



(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 38221 A1** (51) Cl. internationale : **C05C 9/02; C05C 3/00**
- (43) Date de publication : **30.12.2016**

-
- (21) N° Dépôt : **38221**
- (22) Date de Dépôt : **24.06.2015**
- (71) Demandeur(s) : **MASH CHEMICALS, 12-14 RUE DE L'ALUN - B 4600 (BE)**
- (72) Inventeur(s) : **FRANCIS GEORGES**
- (74) Mandataire : **N'CIRI HICHAM**

-
- (54) Titre : **PROCESSUS DE PREPARATION D'UN ENGRAIS AZOTE ET DE L'ENGRAIS OBTENU DE LA SORTE**
- (57) Abrégé : Processus de production d'un engrais azoté et engrais obtenu selon ce processus. La présente invention concerne un processus de préparation, dans un réacteur discontinu, d'au moins 10 tonnes d'engrais azoté liquide avec une teneur en azote de 20 à 32 % en poids. Ce processus comprend au moins l'ajout progressif pendant au moins 15 minutes d'une solution d'ammoniac à la solution d'urée-formaldéhyde de sorte que la température du milieu réactionnel augmente progressivement et de manière contrôlée jusqu'à atteindre 80 à 95 °C. L'engrais azoté liquide préparé selon ce processus a une teneur en azote de 20 à 34 % en poids.

5

10

Résumé

Processus de production d'un engrais azoté et engrais obtenu selon ce processus.

15 La présente invention concerne un processus de préparation, dans un réacteur discontinu, d'au moins 10 tonnes d'engrais azoté liquide avec une teneur en azote de 20 à 32 % en poids. Ce processus comprend au moins l'ajout progressif pendant au moins 15 minutes d'une solution d'ammoniac à la solution d'urée-formaldéhyde de sorte que la température du milieu réactionnel augmente progressivement et de manière contrôlée jusqu'à atteindre 80 à 95 °C.

20 L'engrais azoté liquide préparé selon ce processus a une teneur en azote de 20 à 34 % en poids.

Processus de préparation d'un engrais azoté et de l'engrais obtenu de la sorte.

5 La présente invention concerne un processus de préparation, dans un réacteur discontinu d'au moins une tonne, d'un engrais azoté liquide, avec une teneur en azote de 20 à 32% en poids, et de l'engrais obtenu selon ce processus.

10 Différents processus de production d'engrais azotés liquides ont déjà été proposés par le passé.

Par exemple, la publication WO 02/16458 présente un processus de préparation d'un engrais azoté liquide stable comprenant les étapes suivantes :

15 1) La préparation d'un mélange de formaldéhyde, d'urée et d'ammoniac dans une solution basique, dont le rapport molaire formaldéhyde/urée/ammoniac est d'environ 0,6-1/1,0/0,25-0,35.

2) Le chauffage de la solution jusqu'à une température d'environ 80 à 95°C et le maintien de cette température et d'un pH d'au moins 7 pendant au moins 45 minutes.

20 3) Le refroidissement de la solution jusqu'à une température inférieure à environ 50°C, et l'ajustement du pH à 9,5 jusqu'à environ 10,5.

Ce processus est réalisé dans des réacteurs. On a observé que l'étape qui consiste en la préparation d'un mélange de formaldéhyde, d'urée et d'ammoniac était
25 relativement importante pour l'obtention d'un engrais stable et transparent qui a des caractéristiques particulières de contrôle et de séparation de l'azote ainsi que des caractéristiques de séparation rapide de l'azote.

Cette publication ne précise pas l'importance de l'étape de préparation d'un mélange de formaldéhyde, d'urée et d'ammoniac.

30

La publication EP1254878 concerne un processus de préparation d'un engrais azoté liquide transparent à stabilité élevée comprenant, comme le processus décrit dans la publication WO 02/16458, une étape de préparation d'un mélange de
35 formaldéhyde, d'urée et d'ammoniac, une étape de chauffage à une température de 70 à 110°C pendant 10 à 30 minutes et une étape de refroidissement jusqu'à une température inférieure à celle de chauffage. Comme indiqué dans une méthode italienne, le processus présenté dans la publication EP1254878 ne comprend qu'une étape réactionnelle de 70 à 110°C pendant 10 à 30 minutes. Ce processus vise donc à limiter le temps total de réaction à une température supérieure à 70°C
40 pour s'assurer que la composition de l'engrais a une teneur importante en urée qui n'a pas réagi ou d'urée libre.

