



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :  
**MA 33067 B1**

(51) Cl. internationale :  
**C05B 1/00; C05B 7/00;  
C05D 9/00; C05G 5/00**

(43) Date de publication :  
**01.02.2012**

---

(21) N° Dépôt :  
**34126**

(22) Date de Dépôt :  
**25.08.2011**

(30) Données de Priorité :  
**29.01.2009 EP 09151604.7**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :  
**PCT/EP2010/051046 29.01.2010**

(71) Demandeur(s) :  
**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Carel van Bylandtlaan  
30 NL-2596 HR The Hague (NL)**

(72) Inventeur(s) :  
**ANTENS, Jany Birgitta Maria ; ASHTEKAR, Sunil ; GARCIA MARTINEZ, Rafael  
Alberto ; LAMBERT, Reginald**

(74) Mandataire :  
**ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS**

---

(54) Titre : **ENGRAIS CONTENANT DU SOUFRE ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION**

(57) Abrégé : L'invention porte sur un procédé pour la fabrication de compositions d'engrais contenant du soufre, comprenant les étapes consistant à : a) se procurer une suspension épaisse d'au moins une matière d'engrais à base de phosphate choisie dans le groupe constitué par les phosphates d'ammonium, les composés à base d'azote-phosphore-potassium (NPK) à base de phosphate d'ammonium, les superphosphates et les roches phosphatées partiellement acidulées; b) mettre ladite suspension épaisse en contact avec au moins un tensioactif anionique et du soufre élémentaire; c) introduire le mélange obtenu dans l'étape b) dans une unité de granulateur afin d'obtenir des granulés de la composition d'engrais, ladite ou lesdites matières d'engrais à base de phosphate étant présentes en une quantité dans la plage d'au moins 50 % en poids, le soufre élémentaire étant présent en une quantité dans la plage de 1 à 25 % en poids et le tensioactif anionique étant présent en une quantité dans la plage de 0,001 à 3 % en poids sur la base du poids global de la composition d'engrais. La présente invention porte également sur une composition d'engrais.

RESUME

5 L'invention porte sur un procédé pour la fabrication de compositions  
d'engrais contenant du soufre, comprenant les étapes consistant à : a) se  
procurer une suspension épaisse d'au moins une matière d'engrais à  
base de phosphate choisie dans le groupe constitué par les phosphates  
10 d'ammonium, les composés à base d'azote-phosphore-potassium (NPK)  
à base de phosphate d'ammonium, les superphosphates et les roches  
phosphatées partiellement acidulées; b) mettre ladite suspension épaisse  
en contact avec au moins un tensioactif anionique et du soufre  
élémentaire; c) introduire le mélange obtenu dans l'étape b) dans une  
15 unité de granulateur afin d'obtenir des granulés de la composition  
d'engrais, ladite ou lesdites matières d'engrais à base de phosphate étant  
présentes en une quantité dans la plage d'au moins 50 % en poids, le  
soufre élémentaire étant présent en une quantité dans la plage de 1 à 25  
20 % en poids et le tensioactif anionique étant présent en une quantité dans  
la plage de 0,001 à 3 % en poids sur la base du poids global de la  
composition d'engrais. La présente invention porte également sur une  
composition d'engrais.

f

33-67  
01 FEV 2012«Engrais contenant du soufre et leur procédé de préparation »Domaine de l'invention

La présente invention concerne des engrais contenant du soufre et un procédé de préparation de ceux-ci

5 Art antérieur de l'invention

Par le passé, beaucoup de travail a été consacré à la fabrication d'engrais contenant du soufre. La demande mondiale croissante d'engrais contenant du soufre trouve son origine dans la découverte que de faibles rendements des cultures peuvent être liés à des carences en soufre du sol. Citons comme exemple d'une espèce ayant des exigences élevées en soufre le canola. Le canola est une importante culture en Alberta, Canada, et a des exigences élevées en soufre à n'importe quel stade de croissance. Un manque de soufre peut être la cause de sérieuses diminutions de rendement et de qualité des cultures.

Les procédés de fabrication d'engrais contenant du soufre du type phosphate d'ammonium impliquent souvent l'utilisation ou l'incorporation de sulfates, voir par exemple les documents US 4,377,406, ou US 4,762,546. Un inconvénient des sulfates réside dans le fait qu'ils sont très mobiles dans la terre et sont facilement lessivés de la zone des racines, rendant effectivement le nutriment sulfate indisponible pour les plantes.

Le soufre élémentaire n'est pas lessivé du sol comme les sulfates le sont. À la place, des particules de soufre élémentaire de la taille du micron sont oxydées en soufre de sulfate, qui est la forme utilisée par les plantes, par les bactéries du sol pendant la saison des cultures. Le soufre élémentaire est donc considéré comme la forme à libération lente du nutriment soufre des plantes qui est moins encline à être lessivée de la zone des racines des cultures. Par conséquent, il est avantageux d'avoir une grande proportion de soufre dans les engrais comme soufre élémentaire présent en petites particules. En outre, le soufre élémentaire offre des avantages additionnels en agriculture, y

compris son action comme fongicide contre certains micro-organismes, son action comme pesticide contre certains animaux nuisibles pour le sol et les plantes, sa contribution à la décomposition des résidus de plantes et l'amélioration de l'utilisation des nutriments phosphore et azote et la  
5 réduction du pH des sols alcalins et calcaires.

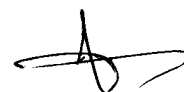
Donc, il est avantageux d'incorporer du soufre dans des engrais contenant du soufre en tant que soufre élémentaire présent en petites particules.

Des procédés pour la fabrication d'engrais contenant du  
10 soufre, dans lesquels du soufre élémentaire est utilisé, sont connus dans l'état de la technique. La plupart des procédés comprennent l'incorporation de soufre fondu dans l'engrais.

Le document US 5,653,782 décrit un procédé pour la fabrication d'engrais contenant du soufre selon lequel un substrat  
15 contenant des particules d'engrais est chauffé à une température supérieure au point de fusion du soufre et mélangé avec du soufre. Selon le document US 5,653,782, le soufre est fondu par la chaleur fournie par les particules d'engrais préchauffées, produisant ainsi un revêtement homogène sur les particules d'engrais.

