

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 38708 B1** (51) Cl. internationale : **C05B 1/04; C05B 7/00; C05B 13/06**
(43) Date de publication : **30.06.2017**

(21) N° Dépôt : **38708**

(22) Date de Dépôt : **02.07.2014**

(30) Données de Priorité : **03.07.2013 US 61/842,536**

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/EP2014/064124 02.07.2014**

(71) Demandeur(s) :
• **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Carel van Bylandtlaan 30 NL-2596 HR The Hague (NL)**
• **SHELL OIL COMPANY, PO Box 2463 One Shell Plaza Houston, Texas 77252-2463 (US)**

(72) Inventeur(s) :
ALLAIS, Cyrille Paul ; GARCIA MARTINEZ, Rafael Alberto ; HUTTER, Klaas Jan ; INGOLDSBY, Charles James ; O'BRIEN, Jason Trevor ; TOMAZ, Carlos

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

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN ENGRAIS**

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour préparer un engrais à base de phosphates enrichi en oligo-éléments. Un mélange d'engrais aqueux comprenant de l'acide phosphorique et/ou de la roche phosphatée est préparé et éventuellement mis sous forme de granulés dans unité de granulation. Le pH du mélange d'engrais est mesuré et régulé de façon que le pH est maintenu à l'intérieur d'une plage prédéfinie.

ABREGE

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ENGRAIS

Un procédé de préparation d'un engrais à base de phosphate enrichi en oligo-éléments est présenté. Un mélange d'engrais aqueux comprenant de l'acide phosphorique et/ou de la roche de phosphate est préparé et éventuellement granulé dans une unité de granulateur. Le pH du mélange d'engrais est mesuré et contrôlé de telle sorte que le pH est maintenu dans une gamme prédéfinie.

10

9

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN ENGRAIS

Domaine de l'invention

La présente invention fournit un procédé pour la préparation d'un engrais à base de phosphate enrichi en oligo-éléments.

5 Contexte de l'invention

Les oligo-éléments, y compris le zinc, le bore, le cuivre, le fer, le chlore, le molybdène et le manganèse sont essentiels à la croissance des plantes, mais ne sont requis qu'en de très petites quantités. Les oligo-
10 éléments peuvent être intégrés dans des formulations d'engrais, mais il y a un certain nombre de défis associés à l'intégration effective des oligo-éléments. L'intégration d'un oligo-élément dans un engrais en vrac peut mener à une faible solubilité de l'oligo-élément de
15 manière à ce qu'il ne soit pas facilement disponible pour les plantes une fois appliqué au sol. Le revêtement d'un oligo-élément sur un engrais peut entraîner une perte de l'oligo-élément par abrasion. Un engrais mélangé en vrac, composé d'une petite proportion de granulés d'oligo-
20 éléments ou de granulés mélangés dans une ou plusieurs engrais, peut mener à une mauvaise répartition spatiale de l'oligo-élément, résultant en une application inégale de l'oligo-élément dans le sol.

US 6,322,607 traite le problème consistant à fournir
25 un engrais enrichi en zinc qui permet une absorption de zinc relativement efficace dans le sol ou les plantes. Il décrit un procédé de préparation d'engrais de phosphate d'ammonium enrichis en zinc, dans lesquels le phosphate d'ammonium solide et une source de zinc telle qu'un oxyde
30 ou sulfate de zinc sont co-granulés. Il est suggéré que

9

le procédé évite ou minimise la réaction entre la matrice de phosphate d'ammonium et la source de zinc et ainsi fournir un co-granulé dans lequel le zinc est plus facilement disponible pour l'absorption dans le sol et les plantes.

Les présents inventeurs ont cherché à fournir un procédé de préparation d'un engrais à base de phosphate enrichi en un oligo-élément, dans lequel l'oligo-élément est facilement disponible pour les plantes.

10 Résumé de l'Invention

En conséquence, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un engrais à base de phosphate enrichi en oligo-éléments, comprenant les étapes consistant à :

- 15 (a) préparer un mélange d'engrais aqueux comprenant de l'acide phosphorique et/ou de la roche de phosphate ; et
(b) la granulation éventuelle du mélange d'engrais dans une unité de granulateur ;
dans lequel le pH du mélange d'engrais est mesuré et
20 contrôlé dans l'étape (a) ou l'étape (b) de telle sorte que le pH est maintenu dans une plage prédéfinie ;
et dans lequel une source d'oligo-élément est ajoutée dans l'étape (a) ou l'étape (b).

Les présents inventeurs ont découvert de manière
25 surprenante que, en contrôlant le pH de telle sorte qu'il soit maintenu dans une plage prédéfinie, il est possible de faire en sorte que l'oligo-élément soit présent dans l'engrais essentiellement en une forme hydrosoluble. Dans le procédé de la technique antérieure, l'homme du métier
30 traite a cherché à minimiser la réaction de la source de l'oligo-élément et les autres composants de l'engrais, mais les présents inventeurs ont découvert que la solubilité de l'oligo-élément peut être contrôlée et même

Q

promue, même lorsque l'oligo-élément est présent pendant la réaction des composants de l'engrais. L'oligo-élément dans l'engrais résultant est présent dans une forme qui est sensiblement disponible pour les plantes de manière à ce que l'engrais puisse soi fournir une concentration plus élevée de l'oligo-élément hydrosoluble par unité de masse d'engrais pour une concentration en oligo-éléments donnée, ou l'homme de métier peut réduire la teneur en oligo-élément dans l'engrais et encore fournir une quantité efficace de l'oligo-élément aux plantes. L'oligo-élément est distribué à travers l'engrais, et il n'y a pas de perte de l'oligo-élément par abrasion.