Lorsque ce processus se déroule dans des réacteurs d'une ou plusieurs tonnes, par exemple, la composition de l'engrais est instable et/ou non transparente et/ou a des propriétés de séparation de l'azote variables. Cette publication ne précise pas
45 l'importance de l'étape de préparation d'un mélange de formaldéhyde, d'urée et d'ammoniac.

Contrairement au processus en une étape présenté dans la publication EP1254878, le processus concerné par la présente invention est un processus en deux étapes, c'est-à-dire qu'il comprend une première réaction contrôlée au moment de l'addition contrôlée de l'ammoniac à la solution urée-formaldéhyde et une seconde étape réactionnelle après l'addition de la totalité de l'ammoniac.

On a observé que grâce à un processus qui comprend une ou plusieurs des caractéristiques présentées dans cette description, il était possible de préparer un engrais azoté liquide transparent et stable qui a des propriétés de libération de l'azote très fiables dans chaque réacteur même si les concentrés d'urée-formaldéhyde utilisés présentent des variations de rapport molaire formaldéhyde-urée et de certaines propriétés. Le processus décrit dans la présente invention permet de produire un engrais riche en azote sous forme d'urée de méthylène condensé ou polymérisé, comme par exemple un engrais riche en triazone. Par exemple, plus de 50 % en poids (c'est-à-dire entre 55 et 70 % en poids) de l'azote est présent dans la composition sous forme d'urée de méthylène et entre 30 et 45 % en poids de l'azote est présent sous forme d'azote uréique.

On a également découvert que la présence de certains ions chlorure dans le milieu réactionnel était favorable au contrôle de la réaction, tout en augmentant la stabilité de la composition à basse température et sans altérer les propriétés de l'engrais.

Ce processus vise donc à produire, dans un réacteur discontinu, au moins une tonne (idéalement au moins 5 tonnes et de préférence au moins 10 tonnes), d'engrais azoté liquide avec 20 à 30 % en poids d'azote. Le processus doit au moins inclure les étapes suivantes à pression atmosphérique :

Étape A : Une solution aqueuse de formaldéhyde et d'urée est préparée dans un réacteur discontinu en mélangeant au moins des composés du groupe comprenant de l'eau, du formaldéhyde, de l'urée, des concentrés d'urée-formaldéhyde et leur mélange et au moins une base. La solution aqueuse préparée doit avoir un rapport urée/formaldéhyde entre 1,05 et 1,45 (idéalement, il doit être compris entre 1,2 et 1,4).

Étape B : Une solution aqueuse d'ammoniac, avec une teneur en ammoniac de 20 à 32 % en poids, est ajoutée à la solution aqueuse de formaldéhyde et d'urée préparée à l'étape A dans le réacteur discontinu. Une base peut être ajoutée pour contrôler le pH.

Étape C : La solution préparée à l'étape B est chauffée et maintenue à une température entre 80 et 100°C pendant au moins 30 minutes (idéalement moins de 75 minutes) en conservant un pH de 8 à 10,5 grâce à l'ajout d'une base. Il faut ajouter suffisamment de solution d'ammoniac pour que le rapport molaire NH_3 /urée soit compris entre 0,2 et 0,4 (idéalement, il doit être compris entre 0,25 et 0,30).

Étape D : La solution préparée à l'étape C est refroidie jusqu'à atteindre une température inférieure à 40°C à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur discontinu. Ce processus est en outre caractérisé par le fait que :

- La solution préparée à l'étape A est chauffée à une température comprise entre 55 et 65°C pendant au moins 5 minutes.