20 Le document US 3,333,939 décrit le revêtement de granulés de phosphate d'ammonium avec du soufre fondu. Les granulés sont revêtus dans une unité de revêtement séparée alimentée en soufre par mise contact des granulés avec du soufre fondu ou avec une solution de polysulfure d'ammonium. Ensuite, les granulés revêtus sont séchés.

25 En variante, le document US 3,333,939 enseigne un procédé pour préparer des particules d'engrais contenant du soufre dans lequel le soufre est parsemée parmi les particules. Dans ce procédé, on permet à de l'ammoniac et de l'acide phosphorique de réagir pour former du phosphate d'ammonium. Le phosphate d'ammonium formé est chargé  
30 dans un granulateur dans lequel il est mélangé avec de l'urée et du soufre sec. Les granulés obtenus sont séchés dans un séchoir.




L'inconvénient de ce premier procédé du document US 3,333,939 réside dans le fait que le revêtement empêche la distribution uniforme du sulfate d'ammonium et du soufre dans le sol. Le deuxième procédé présente l'inconvénient d'exiger une manipulation du soufre solide. La manipulation et le broyage du soufre élémentaire solide sont hautement dangereux en raison de la génération de poussière de soufre et des risques que la poussière de soufre prenne feu et explose. Comme mentionné dans une critique par H. P. Rothbaum et al (New Zealand Journal of Science, 1980, vol. 23, 377), les dangers d'explosion sont toujours dus à la poussière de soufre qui est inflammable. Par conséquent, une conception complexe du procédé est nécessaire pour garantir la sécurité du procédé.

Le document US 5,571,303 divulgue un procédé de fabrication d'engrais dans lequel on fait tout d'abord réagir de l'ammoniac, de l'eau et de l'acide phosphorique pour former du phosphate d'ammonium. Ensuite, le mélange phosphate d'ammonium / eau est mélangé avec du soufre fondu. Le mélange ainsi obtenu est maintenu à des températures de 120 - 150 °C jusqu'à granulation. Un inconvénient de ce procédé est la sécurité, c'est-à-dire que des concentrations élevées de soufre dans les poussières du processus peuvent conduire à des mélanges poussière - air potentiellement explosifs.

Le document EP 1560801 A1 divulgue un procédé pour la fabrication d'engrais à base de phosphate d'ammonium contenant du soufre consistant à combiner du soufre élémentaire, sous forme liquide, avec de l'ammoniac, de l'acide phosphorique et de l'eau.

Plusieurs documents de l'art antérieur, par exemple GB 1312314, US 2002/0139158, WO 97/16396, WO 02/090295, US 5,423,897 et US 3,926,841, ont divulgué l'utilisation d'agents de revêtement, incorporant des tensioactifs, pour réduire la formation et l'agglomération de poussière pendant l'utilisation et la manipulation d'engrais de type NPK.



Le document WO 2008/024007 divulgue un engrais au soufre, soit sous forme de granulés ou pellets globulaires constituant des mélanges solidifiés de soufre liquide et de bentonite, et de composants additionnels et micro-éléments fertilisants favorables, qui est caractérisé  
5 par sa teneur de 60 à 95 % en soufre, de 4 à 20 % en bentonite et de 1 à 8 % en lignosulfonate. Le lignosulfonate est incorporé dans les molécules d'engrais au soufre afin de permettre la formation de granulés ou pellets qui se dispersent aisément en contact avec l'humidité du sol en molécules de soufre de plus petite taille que les engrais connus de ce  
10 type.

Le document GB 2292140 divulgue également des compositions d'engrais à base de soufre / bentonite dans lesquelles de 1 à 30 % en poids d'une matière liante, telle qu'un lignosulfonate, peuvent être ajoutés afin de former des granulés appropriés pour l'application de  
15 soufre au sol.

Le document US 2004/0009878 décrit des particules contenant une composition d'engrais contenant de l'azote, de préférence à base d'urée, dans lesquelles un composant liant, tel qu'un lignosulfonate, est présent afin que le contact des particules avec de  
20 l'eau provoque la dispersion des particules en plus de 100 morceaux.

Le document WO 90/03350 divulgue un correctif de sol chimique à base de soufre sous la forme de pellets à usage agricole, ledit produit comprenant de la poudre de soufre volante, au moins 3 % en poids d'un produit inerte sélectionné dans le groupe consistant en argile,  
25 bentonite, kaolin et des mélanges de ceux-ci, et au moins 0,5 % en poids d'un agent mouillant, lesdits composants étant mélangés les uns avec les autres et soumis à une extrusion par voie humide et à un séchage subséquent pour obtenir lesdits pellets. Ledit agent mouillant peut être un sulfonate de lignine. Comme le document WO 90/03350 concerne la  
30 manipulation de la poudre de soufre qui est soumise à une extrusion (plutôt qu'à une granulation telle qu'utilisée selon la présente invention),

les enseignements qu'il contient ne sont pas pertinents pour le procédé selon la présente invention.

Indépendamment des améliorations divulguées dans l'art antérieur, des problèmes en matière de fabrication d'engrais à base de phosphate contenant du soufre élémentaire continuent à se poser. En particulier, la poussière et les risques d'explosion dus à la poussière de soufre élémentaire continuent à être un sujet de grande préoccupation. Par conséquent, il reste un besoin d'engrais et de procédés de fabrication de ces engrais qui diminueraient ou même empêcheraient les problèmes de sécurité rencontrés dans l'art antérieur.

#### Résumé de l'invention

Selon la présente invention, il est prévu un procédé de fabrication de compositions d'engrais contenant du soufre, ledit procédé comprenant les étapes consistant à:

- 15 a) produire une boue d'au moins une matière d'engrais à base de phosphate choisie dans le groupe consistant en phosphates d'ammonium, composés d'azote - phosphore - potassium (NPK) à base de phosphate d'ammonium, super phosphates et roches phosphatées partiellement acidulées;
- 20 b) mettre ladite boue en contact avec au moins un tensioactif anionique et (de préférence une phase liquide) du soufre élémentaire; et
- c) introduire le mélange obtenu à l'étape b) dans une unité de granulateur afin d'obtenir des granulés de la composition  
25 d'engrais,

dans lequel ladite au moins une matière d'engrais à base de phosphate est présente dans une quantité d'au moins 50 % en poids (de préférence de l'ordre de 560 à 99 % en poids), le soufre élémentaire est présent dans une quantité de l'ordre de 1 à 25 % en poids et ledit au moins un  
30 tensioactif anionique est présent dans une quantité de l'ordre de 0,001 % en poids à 3 % en poids sur la base du poids total de la composition d'engrais.