Description des dessins

La figure 1 représente la courbe de titrage de l'ammoniac et de l'acide phosphorique et les indices solubilité dans l'eau pour le zinc dans le phosphate monoammonium enrichi en zinc.

La figure 2 représente la courbe de titrage de l'ammoniac, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique et les indices solubilité dans l'eau pour le zinc dans le phosphate monoammonique enrichi en zinc.

La figure 3 présente la relation entre le pH et la solubilité dans l'eau du zinc dans les engrais de phosphate monoammonique enrichis en zinc.

Description détaillée de l'invention

Le procédé de l'invention comprend une étape de préparation d'un mélange d'engrais aqueux comprenant de l'acide phosphorique et/ou la roche de phosphate. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'engrais à base de phosphate est un engrais de phosphate d'ammonium (par exemple le phosphate monoammonique ou le phosphate diammonique) et l'étape (a) est une étape de préparation d'un mélange d'engrais aqueux comprenant de l'acide

phosphorique et l'ammoniac. Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'engrais à base de phosphate est un superphosphate triple et l'étape (a) est une étape consistant à préparer un mélange d'engrais aqueux
5 comprenant l'acide phosphorique et la roche de phosphate. Dans encore un autre mode de réalisation de l'invention, l'engrais à base de phosphate est un superphosphate simple et l'étape (a) est une étape consistant à préparer un mélange d'engrais aqueux comprenant la roche de
10 phosphate l'acide sulfurique.

Lorsque l'engrais à base de phosphate est un engrais à base de phosphate d'ammonium les quantités d'ammoniac et d'acide phosphorique sont choisies pour fournir la formulation d'engrais préférée, mais il peut aussi être
15 changé comme un moyen de contrôler le pH. Le rapport molaire N:P, qui désigne le nombre de moles d'ammoniac par mole d'acide phosphorique, est convenablement dans la gamme de 0,9 à 1 pour s'assurer que l'acide phosphorique est légèrement sous-ammoniaqué.

20 L'acide phosphorique a de préférence une résistance de 5 à 60% en poids de P_2O_5 , plus préférablement de 10 à 50% en poids de P_2O_5 . L'ammoniac est de préférence fourni sous forme d'ammoniac anhydre.

25 Le mélange d'engrais est aqueux. L'eau peut être ajoutée au mélange d'engrais ou il peut y avoir suffisamment d'eau à l'intérieur des autres composants (par exemple l'acide phosphorique).

30 Dans un mode de réalisation préféré, le mélange d'engrais comprend en outre du soufre élémentaire. Le soufre élémentaire peut être ajouté sous forme d'une suspension de particules de soufre élémentaire ou sous forme de soufre fondu. La quantité de soufre élémentaire est de préférence dans la plage allant de 1 à 12% en

9

poids, dans lequel le pourcentage en poids est le poids du soufre élémentaire divisé par le poids total du produit d'engrais.

5 Le mélange d'engrais peut en outre comprendre l'acide sulfurique. La quantité d'acide sulfurique est de préférence dans la plage allant de 1 à 5% en poids, dans laquelle le pourcentage en poids est le poids de l'acide sulfurique, divisé par le poids total de la quantité d'engrais produit. La quantité d'acide sulfurique peut
10 être changée comme moyen de contrôle du pH.

L'étape (a) est de préférence effectuée dans un pré-neutralisateur, un réacteur croisé en tuyaux, un malaxeur ou un mélangeur à peigne. La réaction des composants d'engrais est généralement exothermique et mène à une
15 agitation vigoureuse, de sorte qu'aucune agitation supplémentaire n'est requise. Le temps de résidence dans un réacteur à tuyaux croisés est de préférence juste de quelques secondes, par exemple 1 à 5 secondes. Le temps de résidence dans un pré-neutralisateur est susceptible
20 d'être plus long, par exemple de 30 à 60 minutes.

Le produit de l'étape (a) est une boue aqueuse. Dans un mode de réalisation préféré du procédé de l'invention, le procédé comprend une étape (b) de granulation du produit de l'étape (a) dans une unité de granulateur.

25 Le terme "unité de granulateur" est utilisé pour décrire un dispositif pour former des granules du produit d'engrais. Les granulateurs généralement utilisés sont décrits dans Perry's Chemical Engineers' Handbook, Chapitre 20 (1997). Les granulateurs préférés sont les
30 granulateurs à tambour ou les granulateurs à bac. De préférence, le mélange est pompé et distribué sur un lit roulant de matière dans un granulateur à tambour. En option, l'eau et la vapeur peuvent être introduites dans

le granulateur pour contrôler la température du procédé de granulation au besoin. En option, des particules d'engrais recyclées peuvent être ajoutées à l'unité de granulateur. Les particules d'engrais recyclées ajoutent des agents de granulation et de nucléation. Ils sont obtenus à partir du produit d'engrais final. Convenablement, ils ont des tailles particulières petites (ce que l'on appelle des fines hors spécifications).