- 5
- 10
- Alors que la température de la solution préparée à l'étape A est toujours supérieure à 40°C, l'étape B commence grâce à l'ajout progressif de la solution aqueuse d'ammoniac pendant au moins 15 minutes afin de contrôler l'augmentation progressive de la température de la solution jusqu'à ce que celle-ci atteigne une température comprise entre 80 et 95°C (cette méthode est avantageuse car elle permet un meilleur contrôle du caractère basique du milieu réactionnel, avec ou sans l'ajout d'une base, telle que NaOH, ou avec l'ajout d'une quantité limitée d'une base, telle que NaOH).
 - L'étape C commence tant que la température de la solution préparée à l'étape B est supérieure à 75°C.

15

20

25

Au cours du processus concerné par la présente invention, l'ajout de la solution d'ammoniac à la solution de formaldéhyde et d'urée, éventuellement sous forme d'un précondensat, est bien contrôlé afin d'éviter autant que possible la formation de composés de polymérisation avec une masse moléculaire élevée. Cela signifie qu'il faut préparer un produit de réaction du mélange urée/formaldéhyde/ammoniac qui a un profil plus précis et comporte moins de composés hautement polymérisés ou condensés et moins de produits faiblement polymérisés ou condensés. Une réaction exothermique a été observée si une trop grande quantité d'ammoniac est ajoutée à la solution d'urée et de formaldéhyde. Au cours de ce processus, la réaction exothermique est contrôlée pour qu'elle soit aussi faible que possible, voire très faible ou très bien contrôlée. L'ajout bien contrôlé d'ammoniac ou de solution d'ammoniac au mélange réactionnel (pendant la réaction) permet une réaction adéquate et plus sécurisée, ce qui permet d'éviter la surchauffe de certaines zones de réaction.

30

Idéalement, à l'étape B, l'augmentation progressive de la température de la solution suit un modèle relativement linéaire de chauffage avec une marge d'erreur de -2°C et +2°C.

35

Il est préférable que l'étape B dure au moins 25 minutes (idéalement au moins 35 minutes), par exemple de 35 à 75 minutes et surtout de 40 à 55 minutes.

40

45

Un ou plusieurs des éléments suivants et surtout une combinaison de plusieurs des éléments suivants composent les détails et caractéristiques des variantes privilégiées de cette invention :

- La température à la fin de l'étape B est comprise entre 80 et 85°C.
- L'étape C dure au moins 45 minutes.
- L'étape B commence quand l'urée ajoutée à l'étape A est complètement dissoute.
- Au cours de l'étape B, le pH de la solution est contrôlé grâce à l'ajout d'une base qui permet d'obtenir un pH compris entre 8 et 10,5 (idéalement, il doit être compris entre 8,5 et 9,5).
- À l'étape B, le chauffage de la solution est contrôlé pour que la température augmente de moins de 2°C/minute. L'augmentation idéale de la température est de moins de 1,5°C/minute.

