

19



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU503717

12

BREVET D'INVENTION

B1

21

N° de dépôt: LU503717

51

Int. Cl.:
C05C 9/00, C05D 1/00, C05D 3/00, C05D 9/00, C05C 1/00,
C05D 9/02

22

Date de dépôt: 23/03/2023

30

Priorité:

72

Inventeur(s):
NIESNER Jean-Martin – France, NIESNER Pierre –
Luxembourg

43

Date de mise à disposition du public: 23/09/2024

74

Mandataire(s):
ARONOVA S.A. – L-4004 ESCH-SUR-
ALZETTE (Luxembourg)

47

Date de délivrance: 23/09/2024

73

Titulaire(s):
PN S.A. – 5627 MONDORF-LES-BAINS (Luxembourg)

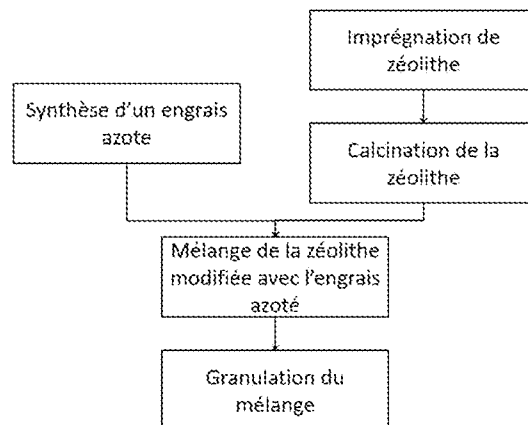
54

FERTILISANT À BASE D'AZOTE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION..

57

Un premier aspect de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un fertilisant. Le procédé comprend l'adjonction (l'incorporation) d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium, calcium ou potassium, en tant que charge à un engrais azoté. Un autre aspect de l'invention concerne un fertilisant comprenant un engrais azoté additionné d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium, calcium et/ou potassium.

Fig. 1



DESCRIPTION**FERTILISANT À BASE D'AZOTE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION****Domaine Technique**

[0001] De manière générale, l'invention concerne une composition fertilisante pour usage en agriculture, en viticulture, en arboriculture, en maraichage, en horticulture et/ou en sylviculture. Dans un aspect particulier, l'invention concerne un fertilisant (p.ex. sous forme solide, sous forme de poudre, de grains ou de granulés) contenant de l'urée ou du nitrate d'ammonium ainsi qu'une charge de zéolithe.

Arrière-plan technologique

[0002] Dans le domaine des fertilisants (en anglais : « fertilising product »), on peut observer un effort d'innovation croissant, lié à la constante pression environnementale et sociétale que subissent les agriculteurs par rapport à l'utilisation de produits de synthèse, mais aussi à la prise de conscience du rôle essentiel des relations entre micro-organismes du sol et les végétaux : c'est ce qu'on caractérise d'agriculture durable.

[0003] Dans le contexte du présent document, l'expression « fertilisant » est utilisée pour désigner une substance ou un mélange de substances, destinés à être appliqués sur des végétaux ou leur rhizosphère, dans le but d'apporter aux végétaux des éléments nutritifs, la substance ou le mélange de substances comprenant au moins un engrais (en anglais : « fertilizer »). Le terme « engrais » désigne, dans le contexte de ce document, une substance ou un mélange de substances, destinées à apporter aux végétaux des éléments nutritifs, de façon à améliorer leur croissance, à augmenter le rendement et/ou la qualité d'une culture. On distingue différentes catégories d'éléments nutritifs.

[0004] Les macro-éléments (ou macronutriments) sont l'azote (N), le phosphore (P) et le potassium (K).

[0005] On considère comme éléments secondaires le calcium (Ca), le soufre (S) et le magnésium (Mg).

[0006] Les oligo-éléments incluent le fer (Fe), le manganèse (Mn), le molybdène (Mo), le cuivre (Cu), le bore (B), le zinc (Zn) et d'autres.