L'engrais granulé est de préférence séché dans une unité de séchoir. Dans un mode de réalisation préféré, l'engrais est séché à l'air dans l'unité de séchage, ce qui évite la nécessité d'un équipement de séchage supplémentaire. En option, les unités de séchage dans lesquels le transfert thermique est réalisé par contact direct entre les gaz chauds et les solides humides sont utilisées, ce qui permet une étape de séchage plus rapide. Typiquement, l'unité de séchage est un séchoir rotatif.

De préférence, les granulés d'engrais sont triés sur la base de leur taille dans une unité de tri pour obtenir une distribution de taille plus uniforme. Typiquement, les granules surdimensionnés sont broyés et renvoyés à l'unité de tri alors que les granules sous-dimensionnés sont renvoyés dans le granulateur comme soi-disant fines hors spécifications. une plage de tailles préférée pour les granulés d'engrais est de 1,5 à 5,0 mm, plus préférablement de 2 à 4 mm, exprimée comme le diamètre moyen de granules. L'utilisation des granulés qui tombent dans cette gamme est plus susceptible de permettre une meilleure uniformité de la distribution des ingrédients d'engrais dans le sol après l'application des granulés au sol.

Une source d'oligo-éléments est ajoutée dans l'étape (a) ou l'étape (b). La source d'oligo-éléments peut être ajoutée sous la forme d'un composant séparé ou bien peut être ajoutée sous forme d'un composant dans un mélange de différents composants.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'oligo-élément est le zinc. Si l'oligo-élément est le zinc, la source d'oligo-éléments est de préférence l'oxyde ou le sulfate de zinc. De manière surprenante, les inventeurs ont découvert que la solubilité du zinc dans le produit d'engrais n'a pas été déterminée par la solubilité du zinc dans la source de zinc ; les composés de zinc insolubles et solubles sont également appropriés pour être utilisés comme source de zinc. Les inventeurs ont montré que le sulfate de zinc peut être facilement remplacé par l'oxyde de zinc plus dense et moins coûteux et toujours obtenir un engrais avec la même solubilité dans l'eau qui peut être obtenu avec du sulfate de zinc.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'oligo-élément est le cuivre en cuivre ou le bore. Les sources de cuivre appropriées comprennent de l'oxyde et le sulfate de cuivre. Les sources appropriées de bore comprennent l'acide borique, le borate de sodium et borate de calcium.

La quantité d'oligo-éléments est de préférence comprise dans l'intervalle allant de 0,05 à 5% en poids, dans lequel le pourcentage en poids est le poids de l'oligo-élément élémentaire divisé par le poids total du produit d'engrais. Quand l'oligo-élément est le zinc, la quantité préférée du zinc est de préférence dans la plage allant de 0,5 à 2% en poids.

Le pH du mélange d'engrais est mesuré et contrôlé dans l'étape (a) ou l'étape (b) de telle sorte que le pH

est maintenu dans une gamme prédéfinie. De préférence, le pH du produit granulé issu de l'étape (b) est de mesuré. La mesure du pH du produit granulé est effectuée de manière appropriée en utilisant des procédés classiques de mesure du pH pour les engrais solides, comme décrit dans la norme européenne EN 13037. Essentiellement, le produit granulé est dispersé dans de l'eau (le produit granulé est broyé dans un broyeur si nécessaire) et le pH de la suspension résultante est mesurée à l'aide d'un appareil de mesure du pH. Alternativement, le pH peut être mesurée en ligne, typiquement dans l'étape (a). La mesure du pH dans l'étape (a) peut être réalisée à l'aide d'un appareil de mesure du pH.

Le pH peut être contrôlé en changeant les quantités des réactifs acides et basiques à l'étape (a) et/ou l'étape (b). Ces réactifs peuvent être les composés qui formeront l'engrais (par exemple l'acide phosphorique, l'ammoniac, l'acide sulfurique) et/ou peuvent être des acides et des bases supplémentaires ajoutés uniquement pour contrôler le pH.

La gamme prédéfinie de pH est choisie en fonction de l'oligo-élément à intégrer. L'homme du métier peut déterminer la gamme prédéterminée de pH en effectuant un titrage des composants d'engrais et de l'oligo-élément, par exemple un engrais de phosphate d'ammonium en effectuant un titrage d'acide phosphorique, d'ammonium et de l'oligo-élément. Dans un tel titrage, l'ammoniac est ajouté progressivement à un mélange d'acide phosphorique et d'oligo-élément. Des échantillons sont pris à différentes valeurs de pH et la solubilité de l'oligo-élément est mesurée. La solubilité peut être mesurée par différentes méthodes, y compris celles décrites dans le règlement européen (CE) n° 2003/2003 (CE engrais) ou

celles décrites par l'Association des Chimistes des Engrais et des Phosphates (AFPC).

