméthyl-ammonium (CTAB) et le poly(éthylène glycol)-bloc-poly(propylène glycol)-bloc-

poly(éthylène glycol) (P123) étaient les principaux réactifs chimiques utilisés dans le travail. Tous les réactifs utilisés étaient de qualité analytique. De plus, de l'eau déminéralisée a été utilisée.

Un examen par diffraction des rayons X sur poudre (XRD) à l'aide d'un diffractomètre à poudre Bruker-AXS D8 avec une plage de balayage de $2\Theta = 2-80^\circ$ a été utilisé pour obtenir des informations sur les échantillons de silice mésoporeuse. Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour examiner les propriétés thermiques des matériaux mésoporeux synthétisés. Les données THA ont été recueillies dans la plage de 30 à 900 ° C à l'aide d'un analyseur TGA avec une vitesse de chauffage de 5 ° C / min dans l'air. La microscopie électronique à balayage avec analyse par rayons X à dispersion d'énergie (SEM/EDX) a également été utilisée pour examiner les morphologies de surface et les compositions chimiques. L'adsorption d'azote a été réalisée pour confirmer la création de pores en utilisant les échantillons évacués sur un analyseur de caractérisation de surface 3-Flex (Micromeritics) à des pressions allant jusqu'à 1 atm. Dans un essai typique, environ 50 mg d'échantillon ont été activés in situ à 150 °C sous un vide dynamique pendant 6 heures. La température a été portée à 150°C à partir de la température ambiante à raison de 1°C/min.

L'échantillon activé a été utilisé pour la mesure isotherme correspondante. Un bain d'azote liquide réglé à 77 K a été utilisé pour réguler la température cryogénique. En utilisant le modèle Brunauer-Emmett-Teller (BET), la surface apparente a été calculée à partir des isothermes de sorption d'azote recueillies à 77 K. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été obtenus sur la plage de 4000 à 400 cm^{-1} sur un Nicolet Spectromètre 5700. Un analyseur volumétrique de sorption de vapeur Vstar1 des instruments Anton-paar a été utilisé pour collecter les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 298 K. La température du collecteur a été maintenue à 110 ° C tout au long de la mesure. Les données de sorption ont été traitées en utilisant l'équation de Helmholtz. Les résultats de chaque analyse de caractérisation sont présentés en référence à la Fig. 1-10.

Un exemple de l'invention est décrit ci-après. Cependant, on comprendra que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir du cadre de l'invention.

5 Mode de réalisation (Exemple)

Il s'agit d'un processus de création de porosité dans des déchets solides phosphatés pour produire des matériaux contenant de la silice hautement poreuse et hétérofonctionnelle, et il comprend de nombreuses étapes :

(1) 75 ml de HCl 8 M ont été mélangés avec 50 g de déchets solides phosphatés et chauffés à 100 °C pendant 4 heures. Après cela, le résidu sec lixivié à l'acide a été mélangé avec 22 g de NaOH. Tandis que le mélange était encore sous agitation, 64 g d'eau désionisée ont été ajoutés. Le mélange a été mis à réagir statiquement à 100°C pendant 24 heures dans un autoclave en acier revêtu de Téflon, provoquant la conversion de la silice en solution de silicate de sodium. Avant filtration, le mélange a été refroidi à température ambiante et le filtrat a été recueilli comme seule source de silice utilisée pour synthétiser des matériaux à base de silice mésoporeux.

(2) La synthèse de matériaux contenant de la silice hautement poreuse (UM6P-1 et UM6P-2) a suivi la procédure ci-dessous. 10 ml de filtrat refroidi de l'étape 1, 30 ml d'eau désionisée et des agents de structure (P123 pour UM6P-1 et CTAB pour UM6P-2) ont été mélangés sous agitation dans un agitateur magnétique à température ambiante. A l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, le pH du mélange a ensuite été ajusté à 9,3 pour UM6P-2 et 2,2 pour UM6P-1, puis le mélange a été agité pendant 0,5 heure à température ambiante. Le mélange est ensuite placé dans un autoclave aux parois couvertes de Téflon et stabilisé pendant 24h à 100°C.

(3) Les produits solides ont été filtrés, séchés à 100 °C pendant 2 h et calcinés pendant 6 h à 550 °C. Les matériaux obtenus à partir de déchets solides phosphatés ont été désignés par UM6P-1 et UM6P-2.

(4) La nature amorphe des matériaux obtenus a été confirmée par analyse XRD et la présence de méso-pores dans les structures a été mise en évidence dans les isothermes de sorption d'azote recueillies à 77 K.