[0007] Les engrais sont également répartis en différentes catégories. On considère comme engrais simples les engrais produisant l'apport d'un seul des trois macro-éléments (N, P ou K). Les engrais composés contiennent plusieurs éléments nutritifs, dont au moins un macro-élément. Les engrais dits binaires associent deux macro-éléments (engrais NP, NK ou PK) et les engrais dits ternaires associent les trois macro-éléments (engrais NPK).

[0008] L'agriculture est la principale source d'émissions de protoxyde d'azote (N_2O), principalement associée à l'usage d'engrais azotés de synthèse. Les activités agricoles génèrent en moyenne 30 kg de surplus d'azote par hectare de surface agricole et par an. Un des problèmes majeurs à l'origine de ces surplus semble concerner la faible efficacité d'absorption et d'utilisation de l'azote apporté. En effet, seul environ 50 à 60% de l'azote fournit par un fertilisant serait, en moyenne, absorbé par la culture (Sylvester-Bradley R, Kindred DR. Analysing nitrogen responses of cereals to prioritize routes to the improvement of nitrogen use efficiency. J Exp Bot. 2009;60(7):1939-51. doi: 10.1093/jxb/erp116. Epub 2009 Apr 23. PMID: 1939538). Une partie est perdue par lixiviation entraînant une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. Une autre partie est volatilisée sous forme de protoxyde d'azote (N_2O), un gaz à effet de serre (GES) au pouvoir radiatif 298 fois plus fort que le CO_2 .

[0009] Il apparaît clairement qu'il existe un potentiel d'atténuation des GES par une diminution de l'usage des fertilisants de synthèse, associé d'une part à un raisonnement rigoureux des apports, et d'autre part à la mise en œuvre de techniques susceptibles de diminuer les pertes d'azote et d'augmenter l'efficacité de l'azote apporté aux cultures.

[0010] L'azote sous forme ammoniacal peut naturellement être retenue au niveau du complexe argilo-humique du sol représenté par sa CEC (capacité d'échange cationique), très variable suivant les sols.

[0011] Or, l'utilisation d'engrais chimiques de synthèse depuis des décennies, sans apports parallèles de matière organique, a contribué à appauvrir de nombreuses terres en humus, et donc à diminuer le complexe argilo-humique. Ceci résulte en une réduction nette de la CEC et en une augmentation du phénomène de perte d'azote par les mécanismes évoqués précédemment.

[0012] Outre les pertes économiques, les 50% d'azote non utilisés par les plantes causent de graves nuisances environnementales comme la pollution des nappes phréatiques et l'émission de gaz à effet de serre (GES).

[0013] Il est donc désirable de réduire les pertes d'azote.

5 [0014] Le document CN1078225A décrit un composé de zéolithe et de nitrate d'ammonium. La teneur en zéolithe est de 10-40 %(masse) et la teneur en nitrate d'ammonium est de 60-90 %(masse). La zéolithe est réduite en poudre (taille des particules allant de 0,15 mm à 0,28 mm) et mélangée au nitrate d'ammonium dans le rapport massique désiré pour produire des granules dans un granulateur. La plupart
10 des granules (80%) ont une taille de 1 à 4 mm. Selon le document, le composé permettrait de réduire le coût du fertilisant de 15,6 % sans pertes de productivité.

[0015] Le document EP1379558A1 concerne un engrais à base d'urée revêtu de zéolithe. Le rapport massique entre la zéolithe et l'urée se situe entre 6:1 et 0.5:1, de préférence entre 2.2:1 et 1.2:1. Les zéolithes préférées sont analcime, chabazite,
15 laumontite, phillipsite, faujasite, clinoptilolite et mordénite. Selon le document EP1379558A1, de la bentonite peut être ajoutée aux granules pour améliorer la plasticité des granules pendant la granulation.

[0016] Le document US5676729A décrit des particules d'urée contenant une charge minérale qui peut, entre autres, être de la zéolithe. Selon le document, la charge
20 minérale peut être rajouté à l'urée fondue et la mixture obtenue est ensuite transformée en granules, prills ou pellets.