Lorsque l'oligo-élément est le zinc, la plage de pH prédéfinie se situe de préférence entre 3 et 4,5, de préférence entre 3,5 et 4, le plus préférable étant qu'elle soit entre 3,5 et 3.9. Si le pH est trop faible, alors la granulation devient difficile. Si le pH est trop élevé, la solubilité du zinc contenu dans l'engrais est réduite. En contrôlant le pH dans la gamme de pH prédéfinie, l'homme du métier veille à ce que le zinc dans l'engrais résultant est sensiblement disponible pour les plantes.

Il est possible d'intégrer le potassium dans les engrais de l'invention. Ceci peut être réalisé en ajoutant un sel de potassium à l'unité de granulation dans l'étape (b).

Les exemples non limitatifs suivants illustrent l'invention.

Expérience 1

Un phosphate d'ammonium enrichi en zinc a été réalisé pour étudier l'influence du pH et du rapport molaire sur la solubilité du zinc.

2,1g d'un acide phosphorique de qualité commerciale marchande (MGA - JR Simplot ; 52,1% P₂O₅ et 1,78% H₂SO₄) ont été dilués dans 20 ml d'eau désionisée dans un bêcher et titrés avec une solution d'ammoniaque ayant une concentration de 0,85 mol.l⁻¹. Le pH du récipient de réaction a été enregistré avec le temps pendant qu'on ajoutait plus d'ammoniac pour obtenir une courbe de titrage pour le système.

En parallèle, un engrais de phosphate d'ammonium enrichi en zinc a été préparé pour étudier l'influence du pH de l'engrais au phosphate d'ammonium sur la solubilité

du zinc contenu dans l'engrais. Dans un bécher de deux litres, 501g d'acide phosphorique de qualité commerciale marchande (JR Simplot ; 52,1% de P_2O_5 et 1,78% de H_2SO_4) ont été dilués dans 503g d'eau déminéralisée. 10,1g de

5 poudre d'oxyde de zinc commercial ont été ajoutés et le récipient a été placé dans une hotte et son contenu agité avec un agitateur suspendu. Le gaz ammoniac a été mis à barboter dans le mélange réactionnel, tout en agitant jusqu'à ce qu'un rapport molaire N:P supérieur à un a été

10 atteint; le pH était de 6,7. Un échantillon de l'engrais a été recueilli et analysé pour le zinc total et soluble dans l'eau en utilisant des méthodes de préparation et des outils analytiques selon le "RÈGLEMENT (CE) No 2003/2003 DU PARLEMENT ET DU CONSEIL EUROPEENS". L'engrais

15 était ensuite titré en arrière pour produire un phosphate de monoammonium enrichie en zinc ayant un rapport molaire d'environ un. Des échantillons de la suspension ont été prélevés à un pH de 4,2 et 3,9. Ces échantillons ont également été analysés pour le zinc total et soluble dans

20 l'eau.

Une représentation visuelle des deux tests effectués est donnée dans la Figure 1. La courbe est la courbe de titrage pour l'acide phosphorique et l'ammoniac et doit être lue par rapport à l'axe de gauche (montrant le

25 rapport molaire de N:P). Les carrés sont les valeurs de solubilité dans l'eau pour le zinc à trois valeurs de pH différentes et doivent être lus par rapport à l'axe de droite (montrant les pourcentages de solubilité dans l'eau).

30 D'après la figure 1, on peut voir que, à un pH de 6,7, un rapport molaire N:P d'environ 1,6 est atteint, et que, à ce rapport molaire, la partie soluble dans l'eau du zinc à partir de l'insoluble dans l'oxyde de zinc

9

présent dans l'engrais est presque nulle. Toutefois, lorsque le pH est abaissé à un pH de 4,2, et de plus à un pH de 3,9, pour atteindre des rapports molaires N:P d'environ 0,9, la partie soluble dans l'eau du zinc, de
5 l'oxyde de zinc insoluble présent dans l'engrais est grandement améliorée au-dessus de 50% et en outre à plus de 75%, montrant qu'un contrôle de pH accru et du rapport molaire N/P peut permettre le contrôle de la solubilité du zinc, même lorsque l'oxyde de zinc insoluble est
10 utilisé comme source de zinc.

Expérience 2

Un phosphate d'ammonium enrichi en zinc a été produit pour étudier l'influence du pH et du rapport molaire sur la solubilité du zinc.

15 2,31g d'un acide phosphorique de qualité commerciale marchande (MGA - JR Simplot ; 52,1% P_2O_5 et 1,78% H_2SO_4) et 0,39g d'acide sulfurique (93%) ont été dilués dans 20 ml d'eau désionisée dans un bêcher et titrés avec une solution d'ammoniaque ayant une concentration de 0,85
20 mol.l⁻¹. Le pH du récipient de réaction a été enregistré avec le temps pendant qu'on ajoutait plus d'ammoniac pour obtenir une courbe de titrage pour le système.