(5) La caractéristique d'adsorption d'eau des matériaux poreux à base de silice méso-structurés résultants a été examinée à l'aide d'un analyseur de sorption de vapeur VSTAR.

Citations Brevets

Publication	Date	Titre
CN102992348B	2014	Method for preparing Al-SBA-15 ordered mesoporous composite material by taking halloysite as raw material
CN108421556A	2018	A method of the efficient anthraquinone hydrogenation catalyst carriers of Al-SBA-15 are synthesized by FCC dead catalyst
CN104310424B	2014	A kind of preparation method of Al-MCM-41 mesopore molecular sieve
CN1132693C	2001	Method of synthesizing medium-pore molecular sieve MCM-41 and preparing hydrogenation and desulfurization catalyst with MCM-41 as carrier
CN1654330A	2005	Method for preparing aluminum-containing MCM-41 inter-aperture molecular screen using metakaolin as raw material
CN104437666A	2015	Al-SBA-15 support and Ag/Al-SBA-15 catalyst and preparation method of support and catalyst and application of catalyst in environmental pollution control
KR0131754B1	2012	A method for producing an adsorbent using total phosphorus sludge generated in a total phosphorus treatment facility and the adsorbent prepared by this method
KR101450264B	2014	A method for preparing an adsorbent using water purification sludge and an adsorbent prepared by this method
KR1020220014489A	2020	A method of making Analcime zeolite, an Analcime zeolite prepared thereby and an adsorbent comprising the same
AU287450B2	2006	Catalytic adsorbents obtained from municipal sludges, industrial sludges,

		compost, and tobacco waste and process for their production
JP766318B2	2001	Method for producing porous substance; Combination of sewage, metal, oil, and tobacco sludges
US0071022A1	2011	Process to prepare adsorbents from organic fertilizer and their applications for removal of acidic gases from wet air streams
US0001816A1	2013	Method for recovering silicon and method for producing silicon
US4226837	1980	Process for converting silicon dioxide containing waste flue dust to crystalline zeolitic molecular sieves of Type Y with a Faujasite Structure
US8877078B2	2014	Method for recycling of silica waste and method for preparing nano-porous or spherical materials
US4226837	1980	Process For converting silicon dioxide containing waste flue dust to crystalline zeolitic molecular sieves of type Y with a Faujasite structure
US6692722B2	2004	Manufacturing method of zeolite from waste
US6299854B1	2001	Method of producing artificial zeolite
WO090955A1	2006	Method for synthesizing zeolite using coal-fired power plant bottom ash

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'une matrice poreuse hétéro-fonctionnelle à base de silice, **caractérisé en ce que** l'on soumet des déchets minéraux phosphatés solides
5 choisis parmi les résidus de roche phosphatée (PRT) et le phosphogypse (PG) aux étapes de
 - a) broyage des déchets minéraux jusqu'à obtention d'une masse pulvérulente ;
 - b) lixiviation à chaud du broyat obtenu à l'étape a) au moyen d'un acide minéral fort, puis recueil du produit lixivié après filtration ;
 - 10 c) traitement alcalin du produit lixivié jusqu'à dissolution complète de la silice contenue dans lesdits déchets minéraux, puis recueil par filtration du silicate alcalin en solution ;
 - d) ajout d'un agent structurant au filtrat résultant de l'étape c), abaissement, respectivement ajustement du pH initial jusqu'à précipitation, séparation par filtration et séchage des solides ainsi obtenus ; et
 - 15 e) calcination du produit résultant de l'étape d).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le broyage des déchets minéraux conduit à l'obtention d'une masse pulvérulente dont la dimension des particules est comprise entre 0.1 et 5 mm.
3. Procédé selon l'une au moins des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la
20 lixiviation s'effectue au moyen d'un acide minéral fort choisi parmi HCl, HNO₃ et H₂SO₄.
4. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé en ce que la calcination des solides résultant de l'étape d) est effectuée à pression atmosphérique et à une température comprise entre 450 et 650 °C.
- 25 5. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé en ce la matrice hétéro-fonctionnelle poreuse à base de silice comprend également de l'alumine et du phosphate.

6. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé en ce la matrice multifonctionnelle poreuse à base de silice comprend également un ou plusieurs oxydes métalliques tels des oxydes de Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K, Cd, Cr ou de terres rares.
- 5 7. Procédé selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice poreuse hétéro-fonctionnelle à base de silice est une matrice mésoporeuse hétéro-fonctionnelle.
8. Matrice poreuse hétéro-fonctionnelle à base de silice obtenue au moyen du procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 7.
- 10 9. Utilisation d'une matrice hétéro-fonctionnelle poreuse à base de silice obtenue au moyen du procédé selon l'une au moins des revendications 1 à 7 comme agent adsorbant respectivement filtrant dans le traitement des eaux usées, l'assainissement de l'environnement ou la décarbonisation de l'atmosphère, comme agent catalysant, comme agent de détection, ou comme agent catalytique.

15

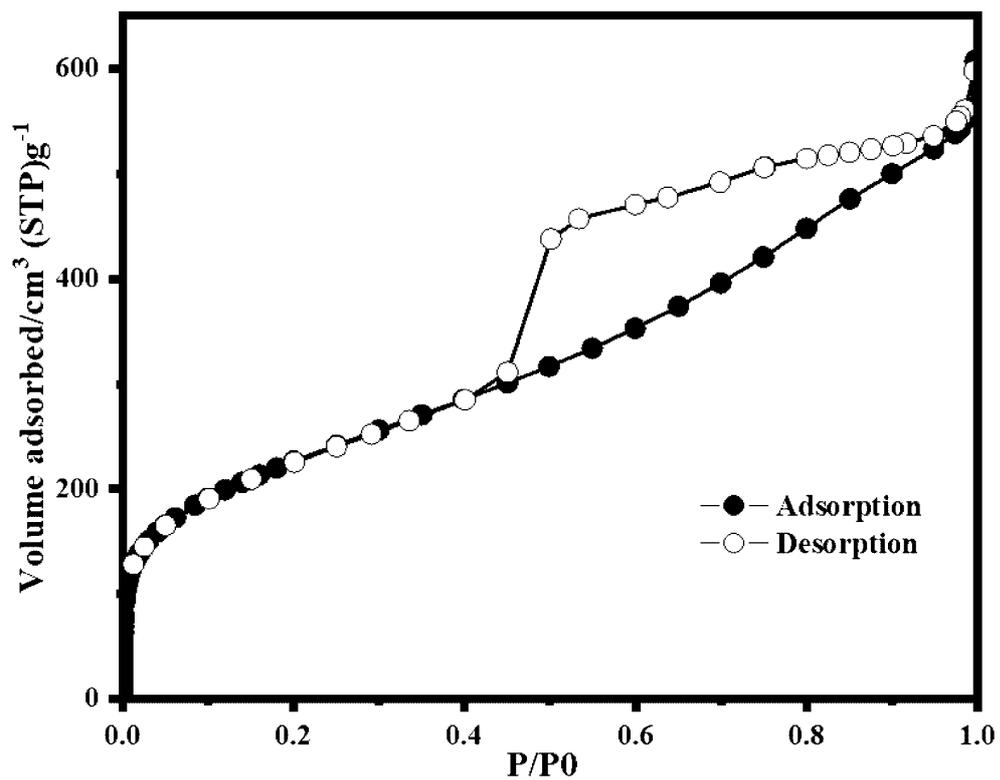


Figure 1

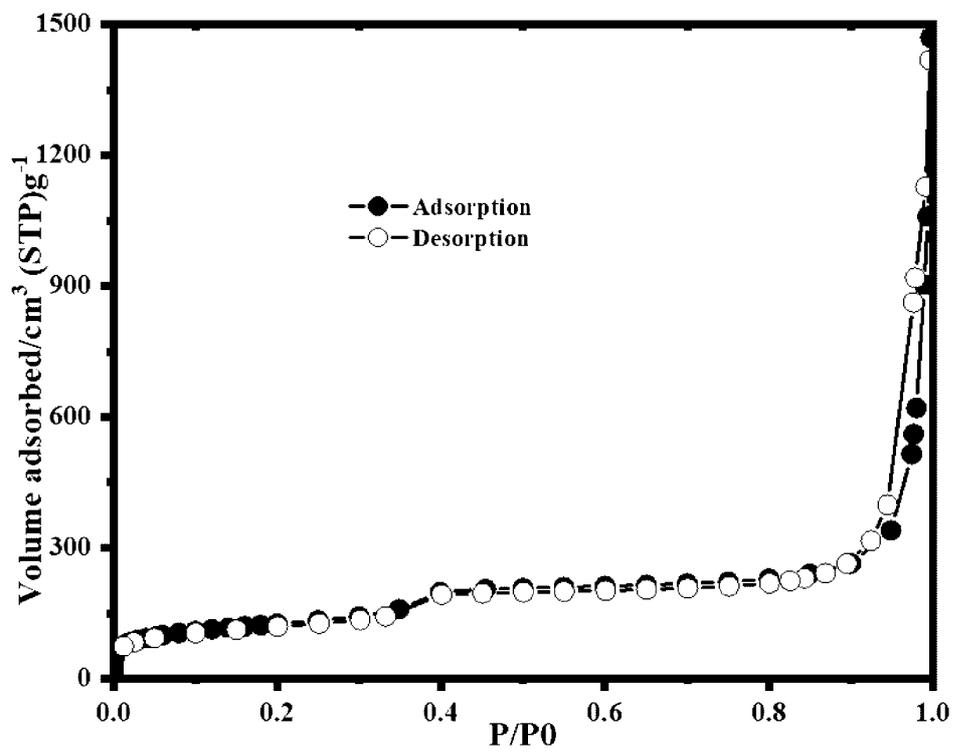


Figure 2

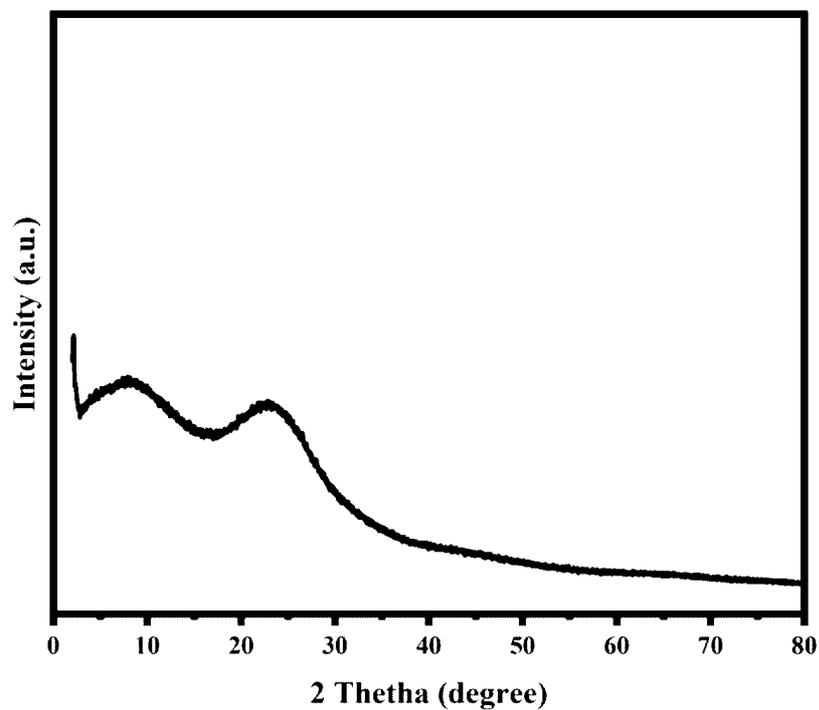
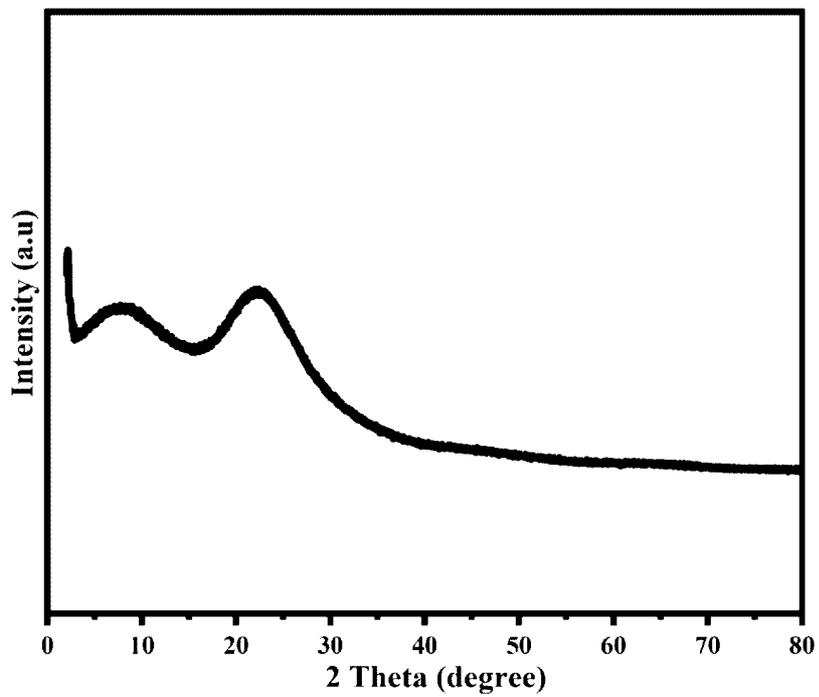