- À l'étape B, le chauffage de la solution est contrôlé pour que la température augmente de moins de 1,2°C/minute. L'augmentation idéale de la température est égale ou inférieure à 1°C/minute.
- À l'étape D, le pH de l'engrais liquide est maintenu entre 8 et 10,5 (idéalement entre 9,8 et 10,2) grâce à l'ajout d'une base.
- À l'étape D, la température de l'engrais liquide est diminuée pour passer de 80/90°C à 40°C. La vitesse moyenne à laquelle la température baisse est supérieure à 1°C/minute.
- L'étape A se déroule comme suit :
 - L'eau, les concentrés d'urée-formaldéhyde et la base sont mélangés et chauffés jusqu'à ce que le mélange atteigne une température comprise entre 55 et 65°C. Il est possible d'ajouter une base supplémentaire pour s'assurer que le pH soit compris entre 8 et 10.
 - Quand ce mélange d'eau, d'urée-formaldéhyde et de base atteint une température d'au moins 50°C, l'urée est ajoutée et mélangée. Le nouveau mélange est chauffé à une température comprise entre 50 et 60°C. Cette température est maintenue pendant au moins 10 minutes et le pH est conservé entre 8 et 10 (il doit idéalement se situer entre 8,5 et 9). Une base peut être ajoutée si nécessaire.
- Au moins une base du groupe comprenant de l'hydroxyde de sodium, de la triéthanolamine et leur mélange est utilisée au cours d'une ou de plusieurs étapes. Elle est idéalement utilisée à toutes les étapes du processus.
- À l'étape C, une base est ajoutée de manière continue à la solution. Idéalement, la vitesse à laquelle elle est ajoutée doit être constante.
- À l'étape C, une base sous forme de solution aqueuse ayant idéalement une teneur d'au moins 70 % en poids d'eau est ajoutée à la solution. Cette solution aqueuse basique est préchauffée avant d'être ajoutée à la solution. Elle doit idéalement avoir une température supérieure à 60°C (elle doit de préférence avoir une température située entre 70 et 90°C).
- Les étapes B et C au moins se déroulent en présence d'ions chlorure (Cl⁻). Il s'agit idéalement de Na⁺ Cl⁻, de Nh₄⁺ Cl⁻ et de leur mélange. Il semble que les ions chlorure (éventuellement avec un ou plusieurs cations Na⁺, NH₄⁺) agissent pour mieux contrôler la réaction au moment de l'ajout d'ammoniac et au moment de l'étape C.
- Les étapes B et C au moins se déroulent en présence d'ions chlorure (Cl⁻). La quantité totale d'ions chlorure Cl⁻ est comprise entre 0,1 et 100 mg (idéalement entre 1 et 20 mg/kg) de composition aux étapes B et C respectivement.
- Les étapes B et C au moins se déroulent en présence d'ions chlorure (Cl⁻). Le rapport ion chlorure Cl⁻/mole d'urée est compris entre 0,00001 et 0,01 (idéalement, il est compris entre 0,00005 et 0,0001).
- Les étapes B et C se déroulent sous agitation, idéalement sous agitation vigoureuse. Il est souhaitable d'adapter l'agitation pour assurer un écoulement turbulent de la solution dans le réacteur discontinu aux étapes B et/ou C au moins. Par exemple, le nombre de Reynolds dans la pompe est supérieur à 2 000 (il doit idéalement être supérieur à 5 000).

Les détails des variantes privilégiées de cette invention seront exposés ci-dessous au moyen d'exemples et en faisant référence à des exemples comparatifs.

Les exemples de l'invention présentés ci-dessous sont des exemples des variantes privilégiées uniquement.

- 5 Dans cette description, il est fait référence aux figures 1, 2 et 3 qui montrent respectivement la courbe de l'analyse HPLC d'un engrais azoté préparé selon un processus de l'invention et deux courbes de l'analyse HPLC d'un engrais azoté préparé selon deux processus qui ne sont pas des processus de l'invention.
- 10 Dans cet exemple, les matières premières suivantes ont été utilisées.
- Eau : eau de dureté moyenne (70 à 100 mg/l de CaCO_3) avec 57 à 114 mg/l de NaCl (35 à 70 mg/l de chlore).
- 15 Concentrés d'urée-formaldéhyde : concentrés d'urée-formaldéhyde 80 avec un contenu solide d'environ 80 % en poids. Le précondensat urée-formaldéhyde a une teneur d'environ 23,5 % en poids d'urée et d'environ 56,5 % en poids de formaldéhyde, ce qui correspondant à un rapport molaire urée/formaldéhyde d'environ 4,8. Le pH du précondensat aqueux est d'environ 7,5 à 25°C. La densité
- 20 du condensat est d'environ 1,3 g/cm³.
- Triéthanolamine : triéthanolamine sous forme de solution aqueuse (42,5 % en poids de triéthanolamine et 57,5 % en poids d'eau).
- 25 Solution aqueuse d'ammoniac : solution comprenant 24,5 % en poids de NH_3 et 75,5 % en poids d'eau. La densité de la solution aqueuse d'ammoniac est d'environ 0,91 kg/l à 20°C.
- Urée : sous forme de prills ou de granulés. La taille moyenne de particule en masse
- 30 est de 5 à 10 mm.
- Solution de NaOH : solution aqueuse avec 20 % en poids de NaOH et 80 % en poids d'eau.
- 35 Exemple (variante privilégiée pour cette invention) :
- Dans un réacteur discontinu de 60 000 litres pourvu d'une pompe (pompe à hélice) et d'une enveloppe extérieure de chauffage, 16 600 kg de concentrés d'urée-formaldéhyde, 50 kg de triéthanolamine et 50 kg de solution de NaOH sont
- 40 mélangés. Le pH du mélange est d'environ 8 - 9 (pH mesuré à 20°C).
- Le mélange est chauffé à une température d'environ 60°C pendant au moins 10 minutes.
- 45 20 025 kg d'urée sont ensuite progressivement ajoutés et mélangés à la solution de concentrés d'urée-formaldéhyde.