En parallèle, un engrais de phosphate d'ammonium enrichi en sulfate d'ammonium et de zinc a été préparé
25 pour étudier l'influence du pH de l'engrais au phosphate d'ammonium sur la solubilité du zinc contenu dans l'engrais. Dans un bêcher de deux litres, 501g d'acide phosphorique de qualité commerciale marchande (JR Simplot ; 52,1% de P_2O_5 et 1,78% de H_2SO_4) et 95g d'acide
30 sulfurique (93%) ont été dilués dans 512g d'eau déminéralisée. 31g d'héxahydrate de sulfate de zinc granulaire commercial ont été ajoutés et le récipient a été placé dans une hotte et son contenu agité avec un

agitateur suspendu. Le gaz ammoniac a été laissé barboter dans le mélange réactionnel et un procédé de titrage en avant a été suivi, suite à quoi des échantillons ont été prélevés pendant que l'ammoniac a été ajouté aux
5 mélanges, leur pH enregistré et le zinc totale et soluble dans l'eau ont été mesurées. Lorsque le mélange réactionnel a atteint un rapport molaire N:P supérieur à environ 1,5 et à un pH de 6,9, on a ajouté de l'acide phosphorique, tout en agitant jusqu'à ce qu'un rapport
10 molaire N:P d'environ un a été atteint à nouveau, simulant un titrage en arrière. Des échantillons ont également été pris en simulant le titrage en arrière et des mesures du zinc total et soluble dans l'eau ont été faites.

15 Une représentation visuelle des deux tests effectués est donné dans la figure 2. La courbe est la courbe de titrage pour l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'ammoniac et doit être lue par rapport à l'axe de gauche (montrant le rapport molaire N:P). Les carrés sont les
20 valeurs de solubilité dans l'eau pour le zinc à différentes valeurs de pH, dans lequel les échantillons ont été prélevés au cours du titrage en arrière, et doivent être lus par rapport à l'axe de droite (montrant les pourcentages de solubilité dans l'eau). Les diamants
25 sont les valeurs de solubilité dans l'eau pour le zinc à différentes valeurs de pH, dans lequel les échantillons ont été prélevés au cours du titrage en avant, et doivent également être lus par rapport à l'axe de droite (montrant les pourcentages de solubilité dans l'eau).

30 De la figure 2, on peut voir qu'une grande quantité de variabilité de la solubilité du zinc est présente dans les boues de phosphates d'ammonium dans une gamme de pH de 3 à 6 et environ un rapport molaire de un. Il est en

outre observé que la présence de sulfate d'ammonium ne modifie pas le pH par rapport à la relation de solubilité du zinc, et que l'utilisation de sulfate de zinc soluble comme source de zinc n'empêche pas sa désolubilisation à pH élevé. Enfin, la démonstration est faite que la solubilisation / désolubilisation de zinc sous forme de phosphates d'ammonium est un mécanisme réversible, entraînée par le pH et le rapport molaire.

Expérience 3

Une démonstration d'une usine pilote de l'invention a été réalisée dans une usine d'une tonne par heure de granulation fonctionnant à une cible de 300 kg de taux de production horaire.

Pour cette expérience, le zinc, le soufre élémentaire et le phosphate d'ammonium enrichi en phosphate monoammonique ont été préparés en utilisant un réacteur en coupe de tuyau en ciblant un engrais de qualité 12-40-0-10S-1Zn.

Le produit de réaction a été granulé dans un granulateur rotatif, en présence de microgranules de sulfate de zinc hexahydraté, qui ont été alimentés avec le recycle sec. La granulation a été contrôlée par addition d'eau et de vapeur selon le besoin et les granules ainsi produits sont séchés dans un séchoir rotatif, tamisés, les granulés en taille de produit ont été collectés et les granulés surdimensionnés broyés ont été recyclés au granulateur, en même temps que les granulés sous-dimensionnés, dans un agencement typique de l'installation de granulation.

Afin d'étudier l'influence du pH et le rapport molaire sur la solubilité du zinc dans l'engrais produit, on a demandé à l'opérateur du granulateur de produire une qualité ayant un rapport molaire N/P légèrement inférieur

à un (cible = 0,98), un au un rapport molaire de un, et
une qualité ayant un rapport molaire légèrement supérieur
à un (cible 1.02).

5 Les analyses chimiques des produits obtenus dans les
trois rapports molaires cibles sont présentées dans le
tableau 1:

Tableau 1

	Rapport molaire cible		
	1,02	1,00	0,98
pH de l'engrais	4,49	4,02	3,78
P ₂ O ₅ (total)	40,1%	42,7%	42,1%
N	11,9%	11,8%	11,5%
S	10,1%	9,8%	10,3%
Zn (total)	1,14%	1,10%	1,05%
Zn (Hydrosoluble)	0,6%	0,97%	0,99%
% de Zn hydrosoluble	53%	88%	94%

Il a été démontré avec succès que la solubilité du zinc intégré dans un engrais de phosphate d'ammonium peut être grandement améliorée en contrôlant le rapport molaire et le pH. En outre, la comparaison de ces résultats avec ceux des expériences 1 et 2 montrent que le point d'addition de la source de zinc (granulés solides au granulateur par comparaison avant le mélange avec les acides) n'a pas d'influence significative sur la solubilité du produit final.