[0017] Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins de formule empirique générale : $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].wH_2O$ où M représente un cation avec la valence n, w est le nombre de molécules d'eau, le rapport y/x représente le rapport molaire entre Si
25 et Al et est supérieur ou égal à 1 et la partie entre crochets indique la composition du squelette microporeux. La présence des Al^{3+} dans le squelette microporeux (sur des sites qui seraient sinon occupés par des Si^{4+}) entraîne une charge négative qui est compensée par les cations M dans les interstices du squelette.

[0018] Les zéolithes naturelles ont une capacité d'adsorption variable de l'ion ammonium pouvant varier d'environ 3 à 30 mg/g. On doit cependant noter que le taux
30 d'adsorption de l'ammonium par la zéolithe naturelle diminue après échauffement de celle-ci à partir de 200°C, et diminue proportionnellement à la température pour être

réduite de presque la moitié au-dessus de 500°C. L'élévation à haute température peut détruire les sites d'adsorption en bloquant les pores par l'agrégation des micropores et en modifiant les groupes fonctionnels de surface (Wang, S., Zhu, Z.H., 2006. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 136 (3), 946-952, ainsi que Xu, Y., Liu, S., Guo, X. *et al.* Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal Lett* **30**, 135–149 (1994))) Étant donné que les réactions de synthèse des différents types d'engrais azotés sont des réactions exothermiques, les températures mise en œuvre pouvant atteindre 250°C, la zéolithe utilisée dans la synthèse d'engrais azoté aura ses capacités d'adsorption de l'ion ammonium réduite.

[0019] Bien que l'état de la technique connaisse des engrais de synthèse à base de nitrate d'ammonium ou d'urée contenant de la zéolithe, les engrais en question ne sont pas performants en termes d'évitement de pertes de l'ion ammonium.

15 Description générale de l'invention

[0020] Un premier aspect de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un fertilisant. Le procédé comprend l'adjonction (l'incorporation) d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium (en ion sodium Na^+), en calcium (en ion calcium Ca^{2+}) ou en potassium (en ion potassium K^+), en tant que charge à un engrais azoté.

20 [0021] Un autre aspect de l'invention concerne un fertilisant comprenant un engrais azoté additionné d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium, en calcium ou en potassium. La zéolithe modifiée peut, en particulier, être dopée en sodium et calcium, en sodium et potassium, en calcium et potassium ou en sodium et calcium et potassium.

25 [0022] La zéolithe modifiée par dopage au sodium, au calcium ou au potassium présente une capacité d'adsorption des ions NH_4^+ plus élevée, et plus rapide, que la même zéolithe avant modification. L'utilisation d'une zéolithe modifiée, obtenue par dopage au sodium est particulièrement préférée, car elle permet notamment de pallier la dégradation de la capacité d'adsorption de l'ion ammonium que subit une zéolithe non traitée si elle est exposée à de hautes températures.

30 [0023] La zéolithe utilisée peut se présenter sous forme d'une poudre ayant une taille (diamètre médian ou diamètre D50) de 1 μm à 1000 μm , préférentiellement de 1 μm à

500 µm, plus préférentiellement de 20 µm à 500 µm, encore plus préférentiellement de 50 µm à 400 µm, et le plus préférentiellement de 100 µm à 200 µm. Sauf mention expresse contraire dans ce texte, toutes les mesures de granulométrie (tailles de particules, p.ex., le diamètre D50) font référence aux mesures que l'on obtient par la granulométrie laser en accord avec la norme ISO 13320:2020 sur la base du modèle de diffraction de Fraunhofer (diamètres correspondant aux volumes sphériques équivalents). Le procédé de micronisation de la zéolithe peut être par voie sèche ou humide, par broyeur à jet d'air ou à billes ou de tout autre type.