La présente invention fournit également une composition d'engrais comprenant:

- a) du soufre élémentaire dans une quantité de l'ordre de 1 à 25 % en poids, basée sur le poids total de la composition d'engrais;
- 5 b) au moins une matière d'engrais à base de phosphate choisie dans le groupe consistant en phosphates d'ammonium, composés d'azote - phosphore - potassium (NPK) à base de phosphate d'ammonium, super phosphates et roches phosphatées partiellement acidulées présent dans une quantité d'au moins 50
- 10 % en poids (de préférence de l'ordre de 50 à 90 % en poids), basée sur le poids total de la composition d'engrais; et
- c) au moins un tensioactif anionique présent dans une quantité de l'ordre de 0,001 % en poids à 3 % en poids, basée sur le poids global de la composition d'engrais,
- 15 dans laquelle ledit au moins un tensioactif anionique est dispersé dans toute la composition d'engrais.

#### Description détaillée de l'invention

On a à présent constaté de manière surprenante qu'une réduction de la concentration en soufre élémentaire dans les poussières

20 générées pendant la fabrication et la manipulation d'engrais contenant du soufre et des risques qui y sont associés (par exemple risques respiratoires et risques d'explosion) pouvait être obtenue pendant la production d'engrais à base de phosphate contenant du soufre, si au moins un tensioactif anionique est ajouté et dispersé dans toute la

25 composition d'engrais pendant la production.

Le soufre élémentaire utilisé dans la composition d'engrais et le procédé de la présente invention peut être obtenu d'une quelconque source appropriée. Dans une forme de réalisation de la présente invention, le soufre élémentaire est obtenu d'un processus industriel tel

30 que l'élimination de composants soufrés indésirables du gaz naturel.

Le soufre élémentaire utilisé peut être du soufre chimique de grande pureté (> 99.9% S) tel qu'obtenu du processus de Claus.



Cependant, le procédé de la présente invention peut utiliser du soufre élémentaire d'une pureté moins importante que cela. Citons comme exemples de matières contenant du soufre élémentaire le gâteau de filtre à soufre tel qu'obtenu d'opérations de fusion et filtration de soufre et du soufre obtenu de divers procédés chimiques et biologiques d'élimination de H<sub>2</sub>S gazeux. De manière typique, ces sources de soufre peuvent contenir de l'ordre de 30 à 99,9 % en poids, de préférence de 50 à 99,5 % en poids, mieux encore de 60 à 99,0 % en poids, de soufre.

Dans la présente invention, le soufre élémentaire est présent dans la composition d'engrais dans une quantité de l'ordre de 1 % en poids à 25 % en poids, basée sur le poids total de la composition d'engrais. Le soufre élémentaire est de préférence présent dans une quantité de l'ordre de 2 à 18 % en poids, mieux encore de l'ordre de 5 à 15 % en poids, basée sur le poids total de la composition d'engrais. La distribution la plus homogène de soufre dans et parmi tous les granulés est obtenue quand la teneur en soufre élémentaire est de l'ordre de 5 à 15 % en poids, sur la base du poids de la composition d'engrais totale.

La matière d'engrais à base de phosphate utilisée dans la composition et le procédé selon la présente invention est sélectionnée dans le groupe consistant en phosphates d'ammonium, composés d'azote - phosphore - potassium (NPK) à base de phosphate d'ammonium, super phosphates et roches phosphatées partiellement acidulées. Citons comme exemples de phosphates d'ammonium appropriés les phosphates de monoammonium et les phosphates de diammonium. Des superphosphates appropriés comprennent, sous toutefois y être limités, des superphosphates normaux et des superphosphates triples.

Il sera évident pour l'homme de métier que le choix de la matière d'engrais à base de phosphate dépendra de l'utilisation finale de la composition d'engrais.



Dans une forme de réalisation préférée de la présente invention, ladite au moins une matière d'engrais à base de phosphate consiste en au moins un phosphate d'ammonium.

Au moins un tensioactif anionique est requis par la présente invention. Des tensioactifs anioniques appropriés comprennent, sans toutefois y être limités, des dérivés de lignine tels que des lignosulfonates, des sulfonates aromatiques et des sulfonates aliphatiques et leurs condensés et dérivés formaldéhyde, des acides gras / carboxylates, des acides gras sulfonates et des esters phosphatiques d'alcoylates d'alkylphénol, de polyalkyléryle ou d'alkyle.

Les lignosulfonates sont connus et sont décrits, par exemple, dans Römpp Chemielexikon [Dictionnaire de chimie], 9th Edition, Volume 3, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart, N. Y. 1990, page 2511. Des lignosulfonates particulièrement appropriés sont les sels de métaux alcalins et / ou sels de métaux alcalino-terreux et / ou sels d'ammonium, par exemple les sels d'ammonium, de sodium, de potassium, de calcium ou de magnésium de l'acide lignosulfonique. On utilise de préférence les sels de sodium, de potassium ou de calcium et on utilise de préférence tout particulièrement les sels de sodium et / ou de calcium.

Naturellement, le terme lignosulfonates englobe aussi des sels mélangés de différents ions tels que le lignosulfonate de potassium/sodium, le lignosulfonate de potassium/calcium ou similaire, en particulier le lignosulfonate de sodium/calcium.

Les sulfonates aromatiques préférés sont des alkylnaphtalène sulfonates et leurs condensés; le groupe alkyle contient de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. Citons comme contre-ions typiques: proton, sodium, potassium, calcium, isopropyl ammonium, ammonium, alkanolamine, etc. Des alkylnaphtalène sulfonates exemplaires comprennent des sels métalliques et de sels organiques d'alkylnaphtalène sulfonates tels que le diisopropylnaphtalène sulfonate de sodium, le butylnaphtalène sulfonate de sodium, le nonylnaphtalène



sulfonate de sodium, le dibutylnaphtalène sulfonate de sodium et le dimethylnaphtalène sulfonate de sodium.

On préfère également des alkylbenzène sulfonates sont également préférés, en particulier ceux dans lesquels le groupe alkyle  
5 contient de 1 à 12 atomes de carbone.