10 Expérience 4

Une démonstration d'une usine pilote de l'invention a en outre été effectuée pour confirmer le pH comme le principal facteur d'influence pour le contrôle de la solubilité dans l'eau.

15 Dans la même usine de granulation que dans l'expérience 3, les différents engrais enrichi en zinc ont été préparés en changeant la source de zinc et point d'addition. Des échantillons ont été collectés, analysés pour le pH et la solubilité du zinc dans l'eau et la relation entre le pH et la solubilité dans l'eau est représentée sur la figure 3. Les triangles indiquent les valeurs de sulfate de zinc granulaire introduit dans le

20

granulateur dans un titrage avant. Les croies présentent les valeurs de l'oxyde de zinc en poudre introduit dans le granulateur pendant le titrage en arriere. Les carrés montrent les valeurs du sulfate de zinc granulaire
5 introduit dans le granulateur pendant le titrage en arriere. Les diamants présentent les valeurs de l'oxyde de zinc en poudre introduit dans le granulateur pendant le titrage en arriere.

10 Le graphique montre que la réduction du pH a tendance à augmenter la solubilité dans l'eau.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un engrais à base de phosphate enrichi en micronutriments, comprenant les étapes consistant à :
 - (a) préparer un mélange d'engrais aqueux comprenant de l'acide phosphorique et/ou la roche de phosphate ; et
 - (b) éventuellement granuler le mélange d'engrais dans une unité de granulation ;dans lequel le pH du mélange d'engrais est mesuré et contrôlé dans l'étape (a) ou dans l'étape (b) de telle sorte que le pH soit maintenu dans une plage prédéfinie de 3,5 à 4 ;
et dans lequel une source de micronutriments est ajoutée à l'étape (a) ou à l'étape (b) dans lequel le micronutriments est le zinc.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le l'engrais à base de phosphate est un engrais de phosphate d'ammonium et l'étape (a) est une étape de préparation d'un mélange d'engrais comprenant de l'acide phosphorique et de l'ammoniac.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'engrais à base de phosphate est un super phosphate triple et l'étape (a) consiste à préparer un mélange d'engrais comprenant de l'acide phosphorique et de la roche de phosphate.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'engrais à base de phosphate est un super phosphate simple et l'étape (a) consiste à préparer un mélange

d'engrais comprenant de la roche de phosphate et de l'acide sulphurique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange d'engrais comprend le soufre élémentaire.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de (b) granuler le produit de l'étape (a) dans une unité de granulation.