[0024] La zéolithe (avant modification par dopage) peut être zéolithe naturelle ou synthétique. Une zéolithe est un aluminosilicate dont la structure est nanoporeuse. Les espaces vides sont connectés entre eux et sont initialement occupés par des cations et des molécules d'eau. Les cations et les molécules d'eau sont mobiles au sein de la structure, ce qui permet d'une part des échanges ioniques, et d'autre part une déshydratation partielle réversible. Il existe de nombreuses zéolithes répertoriées en plusieurs familles. La clinoptilolite (zéolithe lamellaire-monoclinique) et la chabazite (zéolithe hexagonale-cubique) sont considérées particulièrement efficaces dans ce contexte du fait de leur teneur en cations échangeables (Ca, K et Na) et leurs capacités d'échange cationique. Il existe également des zéolithes synthétiques, mais on privilégie dans le contexte de l'invention les zéolithes naturelles, notamment ceux en provenance de gisements sélectionnés pour leur pureté. De préférence, le terme « zéolithe » désigne une zéolithe naturelle choisie parmi la famille des analcimes telle que l'analcime, la pollucite, la wairakite, la bellbergite, la bikitaite, la boggsite et la brewsterite ; la famille des chabazites telle que la chabazite, la willhendersonite, la cowlesite, la dachiardite, l'edingtonite, l'épistilbite, l'érianite, la faujasite, le ferrienite et l'herschelite ; la famille des gismondines telle que l'amicite, la garronite, la gismondine, la gobbinsite, la gmelinite, la gonnardite et goosecreekite ; la famille des harmotomes telle que l'harmotome, la phillipsite et la wellsite ; la famille des heulandites telle que clinoptilolite, la heulandite, la laumonite, la levyne, la mazzite, la merlinoite, la montesommaite, la mordenite et la maricopaite ; la famille des natrolites telle que la mésolite, la natrolite, la scolécite, l'offretite, paranatrolite, paulingite et la perliolite ; la famille des stilbites telle que la barrérite, la stilbite, la stellerite, la thomsonite, tschernichite et la yugawaralite ; la dachiardite de sodium ; et la tétranatrolite. De préférence encore, le terme zéolithe désigne la clinoptilolite, la chabazite, la phillipsite,

le ferrierite, la mordénite ou l'érierite. De façon tout à fait préférée, la zéolithe comprend ou consiste en de la clinoptilolite. Il convient de noter que la zéolithe naturelle peut contenir des impuretés, p.ex., des teneurs de feldspath, d'illite ou de quartz. La zéolithe naturelle comprend, préférentiellement au moins 40 %
5 (masse/masse), et plus préférentiellement au moins 60% (masse/masse) et encore plus préférentiellement au moins 80% (masse/masse) de zéolithe pure.

[0025] La zéolithe modifiée peut représenter entre 2 % et 98% en masse du fertilisant, préférentiellement 20 à 40% en masse du fertilisant, encore plus préférentiellement 30 à 40 % en masse du fertilisant, cela pour avoir un effet maximum de rétention de l'ion
10 ammonium sans pour autant diminuer de façon trop importante la teneur en azote du fertilisant.

[0026] L'engrais azoté peut comprendre, p.ex., du nitrate d'ammonium, de l'urée, du sulfate d'ammonium ou du sulfonitrate d'ammonium. L'engrais azoté peut être un engrais simple. Alternativement, l'engrais azoté est un engrais composé à base
15 d'azote et d'un ou de plusieurs éléments choisis parmi le phosphore, le potassium, le soufre, le magnésium et le calcium, la présence d'autres éléments nutritifs n'étant pas exclue.

[0027] L'étape d'adjonction peut comprendre le mélange de la zéolithe modifiée avec une solution aqueuse ou une masse fondue de nitrate d'ammonium ou d'urée.

[0028] Le procédé peut comprendre la formation d'un prill de nitrate d'ammonium ou d'urée et l'enrobage du prill avec le nitrate d'ammonium ou de l'urée, additionné de la zéolithe modifiée et, éventuellement, d'un ou plusieurs autres adjuvants. Le fertilisant
20 peut donc se présenter sous forme de grains comprenant en leur noyau du nitrate d'ammonium ou de l'urée (p.ex., un prill de nitrate d'ammonium ou d'urée) et un enrobage de la mixture de l'engrais azoté et de la zéolithe modifiée ainsi que, éventuellement, d'un ou plusieurs autres adjuvants.

[0029] Le procédé peut également comprendre une granulation de l'engrais azoté additionné de la zéolithe modifiée. Le fertilisant peut donc avoir la forme de granules.