Le tensioactif anionique est présent dans une quantité de l'ordre de 0,001 à 3 % en poids, basée sur le poids total de la composition d'engrais. Ledit au moins un tensioactif anionique est de  
10 préférence présent dans une quantité d'au moins 0,01 % en poids, de préférence d'au moins 0,05 % en poids, mieux encore d'au moins 0,08 % en poids, ce qui est encore mieux d'au moins 0,1 % en poids et idéalement d'au moins 0,15 % en poids par rapport au poids de la composition globale d'engrais. Ledit au moins un tensioactif anionique est de préférence présent dans une quantité d'au plus 2 % en poids,  
15 mieux encore d'au plus 1 % en poids, ce qui est encore mieux d'au plus 0,9 % en poids, idéalement d'au plus 0,5 % en poids, par rapport au poids de la composition globale d'engrais.

D'autres ingrédients peuvent être incorporés dans la composition d'engrais de la présente invention, afin d'ajuster la  
20 composition d'engrais à son usage final prévu. Citons comme exemples de micronutriments pour plante le bore, le sélénium, le sodium, le zinc, le manganèse, le fer, le cuivre, le molybdène, le cobalt, le calcium, le magnésium et des combinaisons de ceux-ci. Ces nutriments peuvent être fournis sous forme élémentaire ou sous la forme de sels, par exemple  
25 sulfates, nitrates, oxydes ou halogénures. On obtient de cette façon des granulés enrichis en nutriments pour plante. La quantité de nutriments pour plante dépend du type d'engrais nécessaire et est typiquement de l'ordre de 0,1 à 5 % en poids, basée sur le poids total des granulés.

Dans le procédé de la présente invention, la boue d'au  
30 moins une matière d'engrais à base de phosphate est typiquement une boue aqueuse. Celle-ci peut être formée par le mélange de la matière ou des matières d'engrais à base de phosphate requises et d'eau ou peut

être formée par la production in situ de la matière d'engrais à base de phosphate dans un milieu aqueux.

Un exemple de cette dernière est la production d'un phosphate d'ammonium ou d'un autre composé NPK à base de phosphate en faisant réagir de l'ammoniac, de l'acide phosphorique et de l'eau dans une unité de réacteur. Dans une telle forme de réalisation de la présente invention, l'acide phosphorique est typiquement fabriqué en faisant réagir de l'acide sulfurique avec de la roche phosphatée ou est de l'acide phosphorique disponible dans le commerce. Pour éviter l'introduction d'eau de processus en excès, l'ammoniac peut être introduit comme une solution aqueuse concentrée ou comme de l'ammoniac gazeux ou liquide anhydre, de préférence comme de l'ammoniac anhydre. L'avantage d'avoir un mélange avec aussi peu d'eau que possible consiste en ce que toute eau additionnelle introduite dans un processus de fabrication d'engrais doit être manipulée au cours du processus et éliminée à un stade ultérieur. La teneur en eau du mélange de phosphate d'ammonium est de préférence maintenue aussi basse que possible, de préférence de l'ordre de 10 à 20 % en poids par rapport au poids total du mélange, mieux encore de l'ordre de 12 à 15 % en poids par rapport au poids total du mélange.

Les quantités d'ammoniac et d'acide phosphorique sont ajustées pour obtenir une boue pompable convenant pour la granulation et la qualité finale du produit désiré. Pour la production de phosphate de monoammonium contenant du soufre (S-MAP), le rapport molaire azote - phosphore est typiquement maintenu entre des valeurs de l'ordre de 0,4 à 0,7 quand on utilise un mode de 'titrage direct' et de l'ordre de 1,2 à 1,5 quand on utilise un mode de 'titrage en retour'. Dans les deux cas, le rapport molaire final azote - phosphore est ajusté à 1. Pour la production de phosphate de diammonium contenant du soufre (S-DAP), le rapport molaire azote - phosphore est typiquement maintenu dans la plage de 1,2 à 1,5, ajusté à une valeur de l'ordre de 1,8 à 2,0 pour le produit final.

De manière typique, la réaction a lieu à pression atmosphérique et à des températures de l'ordre de 100 °C à 150 °C. L'eau ou l'acide sulfurique est de préférence ajouté dans l'unité de réacteur pour contrôler la température du mélange. De manière typique, 5 de l'eau peut être ajoutée quand une réduction de température est nécessaire et de l'acide sulfurique peut être ajouté quand une augmentation de température est nécessaire et / ou quand un peu de soufre de sulfate est souhaitable dans la composition d'engrais finale.

Dans une forme de réalisation de la présente invention, la 10 phase liquide comprenant du soufre comprend une boue de particules de soufre dans un milieu aqueux (comme de l'eau, une solution de phosphate d'ammonium, de l'acide phosphorique, du sulfate d'ammonium ou une combinaison de ceux-ci). Dans cette forme de réalisation, les particules de soufre sont dispersées ou suspendues dans la boue. Les 15 particules de soufre ont de préférence une taille d'au moins 0,5 micron, de préférence d'au moins 5,0 microns, mieux encore d'au moins 10 microns, ce qui est encore mieux d'au moins 30 microns. Les particules de soufre ont de préférence une taille d'au plus 250 microns, de préférence d'au plus 200 microns, mieux encore d'au plus 150 microns, 20 idéalement d'au plus 100 microns. Pour éviter l'élimination de l'eau excédentaire à un stade ultérieur du processus, la teneur en eau de la boue de soufre est typiquement maintenue aussi basse que possible, de préférence de l'ordre de 10 à 40 % en poids sur la base du poids total du mélange, mieux encore de l'ordre de 15 à 30 % en poids sur la base du 25 poids total de la boue. Dans le cas où les particules de soufre sont suspendues dans la boue, la boue de soufre est de préférence agitée ou mélangée dans un appareil approprié (par exemple un appareil broyeur à fort cisaillement) pour homogénéiser la boue avant de l'introduire dans le processus de fabrication.