Figure 3



5

Figure 4

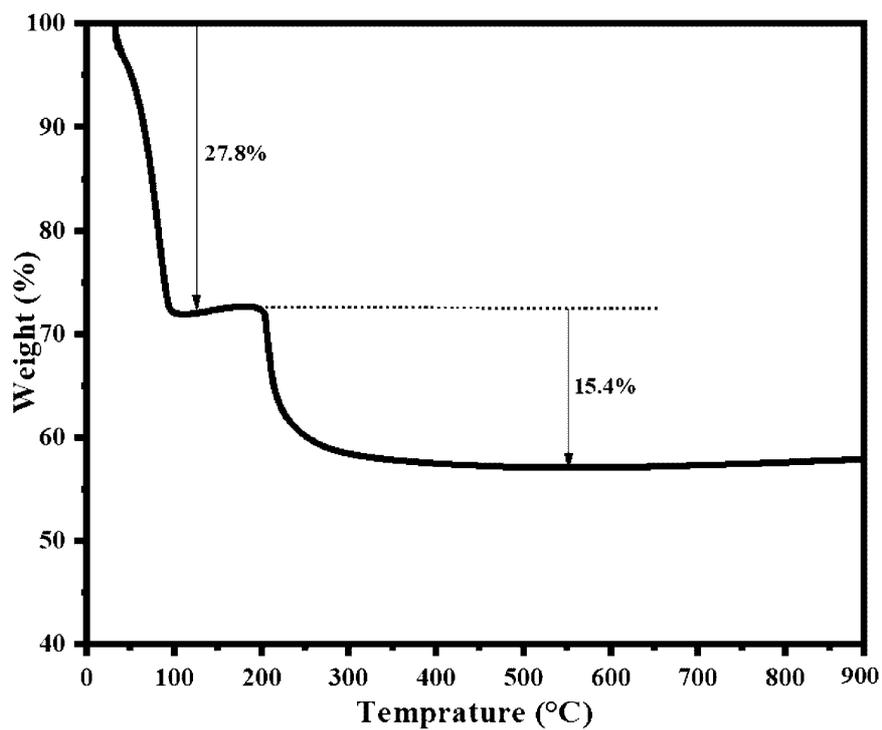


Figure 5

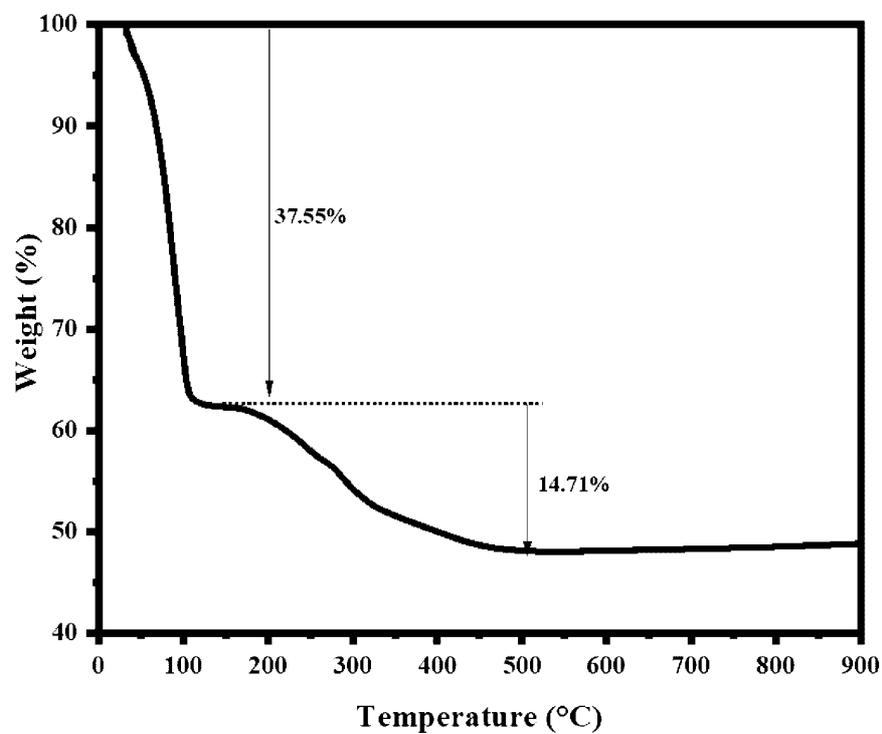