Le mélange de concentrés d'urée-formaldéhyde et d'urée est ensuite chauffé à une température de 55 - 60°C pendant environ 40 minutes. 5 kg de solution de NaOH sont ajoutés. Le pH du mélange à la fin de l'étape de chauffage (mesuré à 55-60°C) est d'environ 8,5-9. Le mélange est une solution limpide.

5

La solution d'ammoniac est ensuite lentement ajoutée pour augmenter la température de manière relativement linéaire, la faisant passer de 55°C à 90-95°C en 55-60 minutes. La quantité d'ammoniac ajouté est contrôlée pour que la chaleur libérée par la réaction exothermique, et donc l'augmentation de la température, soient sous contrôle. Au cours de l'étape d'ajout de l'ammoniac au mélange, aucune chaleur externe ou quasiment aucune chaleur externe n'est nécessaire. Le pH est contrôlé au cours de la réaction exothermique afin qu'il soit compris entre 8,5 et 9,5 (la mesure est prise à la température du milieu réactionnel). Environ 5 kg de solution de NaOH sont utilisés quand la température du milieu réactionnel a atteint environ 85°C.

10
15

La première étape réactionnelle est donc bien contrôlée.

À la fin de la réaction de l'ammoniac, il faut s'assurer que la température du mélange réactionnel soit maintenue à environ 90-95°C pendant 45 à 50 minutes. À cette étape, une chaleur externe pourrait être nécessaire. Cela dépend de la chaleur dégagée par la réaction exothermique. Le pH est également contrôlé à cette étape pour s'assurer qu'il est entre 8,5 et 9,5. Le pH est mesuré à une température de 90-95°C. Environ 15 kg de solution de NaOH sont nécessaires.

20
25

La réaction entre l'ammoniac, les concentrés d'urée-formaldéhyde et l'urée est terminée. Le refroidissement du mélange est contrôlé afin d'assurer un refroidissement progressif. Le mélange refroidit d'environ 20 à 30°C toutes les 10 minutes.

30

Le temps total de la réaction de l'ammoniac avec les concentrés d'urée-formaldéhyde et l'urée à une température supérieure à 90°C est d'environ 60 minutes (le temps total de la réaction de l'ammoniac avec les concentrés d'urée-formaldéhyde et l'urée à une température supérieure à 70°C est d'environ 105 à 110 minutes).

35

La solution refroidie a un pH d'environ 10 (mesuré à 25°C), une viscosité d'environ 30-35 centipoise (mesurée à 25°C, Brookfield), l'indice de réfraction est d'environ 1,4630 (mesuré à 25°C, réfractomètre). La teneur en azote de l'engrais est d'environ 28,3 % en poids. Environ 40 à 42 % en poids de l'azote est présent sous forme d'azote uréique et environ 58 à 60 % en poids de l'azote est présent sous forme d'azote dérivé d'urée de méthylène (avec une teneur importante en triazone).

40

La figure 1 montre le graphique de l'analyse HPLC de l'engrais formaldéhyde de l'exemple et la figure 2 le graphique de l'analyse HPLC du Sazolene®, un engrais qui a une teneur en azote de 28 %.

45

La comparaison des deux graphiques montre clairement que la composition des engrais est différente. L'engrais de l'exemple a une teneur importante en triazone et en azote sous forme d'azote uréique. Dans l'engrais produit selon le processus de l'invention, une part importante (voire très importante) de l'azote est présente sous forme de triazone et d'urée.