30 Dans cette forme de réalisation, on préfère que la boue de soufre contienne des particules de soufre qui sont dispersées dans le milieu aqueux (tel que de l'eau ou similaire). Ce type de boue,

dénommée ci-après boue de soufre dispersée ou émulsifiée, comprend des particules de soufre dispersées dans un milieu aqueux, de préférence des particules de soufre de taille micronique dispersées dans le milieu aqueux. Les particules de soufre sont maintenues en dispersion  
5 de manière appropriée pendant toute l'addition d'un émulsifiant approprié et / ou d'un modificateur de viscosité pour obtenir une boue pompable. Des émulsifiants et des modificateurs de viscosité appropriés sont connus dans l'état de la technique et ne sont pas critiques pour l'invention. Un avantage de l'utilisation de particules de soufre dispersées  
10 réside dans le fait que le dépôt de particules de soufre est maintenu à un minimum et que le soufre est distribué de manière plus homogène dans tout le milieu aqueux. Donc, la nécessité d'agiter ou de mélanger avant d'introduire la boue de soufre dans l'unité de réacteur est réduite. De manière typique, la boue est introduite par pompage de la boue d'une  
15 unité de réservoir de boue de soufre dans une unité de réacteur.

Dans une forme de réalisation préférée de la présente invention, la phase liquide comprenant du soufre comprend du soufre fondu. Du soufre fondu peut être obtenu à partir de soufre solide par fusion dans un appareil de fusion approprié, par exemple un four de  
20 fusion tubulaire.

L'utilisation de soufre fondu est avantageuse quand le soufre est obtenu dans l'état fondu à partir d'un processus industriel. Des processus pour éliminer des composants soufrés indésirables du gaz naturel produisent en général du soufre à l'état fondu et l'utilisation de ce  
25 soufre fondu directement dans le procédé de fabrication d'engrais selon l'invention évite de devoir recourir à des étapes additionnelles telles que le formage et le broyage du soufre, pour obtenir une boue de soufre. Un avantage additionnel de l'utilisation de soufre fondu réside dans le fait qu'on n'introduit pas d'eau additionnelle dans le processus de fabrication  
30 d'engrais. Quand on ajoute du soufre élémentaire à l'état fondu, la température du mélange contenant du soufre est de préférence maintenue au-dessus du point de fusion du soufre, de préférence à des

températures de l'ordre de 115 °C à 150 °C. Dans un processus typique, le soufre fondu est ajouté dans un réacteur à cette température, avant que le mélange de réaction soit introduit dans un granulateur.

Ledit au moins un tensioactif anionique peut être fourni  
5 sous une quelconque forme convenant pour être mélangée avec le soufre dans une phase liquide et / ou la boue d'au moins une matière d'engrais à base de phosphate.

Ledit au moins un tensioactif anionique peut être ajouté au soufre dans une phase liquide, avant d'être mis en contact avec ladite au  
10 moins une matière d'engrais à base de phosphate. En variante, ledit au moins un tensioactif anionique peut être ajouté directement à la boue d'au moins une matière d'engrais à base de phosphate avant ou après avoir été mis en contact avec le soufre ou peut être ajouté directement dans le granulateur.

15 Dans une forme de réalisation préférée de la présente invention, ledit au moins un tensioactif anionique est ajouté directement à la boue d'au moins une matière d'engrais à base de phosphate.

La référence dans le présent document à un granulateur est une référence à un dispositif pour former des granulés ou pellets d'un  
20 produit engrais. Des granulateurs couramment utilisés sont décrits dans le Chemical Engineers' Handbook de Ferry au chapitre 20 (1997).

Les granulateurs préférés sont des granulateurs à tambour rotatif ou des assiettes de granulation. De manière typique, le mélange est pompé et distribué sur un lit roulant de matière dans un granulateur à tambour  
25 rotatif. Des granulés sont formés dans le granulateur.

Le soufre dans les compositions d'engrais contenant du soufre selon l'invention peut être incorporé dans des granulés comprenant ladite au moins une matière d'engrais à base de phosphate, ou le soufre peut être distribué sur les granulés ou le soufre peut être  
30 incorporé dans les granulés et distribué sur les granulés.

La référence dans le présent document à des granulés est une référence à des particules discrètes. Ces particules comprennent

ladite au moins une matière d'engrais à base de phosphate, ledit au moins un tensioactif anionique et du soufre élémentaire.

Ledit au moins un tensioactif anionique est dispersé dans toute la composition d'engrais. C'est-à-dire que ledit au moins un  
5 tensioactif anionique est incorporé dans les granulés et n'existe pas uniquement dans une couche de surface.

En option, de l'eau et de la vapeur peuvent aussi être chargées dans le granulateur pour contrôler la température du processus de granulation si nécessaire.

10 De l'ammoniac additionnel et / ou des particules d'engrais recyclées peuvent être ajoutées dans l'unité de granulateur. Les particules d'engrais recyclées ajoutent des agents de granulation et de nucléation. Elles sont obtenues à partir du produit engrais final. Elles ont de manière appropriée de petites tailles de particule (ce que l'on appelle  
15 des fines hors spécifications). Le recyclage de fines est également décrit dans le document US 3,333,939.

Les granulés des compositions d'engrais contenant du soufre obtenus après l'étape de granulation sont facultativement séchés dans une unité de séchage. Dans une forme de réalisation préférée, les  
20 granulés sont séchés par air dans l'unité de séchage, évitant ainsi le besoin d'équipement de séchage supplémentaire. En variante, on utilise des unités de séchage dans lesquelles le transfert de chaleur pour le séchage est accompli par contact direct entre le solide mouillé et les gaz chauds, permettant ainsi une étape de séchage plus rapide. De manière  
25 typique, l'unité de séchage est un tambour rotatif.

Dans un processus préféré selon l'invention, les granulés sont triés par taille dans une unité de tri (criblage) pour obtenir une distribution de taille plus uniforme. De manière typique, les granulés surdimensionnés sont broyés à moins de 1 mm et sont ramenés avec les  
30 granulés sous-dimensionnés dans le granulateur comme matière dite de recyclage ("fines hors spécifications"). Une plage granulométrique préférée pour les granulés est de l'ordre de 1,5 à 5,0 mm, mieux encore





de l'ordre de 2 à 4 mm, exprimée comme le diamètre moyen des granulés. L'utilisation de granulés qui entrent dans cette plage est plus susceptible de permettre une distribution plus homogène des ingrédients d'engrais dans le sol quand on applique les granulés au sol.