Figure 6

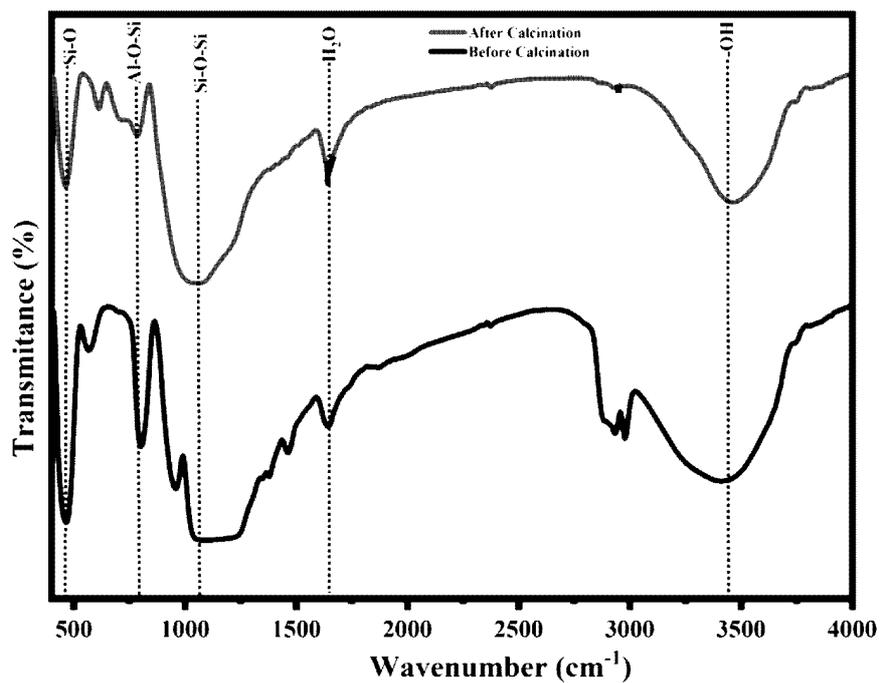
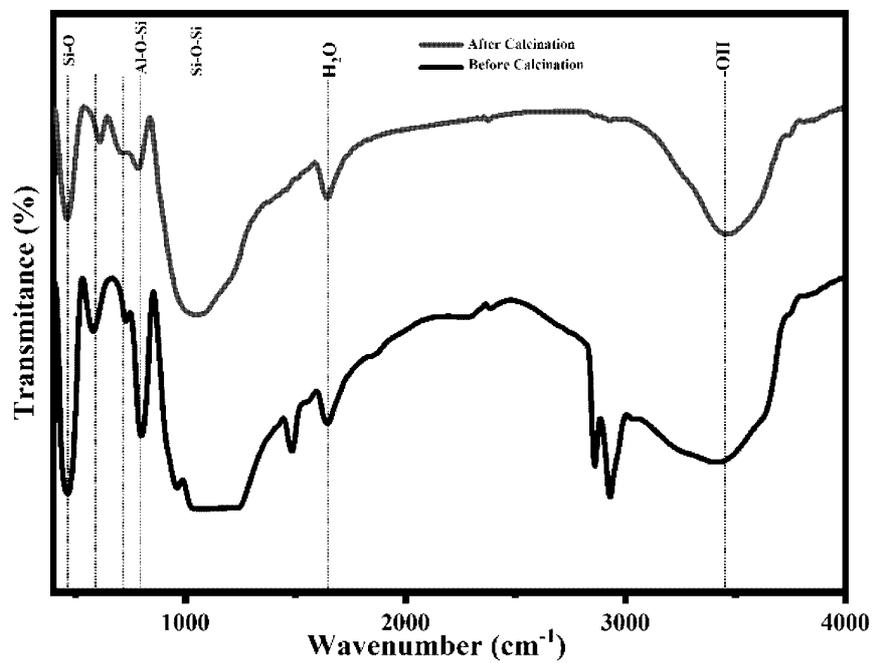