Figure 1

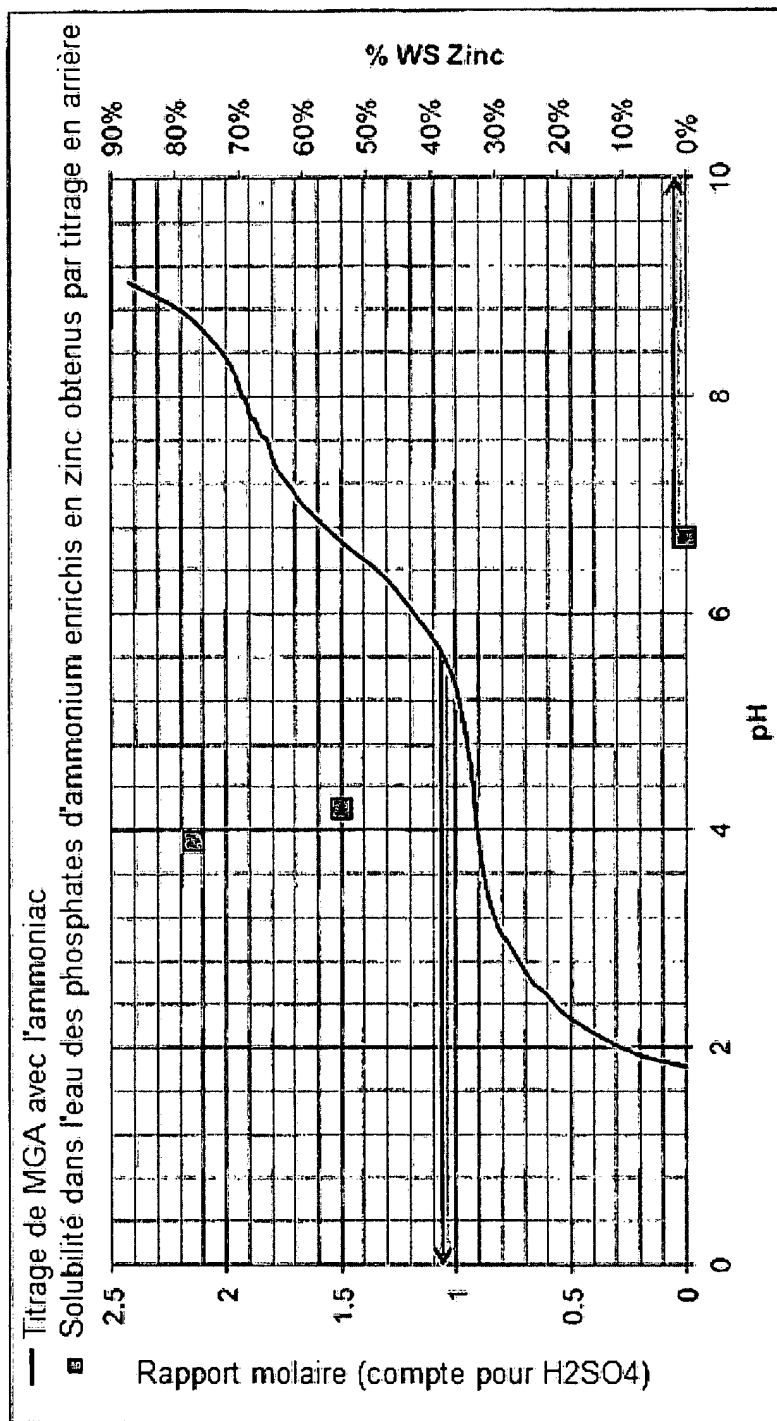


Figure 2

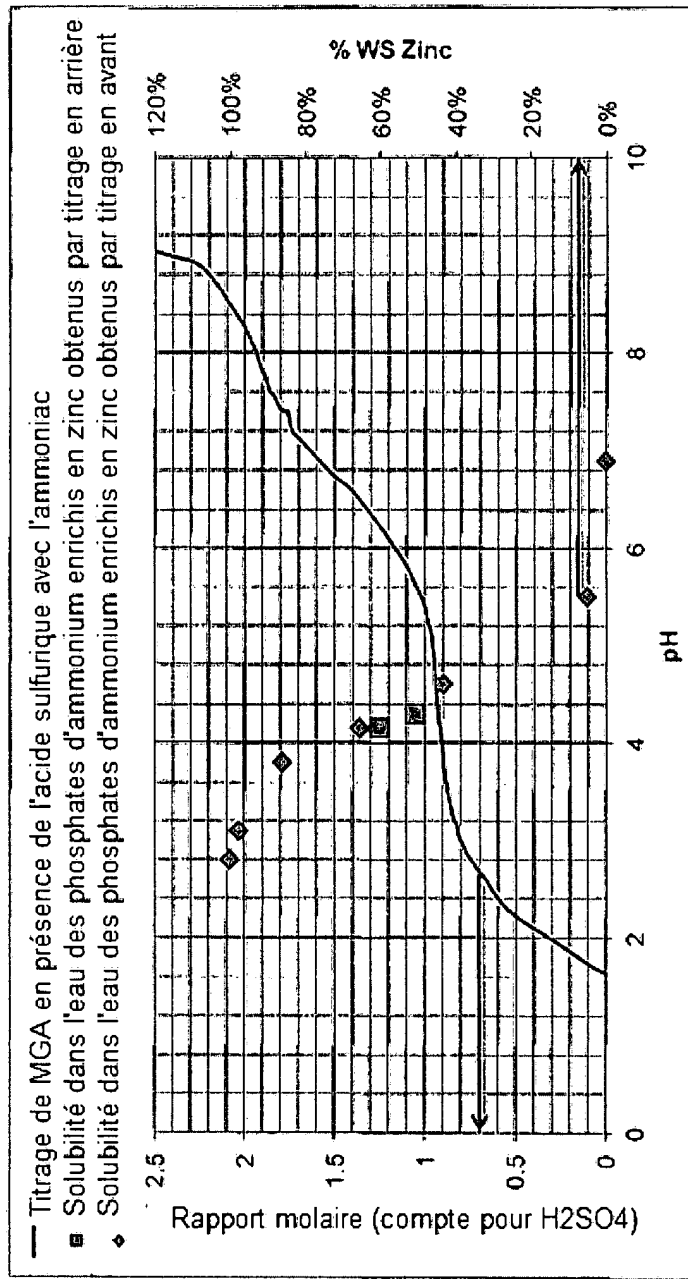
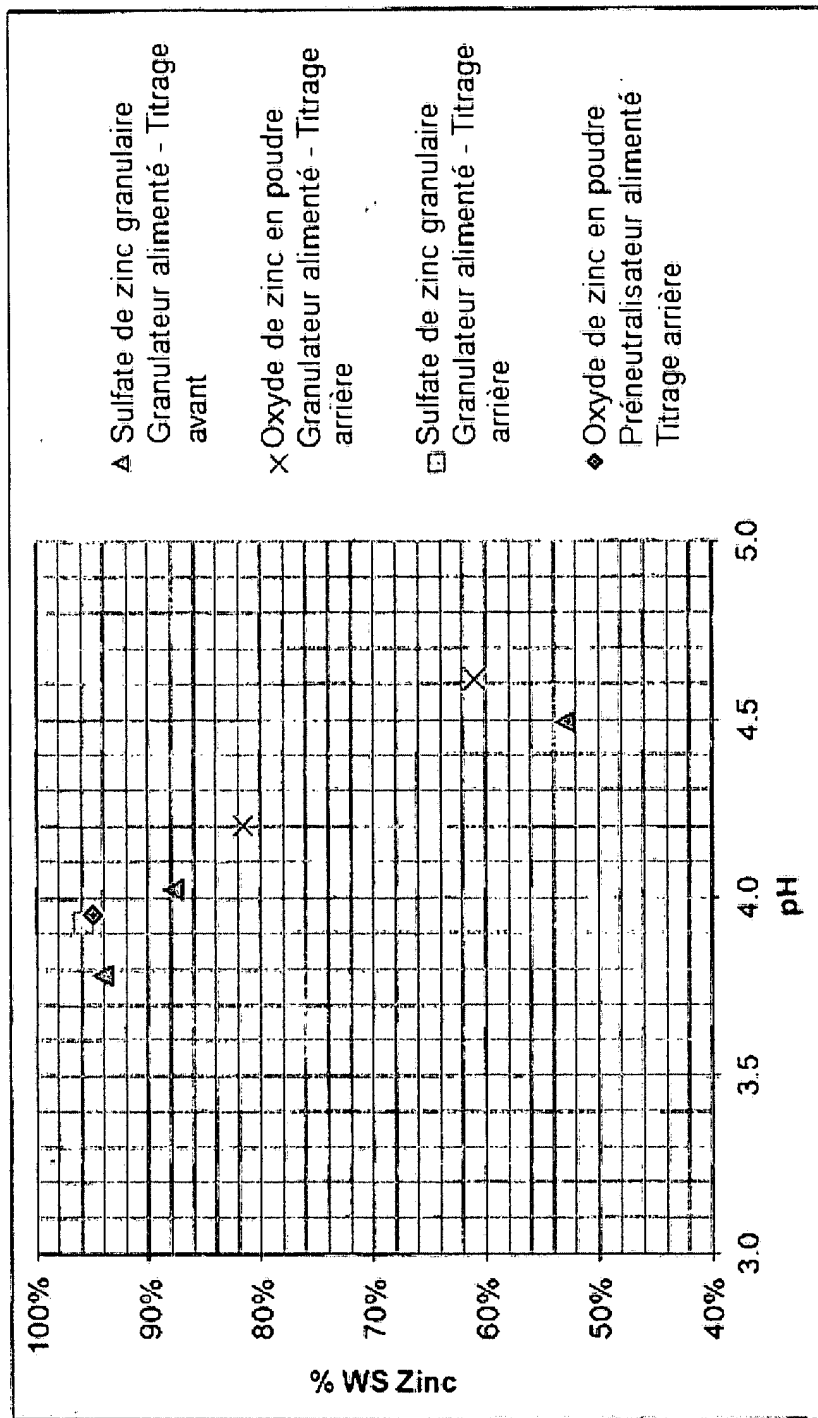