5 On se rendra compte que les paramètres du processus dans l'unité de réacteur et dans l'unité de granulateur doivent être ajustés en fonction des produits désirés.

Après un processus de fabrication typique selon l'invention, on obtient des compositions d'engrais contenant du soufre, facultativement enrichies en nutriments pour plante.

### Exemples

Les exemples suivants non limitatifs illustrent l'invention. Les exemples 1 et 2 ne sont pas conformes à la présente invention (pas d'utilisation d'un tensioactif), tandis que les exemples 3 - 9 sont conformes à l'invention. Les exemples ont été réalisés comme suit:

### Exemples 1 et 2 (non conformes à la présente invention)

Pendant chaque exemple, de l'acide phosphorique a été chargé dans un pré-neutraliseur (PN). De l'ammoniac a alors été introduit dans le PN. Du soufre élémentaire (SE) fondu a été préparé dans une cuve séparée de laquelle il a été autorisé à déborder pour entrer par le dessus du PN par gravité par une conduite de trop-plein. La température moyenne du soufre fondu maintenue pendant tout le programme d'essai était approximativement de 135°C.

La boue de phosphate d'ammonium / SE résultante a alors été transférée du PN dans un granulateur à tambour. De l'ammoniac gazeux a été chargé dans le granulateur via un tuyau perforé immergé sous le lit roulant de matière dans le granulateur. De la matière de recyclage a également été chargée dans le granulateur. La matière de recyclage consistait en la fraction sous-dimensionnée provenant des cribles et les fractions surdimensionnées broyées. Si nécessaire, pour contrôler la granulation, de la matière de la taille du produit a été déviée et ramenée dans le granulateur.

De la matière granulaire humide provenant du granulateur a été déchargée dans un tambour rotatif fonctionnant à une vitesse de rotation de 7 t/min.. Un collecteur de poussière de type cyclone était situé dans le conduit d'air de processus entre la décharge du séchoir et le ventilateur aspirant.

La matière a été transférée du séchoir vers un système de crible vibrant mécaniquement afin de produire de la matière de produit entre 2,36 mm et 4,00 mm. La matière surdimensionnée provenant du système de crible a été acheminée vers un broyeur à chaîne. La matière broyée déchargée du broyeur à chaîne a été ramenée vers le système de crible. La matière sous-dimensionnée provenant du système de crible a été ramenée dans le granulateur avec une fraction contrôlée de la matière de la taille du produit pour maintenir une granulation optimale. La fraction de la taille du produit provenant du système de crible a été chargée dans un refroidisseur rotatif.

L'appareil était également équipé d'un système de poussière fugitive afin de collecter des échantillons de poussière. Les entrées du cyclone du séchoir et du cyclone pour poussière fugitive ont été échantillonnées deux fois pendant des périodes de 4 heures chacune. Les échantillons ont été analysés afin de déterminer la teneur en soufre de la poussière collectée.

Les échantillons de flux d'air ont été analysés pour déterminer la teneur en soufre total (ST) et en soufre de sulfate ( $\text{SO}_4^{+}\text{-S}$ ). Les valeurs SE ont été obtenues en soustrayant les valeurs de soufre de sulfate ( $\text{SO}_4^{+}\text{-S}$ ) des valeurs de soufre total (ST).

#### Exemples 3 et 4

Ces exemples ont été exécutés selon la méthode des exemples 1 et 2 ci-dessus, sauf que du lignosulfonate de calcium a été ajouté (comme tensioactif anionique) directement à la boue du PN en utilisant une pompe péristaltique pour obtenir une concentration voulue de 0,2 % en poids dans le produit final.

La figure 1 montre les rapports de soufre élémentaire (SE) entre la sousverse du cyclone du séchoir et les produits des exemples 1 à 4.

#### Exemples 5 et 6

5 Le processus des exemples 3 et 4 a été répété, sauf que du lignosulfonate de calcium a été ajouté directement à la boue du PN en utilisant une pompe péristaltique pour obtenir les concentrations voulues montrées sur les figures 2 et 3 dans le produit final.

10 La figure 2 illustre le rapport de soufre total entre les surverses du cyclone et le produit pour une série de concentrations du tensioactif lignosulfonate de calcium telles qu'utilisées dans les exemples 2 (0 % en poids), 4 (0,2 % en poids), 5 (0,5 % en poids), et 6 (0,65 % en poids) pour les surverses du cyclone tant du séchoir (série 1) que de la poussière fugitive (série 2). Le soufre total se réfère à la somme du  
15 soufre total et du soufre de sulfate.

La figure 3 illustre le rapport de soufre élémentaire entre les sousverses du cyclone et le produit pour une série de concentrations du tensioactif lignosulfonate de calcium (de nouveau tel qu'utilisé dans les exemples 2 et 4 - 6) pour les sousverses du cyclone tant du séchoir  
20 (série 1) que de la poussière fugitive (série 2).

#### Exemple 7

Le processus des exemples 1 et 2 a été répété, sauf que du Marasperse CBoS-4 (un tensioactif anionique à base de lignosulfonate de sodium, disponible auprès de LignoTech USA, Inc. (Rothschild, WI,  
25 USA) a été ajouté au moyen d'une vis de distribution dans une partie de l'eau de lavage. La solution résultante a été introduite dans la boue du PN pour obtenir une concentration de 0,15 % en poids de Marasperse CBoS-4, sur la base du poids total de la composition d'engrais.

#### Exemple 8

30 Le processus des exemples 1 et 2 a été répété, sauf que du Marasperse AG (un tensioactif anionique à base de lignosulfonate de sodium, disponible auprès de LignoTech USA, Inc. (Rothschild, WI, USA)

a été ajouté au moyen d'une vis de distribution dans une partie de l'eau de lavage. La solution résultante a été introduite dans la boue du PN pour obtenir une concentration de 0,15 % en poids de Marasperse AG, sur la base du poids total de la composition d'engrais.

5 Exemple 9

Le processus des exemples 3 et 4 a été répété, sauf que du Morwet D-425 (un tensioactif anionique à base de condensat d'alkylnaphtalène sulfonate, disponible auprès de AkzoNobel Surface Chemistry AB (Stenungsund, Suède)) a été ajouté directement à la boue du PN en utilisant une pompe péristaltique pour obtenir une concentration de 0,063 % en poids de Morwet D-425, sur la base du poids global de la composition d'engrais.