Figure 7



5

Figure 8

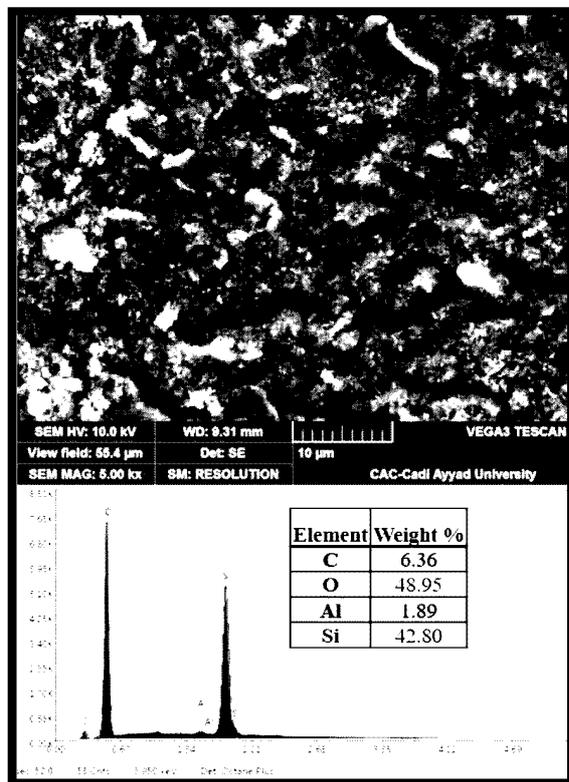


Figure 9

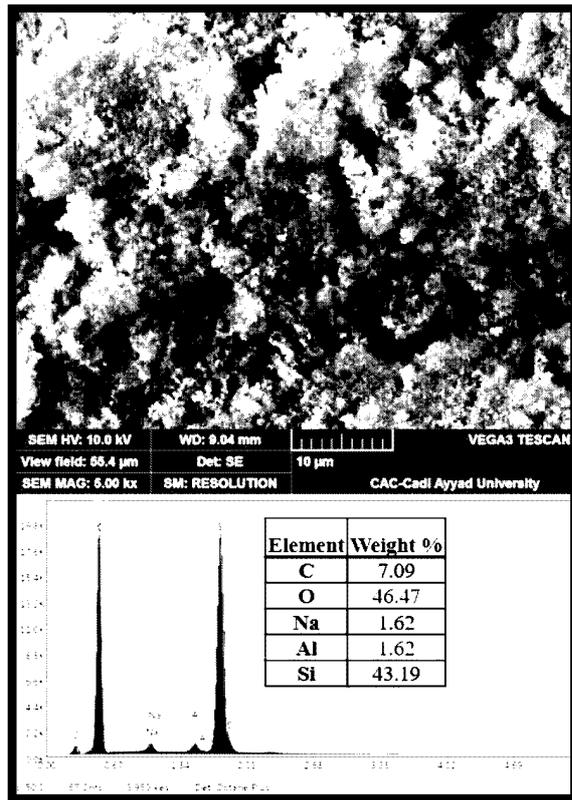
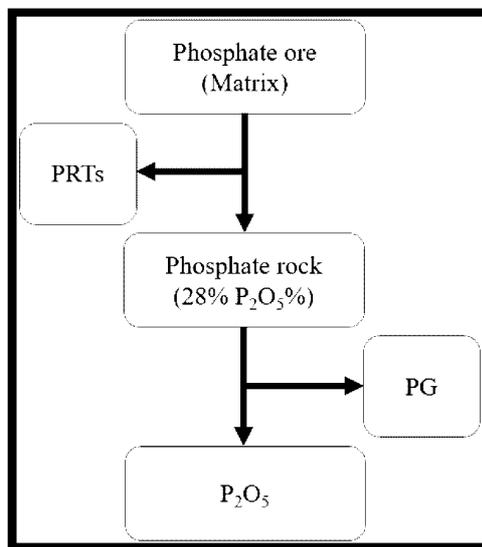