Les tableaux suivants présentent les différentes valeurs maximales de l'engrais de l'exemple de l'invention (moment de détection, surface, %, commentaires), ainsi que du Sazolene®.

10

Engrais de l'invention (exemple)				
Valeur maximale	Minute (environ)	Surface (environ)	% représenté par la surface de la valeur maximale par rapport à la surface totale des valeurs maximales	Commentaires
1	3,6	50,8	1,1	
2	3,8	729,7	15,7	Urée
3	4,0	207,1	4,5	
4	4,4	91,2	2,0	
5	4,6	19,8	0,4	
6	4,8	246,7	5,3	
7	5,0	21,8	0,5	
8	5,2	79,8	1,7	
9	5,5	1910,6	41,1	Triazone
10	6,1	39,3	0,8	
11	6,3	249,9	5,4	
12	7,1	432,3	9,3	
13	7,5	75,9	1,6	
14	8,3	196,8	4,2	
15	8,9	137,4	3,0	
16	9,3	97,5	2,1	
17	10,2	63,6	1,4	
18	13,1	53,1	1,1	
Total		4653	100	

Engrais Sazolene				
Valeur maximale	Minute (environ)	Surface (environ)	% représenté par la surface de la valeur maximale par rapport à la surface totale des valeurs maximales	Commentaires
1	2,1	743,3	30,9	
2	3,7	31,7	1,3	
3	3,9	320,8	13,3	Urée
4	4,2	158,1	6,6	
5	4,5	25,9	1,1	
6	4,9	28,5	1,2	
7	5,1	231,6	9,6	
8	5,4	45,7	1,9	
9	5,5	72,2	3,0	
10	6,0	821,8	34,2	Triazone
11	7,0	217,3	9,0	
12	7,9	116,2	4,8	
13	8,1	188,4	7,8	
14	8,6	33,8	1,4	
15	9,6	111,2	4,6	
Total		4653	100	

Revendications

- 5 1. Ce processus vise à produire, dans un réacteur discontinu, au moins une tonne (idéalement au moins 5 tonnes et de préférence au moins 10 tonnes), d'engrais azoté liquide avec une teneur en azote de 20 à 32 % en poids. Ce processus doit au moins inclure les étapes suivantes à pression atmosphérique :
- 10 Étape A : Une solution aqueuse de formaldéhyde et d'urée est préparée dans un réacteur discontinu en mélangeant au moins des composés du groupe comprenant de l'eau, du formaldéhyde, de l'urée, des concentrés d'urée-formaldéhyde et leur mélange et au moins une base. La solution aqueuse préparée doit avoir un rapport urée/formaldéhyde de 1,05 à 1,45 (idéalement, il doit être compris entre 1,2 et 1,4).
- 15 Étape B : Une solution aqueuse d'ammoniac, avec une teneur en ammoniac de 20 à 32 % en poids, est ajoutée à la solution aqueuse de formaldéhyde et d'urée préparée à l'étape A dans le réacteur discontinu. Une base peut être ajoutée pour contrôler le pH.
- 20 Étape C : La solution préparée à l'étape B est chauffée et maintenue à une température de 80 à 100 °C pendant au moins 30 minutes (idéalement moins de 75 minutes) en conservant un pH de 8 à 10,5 grâce à l'ajout d'une base. Il faut ajouter suffisamment de solution d'ammoniac pour que le rapport molaire NH₃/urée soit compris entre 0,2 et 0,4 (idéalement, il doit être compris entre 0,25 et 0,30).
- 25 Étape D : La solution préparée à l'étape C est refroidie jusqu'à atteindre une température inférieure à 40 °C à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur discontinu. Ce processus est en outre caractérisé par le fait que :
- La solution préparée à l'étape A est chauffée à une température comprise entre 55 et 65 °C pendant au moins 5 minutes.
 - Alors que la température de la solution préparée à l'étape A est toujours supérieure à 40 °C, l'étape B commence grâce à l'ajout progressif de la solution aqueuse d'ammoniac pendant au moins 15
 - 30 minutes afin de contrôler l'augmentation progressive de la température de la solution jusqu'à ce qu'elle atteigne une température comprise entre 80 et 95 °C. Le pH est maintenu au dessus de 8 avec ou sans l'ajout d'une base.
 - 35 - L'étape C commence tant que la température de la solution préparée à l'étape B est supérieure à 75 °C.
- 40 2. Le processus décrit à la revendication 1 est caractérisé par le fait qu'à l'étape B, l'augmentation progressive de la température de la solution suit un modèle relativement linéaire de chauffage avec une marge d'erreur de - 2 °C et +2°C.
- 45 3. Le processus décrit aux revendications 1 et 2 est caractérisé par le fait que l'étape B dure au moins 25 minutes (idéalement, au moins 35 minutes).
4. Le processus décrit aux revendications 1, 2 et 3 est caractérisé par le fait que la température finale est comprise entre 80 et 85 °C.