La figure 4 montre les rapports de soufre élémentaire entre les sousverses du cyclone du séchoir et le produit des exemples 2, 4, et 6 - 9.

15 Discussion

Comme on peut l'apprendre d'après la figure 1, les rapports de soufre élémentaire entre les sousverses du cyclone et le produit de composition d'engrais sont nettement inférieurs pour les exemples 3 et 4 selon la présente invention (contenant un tensioactif) par comparaison avec les exemples 1 et 2. Donc, la concentration de soufre élémentaire dans les poussières du processus générées dans les processus des exemples 3 et 4 est nettement inférieure, avec pour résultat une réduction de la poussière de soufre et des risques d'explosion.

25 D'après les figures 2 et 3, on peut apprendre qu'on préfère selon la présente invention que le tensioactif anionique soit présent dans une quantité d'au moins 0,05 au moins, de préférence d'au moins 0,1 % en poids, mieux encore d'au moins 0,2 % en poids.

La figure 4 montre les rapports de soufre élémentaire pour les sousverses du cyclone de séchoir pour les exemples 2 (non conforme à la présente invention), 4 et 6- 9. D'après la figure 4, on peut apprendre



que l'effet de la présente invention peut être obtenu avec diverses chimies de tensioactif anionique.



REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de compositions d'engrais contenant du soufre, ledit procédé comprenant les étapes consistant à:

- 5 a) produire une boue d'au moins une matière d'engrais à base de phosphate choisie dans le groupe consistant en phosphates d'ammonium, composés d'azote - phosphore - potassium (NPK) à base de phosphate d'ammonium, super phosphates et roches phosphatées partiellement acidulées;
- 10 b) mettre ladite boue en contact avec au moins un tensioactif anionique et une phase liquide de soufre élémentaire; et
- c) introduire le mélange obtenu à l'étape b) dans une unité de granulateur afin d'obtenir des granulés de la composition d'engrais,

15 dans lequel ladite au moins une matière d'engrais à base de phosphate est présente dans une quantité de l'ordre d'au moins 50 % en poids, le soufre élémentaire est présent dans une quantité de l'ordre de 1 à 25 % en poids et ledit au moins un tensioactif anionique est présent dans une quantité de l'ordre de 0,001 à 3 % en poids basée sur le poids global de la composition d'engrais.

20 2. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 1, dans lequel le soufre élémentaire comprend du soufre fondu.

3. Procédé tel que revendiqué dans la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel ledit au moins un tensioactif anionique consiste en un lignosulfonate.

25 4. Procédé tel que revendiqué dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel ledit au moins un tensioactif anionique est présent dans une quantité de l'ordre de 0,05 à 3 % en poids, de préférence de 0,1 à 2,0 % en poids par rapport au poids de la composition globale d'engrais.

30 5. Composition d'engrais comprenant:

- a) du soufre élémentaire dans une quantité de l'ordre de 1 à 25 % en poids, basée sur le poids total de la composition d'engrais;

- b) au moins une matière d'engrais à base de phosphate choisie dans le groupe consistant en phosphates d'ammonium, composés d'azote - phosphore - potassium (NPK) à base de phosphate d'ammonium, super phosphates et roches phosphatées partiellement acidulées présente dans une quantité d'au moins 50 % en poids, basée sur le poids total de la composition d'engrais; et
- 5
- c) au moins un tensioactif anionique présent dans une quantité de l'ordre de 0,001 à 3 % en poids basée sur le poids global de la composition d'engrais,
- 10 dans laquelle ledit au moins un tensioactif anionique est dispersé dans toute la composition d'engrais.

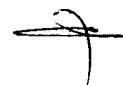
6. Composition d'engrais telle que revendiquée dans la revendication 5, dans laquelle ledit au moins un tensioactif anionique consiste en un lignosulfonate.

15 7. Composition d'engrais telle que revendiquée dans la revendication 6, dans laquelle ledit au moins un tensioactif anionique consiste en un lignosulfonate choisi dans le groupe consistant en sels de métaux alcalins et / ou sels de métaux alcalino-terreux et / ou sels d'ammonium, de l'acide lignosulfonique.

20 8. Composition d'engrais telle que revendiquée dans l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans laquelle ledit au moins un tensioactif anionique est présent dans une quantité de l'ordre de 0,05 à 3 % en poids, de préférence de 0,1 % en poids à 2,0 % en poids par rapport au poids de la composition globale d'engrais.

25 9. Utilisation d'un tensioactif anionique pour réduire la teneur en soufre élémentaire dans la poussière de processus générée dans un procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.

30



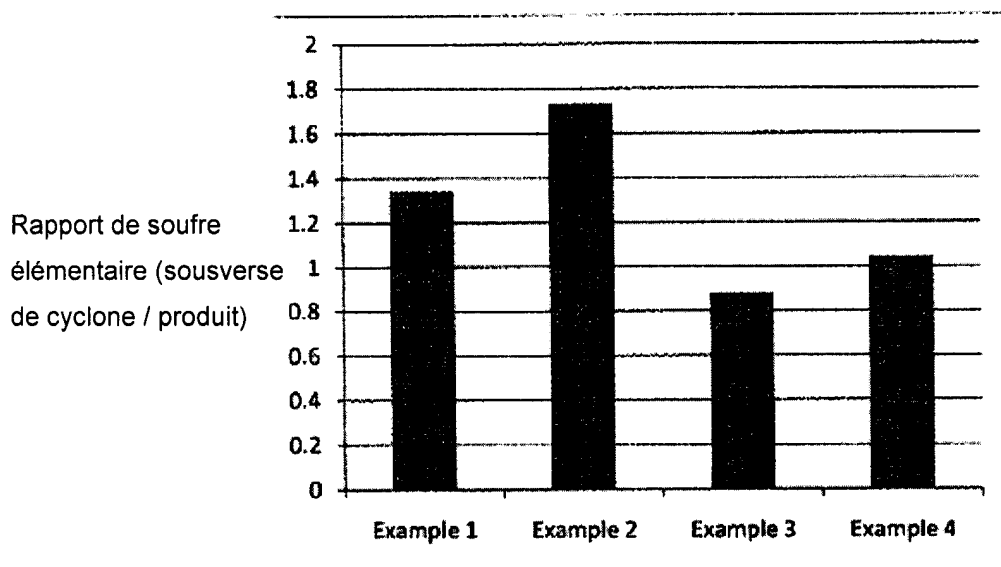


Figure 1 - Rapports de soufre élémentaire pour le cyclone de séchoir, Exemples 1 à 4