Figure 10



5

Figure 11

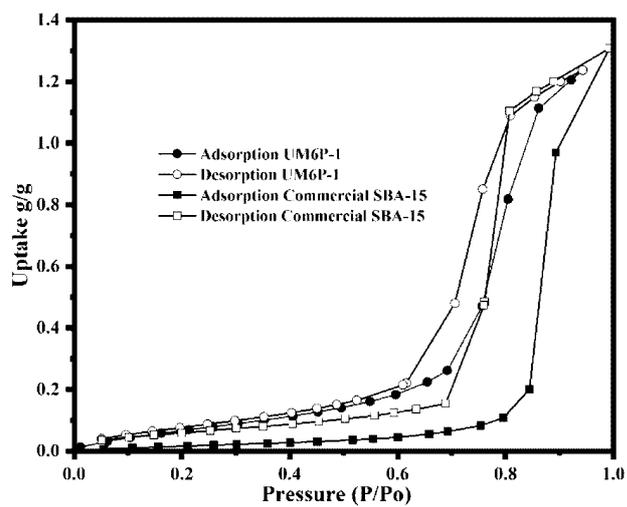


Figure 12

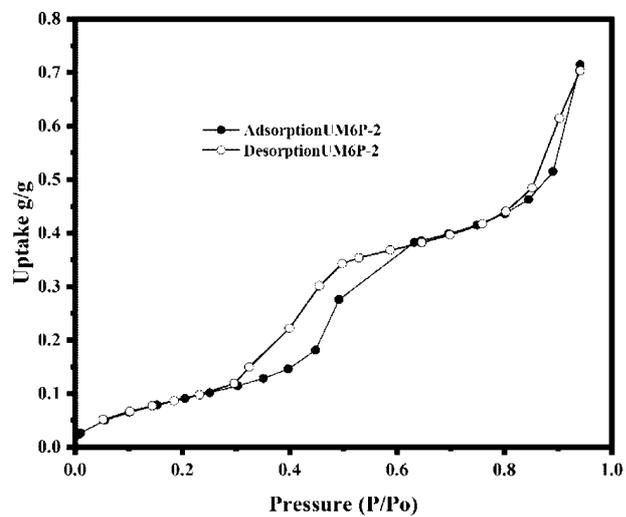


Figure 13

**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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 59110	Date de dépôt : 06/01/2023
Déposant : UNIVERSITE MOHAMMED VI POLYTECHNIQUE	
Intitulé de l'invention : Utilisation de déchets solides phosphatés dans la Production de Matériaux hétérofonctionnels poreux	
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 http://worldwide.espacenet.com , 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 checked="" 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 : 28/04/2023
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
16 Pages
- Revendications
1-9
- Planches de dessin
7 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : B01J20/30

CPC : B01J20/3071, B01J20/3078

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	WO2020243770 A1, UNIV QUEENSLAND [AU], 2020-12-10 Abrégé WPI, Revendications	1-9
A	CN108483460 A, UNIV SHAANXI NORMAL, 2018-09-04 Abrégé WPI, Revendications	1-9
A	CN101618880 A, HUAIYIN INST TECHNOLOGY, 2010-01-06 Abrégé WPI, Revendications	1-9

***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 4 : Remarques de forme et de clarté***- Remarques de clarté*

L'objet de la revendication 1 n'est pas conforme à l'article 35 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13. Les termes « agent structurant » manque de clarté, vu que la demande est silencieuse quant à la nature ou la composition de cet agent structurant. La demande telle que déposée ne spécifie pas de quel agent structurant s'agit-il. le demandeur est invité à remédier à cette objection car elle peut entraîner une insuffisance de divulgation de l'invention.

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

Nouveauté	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-9 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 : WO2020243770 A1
D2 : CN108483460 A
D3 : CN101618880 A

1. Nouveauté

Aucun document ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-9. Par conséquent, l'objet des revendications 1-9 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 la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé de préparation de zéolithes (24) comprenant la calcination (12) d'un matériau argileux pour former un matériau amorphe, la lixiviation (14) du matériau amorphe dans une solution de lixiviation pour produire une solution contenant de l'aluminium dissous, de la silice dissoute et un résidu solide, la séparation du résidu solide de la solution et la cristallisation (22) de zéolithes à partir de la solution.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau de départ est choisi parmi les résidus de la roche phosphatée et le phosphogypse, et en ce que le procédé comprend les étapes de broyage des déchets minéraux phosphatés et l'étape d'abaissement, ajustement de PH par un agent structurant.

Le problème à résoudre par la présente demande est la fourniture d'un procédé alternatif de préparation de matrice poreuse hétéro fonctionnelle.

La solution proposée par la présente demande semble être inventive, vu que l'homme de métier ne trouve aucune incitation de D1 à D3 seuls ou combinés, lui permettant de choisir le matériau de départ parmi les résidus de la roche phosphatée et le phosphogypse comme revendiqué, ni d'introduire les étapes de broyage ou d'ajustement de PH dans le procédé de D1 sans l'exercice d'une activité inventive.

L'objet des revendications 1-9 implique 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.