5. Le processus décrit aux revendications 1, 2, 3 et 4 est caractérisé par le fait que l'étape C dure au moins 45 minutes.
6. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'à l'étape C, une base est ajoutée de manière continue à la solution. Idéalement, la vitesse à laquelle elle est ajoutée doit être constante.
7. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'à l'étape C, une base sous forme de solution aqueuse comprenant idéalement au moins 70 % en poids d'eau est ajoutée à la solution. Cette solution aqueuse basique est préchauffée avant d'être ajoutée à la solution. Elle doit idéalement avoir une température supérieure à 60 °C (elle doit de préférence avoir une température située entre 70 et 90 °C).
8. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait que l'étape B commence quand l'urée ajoutée à l'étape A est complètement dissoute.
9. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'au cours de l'étape B, le pH de la solution est contrôlé grâce à l'ajout d'une base qui permet d'obtenir un pH compris entre 8 et 10,5 (idéalement, il doit être compris entre 8,5 et 9,5).
10. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'à l'étape B, le chauffage de la solution est contrôlé pour que la température augmente de moins de 2 °C/minute. L'augmentation idéale de la température est de moins de 1,5 °C/minute.
11. Le processus décrit à la revendication précédente est caractérisé par le fait qu'à l'étape B, le chauffage de la solution est contrôlé pour que la température augmente de moins de 2 °C/minute. L'augmentation idéale de la température est de moins de 1,5 °C/minute.
12. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'à l'étape D, le pH de l'engrais liquide est maintenu entre 8 et 10,5 (idéalement entre 9,8 et 10,2) grâce à l'ajout d'une base.
13. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'à l'étape D, la température de l'engrais liquide est diminuée pour passer de 80/90 °C à 40 °C. La vitesse moyenne à laquelle la température baisse est supérieure à 1 °C/minute.
- Étape
14. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait que l'étape A se déroule comme suit :
- L'eau, les concentrés d'urée-formaldéhyde et la base sont mélangés et chauffés jusqu'à ce que le mélange atteigne une température comprise entre 55 et 65 °C. Il est possible d'ajouter une base supplémentaire pour s'assurer que le pH soit compris entre 8 et 10.

- Quand ce mélange d'eau, de concentrés d'urée-formaldéhyde et de base atteint une température d'au moins 50 °C, l'urée est ajoutée et mélangée. Le nouveau mélange est chauffé à une température comprise entre 50 et 60 °C. Cette température est maintenue pendant au moins 10 minutes et le pH est conservé entre 8 et 10 (il doit idéalement se situer entre 8,5 et 9). Une base peut être ajoutée si nécessaire.

15. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait qu'au moins une base du groupe comprenant de l'hydroxyde de sodium, de la triéthanolamine et leur mélange est utilisée au cours d'une ou de plusieurs étapes. Elle est idéalement utilisée à toutes les étapes du processus.

16. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait que les étapes B et C au moins se déroulent en présence d'ions chlorure (Cl⁻). Il s'agit idéalement de Na⁺ Cl⁻, de NH₃⁺ Cl⁻ et de leur mélange.

17. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait que les étapes B et C au moins se déroulent en présence d'ions chlorure (Cl⁻). La quantité totale d'ions chlorure Cl⁻ est comprise entre 0,1 et 100 mg (idéalement, entre 1 et 20 mg/kg) de composition aux étapes B et C respectivement.

18. Le processus décrit aux revendications précédentes est caractérisé par le fait que les étapes B et C au moins se déroulent en présence d'ions chlorure (Cl⁻). Le rapport ion chlorure Cl⁻/mole d'urée est compris entre 0,00001 et 0,01 (idéalement, il est compris entre 0,00005 et 0,0001).

19. Selon les revendications précédentes, un engrais azoté liquide est caractérisé par le fait que sa teneur en azote est de 20 à 34 % en poids.

30

35

40

45



**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)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38221	Date de dépôt : 24/06/2015
Déposant : MASH CHEMICALS	
Intitulé de l'invention : PROCESSUS DE PREPARATION D'UN ENGRAIS AZOTE ET DE L'ENGRAIS OBTENU DE LA SORTE	
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 clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 02/02/2016
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
1-9 Pages
- Revendications
19
- Planches de dessin
aucune Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C05C9/02; C05C3/00

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
X	WO2011137393A1; KOCH AGRONOMIC SERVICES LLC [US]; 03-11-2011 Description paragraphes [0007]-[0009], [0011],[0012] [0016]-[0017],[0048],[0057],[0072],[0074] [0093],[0094]	1-19
X	US2004168493A1 ;0 2-09-2004 ; TESSENDERLO KERLEY INC [US] Document en entier	1-19

***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 clarté*

1. Le préambule de la revendication 1 doit être rédigé sous la forme suivante : « Procédé pour produire... caractérisé par » selon l'article 9 du décret d'application de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.
2. Le terme « le processus.. » utilisé dans l'ensemble des revendications doit être remplacé par le terme « procédé ou méthode ».

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-19	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications aucune	Oui
	Revendications 1-19	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-19	Oui
	Revendications aucune	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: WO2011137393A1

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques telles que décrites dans les revendications 1-19, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 divulgue un engrais azoté et un procédé de fabrication de celui-ci. L'engrais azoté tel que décrit dans les différents modes de réalisation de document D1 comprend : une source d'azote comprenant l'urée, une solution aqueuse de l'ammoniaque, le nitrate ou chlorure d'ammonium ou une combinaison de ceux-ci et un produit de réaction comprenant le formaldéhyde, l'urée, l'urée-formaldéhyde et une solution aqueuse de l'ammoniaque.

Ce document divulgue également un procédé pour la fabrication dudit engrais azoté selon différent mode de réalisations comprenant :

1. Préparation d'un produit de réaction en faisant réagir une solution aqueuse de formaldéhyde avec de l'urée et une source d'ammoniaque.
2. Ajout d'une solution basique pour l'ajustement de pH.
3. Chauffage de la solution à une température comprise entre 50-80°C puis 70-90°C avant d'être refroidie.
4. Faire mélanger le produit de réaction avec une source d'azote comprenant l'urée, l'ammoniaque, nitrate d'ammonium ou une combinaison de ceux-ci.
5. Ajout d'une solution basique pour l'ajustement de pH.

L'objet de la revendication 1 diffère en ce que les étapes de procédé ne sont pas identiques et en ce que dans l'étape A le mélange ne comprend pas de l'ammoniaque.

Aucun effet technique ne peut être déduit de cette différence à partir de la présente demande.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif pour la production d'engrais azoté liquide.

La solution proposée semble être évidente pour les raisons suivantes :

Le déroulement des étapes du procédé ainsi que le choix des paramètres opératoires (température, concentration, pH...etc.) sont considérés faisant partie de la pratique de routine pour un homme du métier désirant obtenir un produit préparé à partir d'un procédé optimal, d'autant plus qu'ils ne produisent aucun effet surprenant par rapport à l'art antérieur.

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

Les revendications dépendantes 2-19 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elles se réfèrent, définissent un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'elles sont déjà décrites dans le document D1 ou qu'elles sont simplement des possibilités parmi plusieurs que l'homme du métier pourrait choisir sans faire preuve d'esprit inventif.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

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.