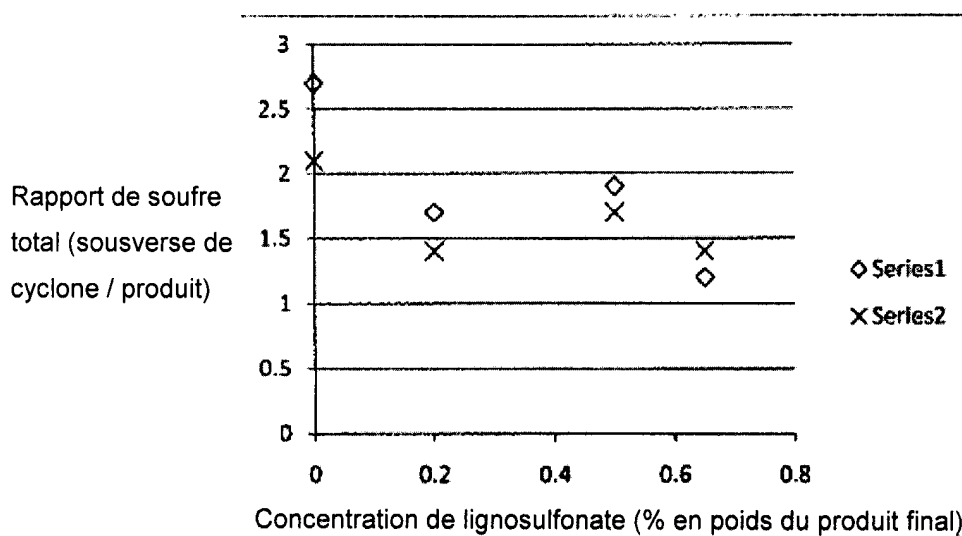


Figure 2 - Rapports de soufre total pour les surverses de cyclone de séchoir (série 1) et de poussière fugitive (série 2) pour différentes concentrations de lignosulfonate

A



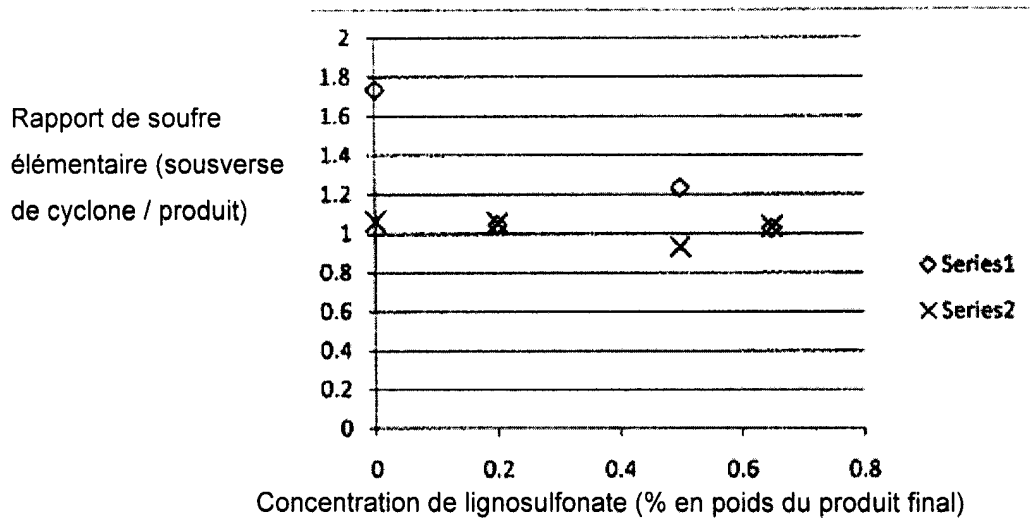


Figure 3 - Rapports de soufre total pour les sousverses de cyclone de séchoir (série 1) et de poussière fugitive (série 2) pour des concentrations différentes de lignosulfonate

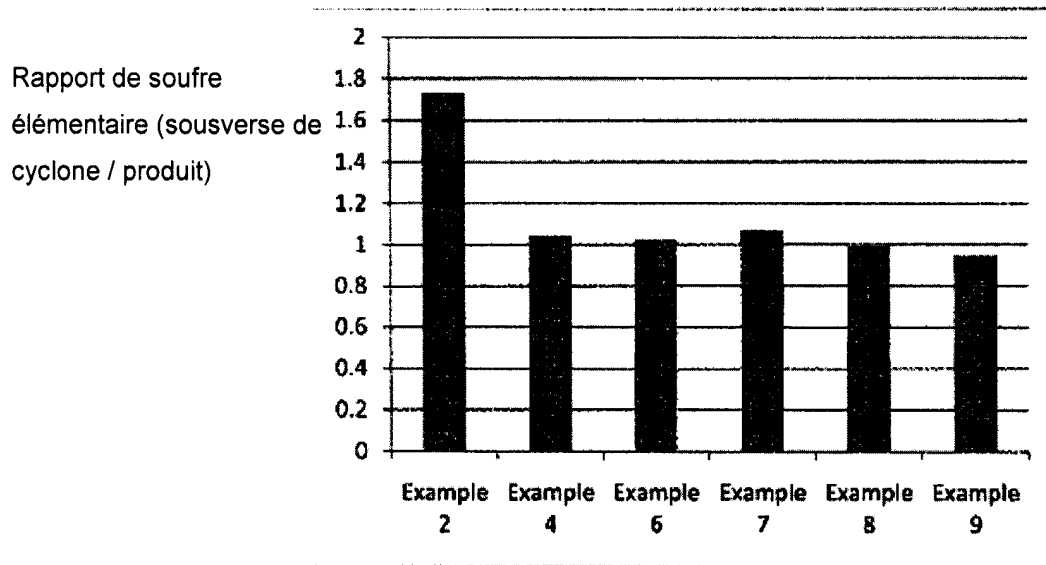


Figure 4 - Rapports de soufre élémentaire pour les sousverses de cyclone de séchoir pour différentes espèces de tensioactif anionique

*A*