Figure 3



ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



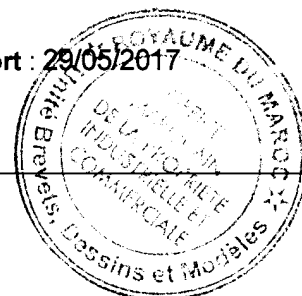
المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

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

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

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38708	Date de dépôt : 02/07/2014
Déposant : SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. & SHELL OIL COMPANY	Date d'entrée en phase nationale : 22/12/2015 Date de priorité: 03/07/2013
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN ENGRAIS	
Classement de l'objet de la demande : CIB : C05B1/04, C05B7/00, C05B13/06	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: A. BRINI	Date d'établissement du rapport : 29/05/2017
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	



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

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

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Revendications
6
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 5: Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté (N)	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-6	Oui
	Revendications aucune	Non

D1: US3244500A

D2: WO98131648A1

1. Nouveauté (N) :

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-6, d'où l'objet de celles-ci 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 (AI) :

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue un procédé pour la préparation d'un engrais à base de phosphate enrichi d'oligo-éléments comprenant la préparation d'un mélange d'acide super-phosphorique avec de l'ammoniaque dans un réacteur, l'ajout d'un oligo-élément choisi parmi le groupe le fer, le cuivre, le zinc, le manganèse ou leur combinaison audit mélange, puis la granulation dudit mélange. Le pH est maintenu à une valeur de 6.

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce que :

- Le pH est maintenu dans une plage de valeurs comprise entre 3.5 et 4 et
- Une source de micronutriments est ajoutée à l'étape (a) ou (b).

Le contrôle et le maintien du pH du mélange dans une plage de valeurs comprise entre 3.5 et 4 permet au micronutriment d'être présent dans l'engrais sous une forme soluble dans l'eau. Encore, si le pH est trop faible, la granulation devient difficile, par contre si le pH est trop élevé la solubilité du zinc dans l'engrais est réduite.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un procédé pour améliorer la solubilité des micronutriments à base de zinc dans un engrais.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Aucun document de l'art antérieur n'incite l'homme du métier à choisir un pH du mélange dans une plage de valeurs comprise entre 3.5 et 4 pour parvenir à la solution désirée. D'autant plus, les données expérimentales (page 15, tableau 1; figures 1-3) démontrent que la solubilité du zinc augmente considérablement avec la plage du pH telle que décrite dans la revendication 1.

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

Les revendications 2-6 dépendent de la revendication 1 et satisfont donc en tant que telles 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.

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.