[0030] Le procédé peut comprendre la production de la zéolithe modifiée. La zéolithe
30 modifiée peut être produite par une imprégnation de zéolithe (naturelle ou synthétique) avec une solution contenant des ions sodium, calcium ou potassium, p.ex., une solution de nitrate de sodium (NaNO_3), d'hydroxyde de sodium (NaOH) et/ou de

chlorure de sodium (NaCl), de nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou de nitrate de potassium (KNO_3).

[0031] La modification de la zéolithe avec imprégnation d'une solution à base de sodium, de calcium ou de potassium améliore les capacités d'adsorption et les vitesses d'adsorption des ions NH_4^+ . La modification de la zéolithe avec imprégnation d'une solution à base de sodium (préférentiellement une solution de nitrate de sodium) améliore les capacités d'adsorption des ions NH_4^+ à haute température, ce qui est avantageux pour les processus de fabrication des engrais azotés. L'imprégnation de la zéolithe augmente la capacité d'échange de cations et peut aussi augmenter le rapport volumique des mésopores de la zéolithe, favorisant l'adsorption des ions ammonium NH_4^+ et améliorant sa résistance à la chaleur.

[0032] La zéolithe est formée d'un squelette microporeux d'aluminosilicate, les électrons de valence des atomes d'oxygène ne sont pas équilibrés dans le tétraèdre, ce qui le rend chargé négativement. Des cations chargés positivement ont tendance à être captés. Ces cations sont faiblement liés à l'aluminosilicate et sont donc relativement facilement échangés. Ce mécanisme d'échange de cations dans la zéolithe joue un rôle important dans l'adsorption de l'ammonium, car les cations libérés par la zéolithe sont remplacés par des ions NH_4^+ .

[0033] Les différentes zéolithes peuvent avoir des sélectivités différentes vis-à-vis de différents cations. La sélectivité d'une zéolithe pour un cation M peut être notée $\alpha(\text{M})$. Les zéolithes naturelles ont, pour la plupart d'entre elles, $\alpha(\text{NH}_4^+) > \alpha(\text{K}^+) > \alpha(\text{Sr}^+) > \alpha(\text{Na}^+) > \alpha(\text{Ca}^{2+})$.

[0034] La modification de la zéolithe (de préférence il s'agit initialement d'une zéolithe naturelle) comprend un dopage en ions sodium, calcium, ou potassium, afin que ceux-ci soient ensuite échangés au profit de l'ion ammonium NH_4^+ pour lequel la zéolithe a une affinité supérieure par rapport à l'ion avec lequel elle a été dopée.

[0035] Le cation de dopage est, de préférence, sélectionné en fonction de la zéolithe de telle sorte que la sélectivité de la zéolithe pour l'ion ammonium NH_4^+ soit supérieure à la sélectivité pour le cation de dopage. En fonction du type de zéolithe choisi, la préférence du cation choisi pour le dopage pourra varier entre Na^+ , Ca^{2+} , ou K^+ .

[0036] Comme les ions Na^+ sont normalement le plus faiblement liés à la zéolithe en comparaison à K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} , un dopage en sodium est actuellement considéré comme le plus préféré.

5 [0037] Lors de la modification de la zéolithe (lors du dopage) des cations naturellement présents dans les interstices du squelette microporeux de la zéolithe sont remplacés par des ions de dopage, p.ex. par des ions Na^+ . Ceux-ci peuvent ensuite être échangés avec des ions ammonium NH_4^+ . On peut observer que les ions Na^+ , Ca^{2+} et K^+ confèrent à la zéolithe modifiée une capacité d'échange d'ions plus élevée et améliorent ainsi l'adsorption de l'ion ammonium.

10 [0038] La production de la zéolithe modifiée (de préférence, la production de la zéolithe dopée en sodium) comprend, optionnellement mais préférablement, un séchage et/ou une calcination de la zéolithe après imprégnation. La calcination peut être réalisée à une température dans la plage 300°C à 800°C . On note qu'une calcination de zéolithe non modifiée (sans dopage) diminue fortement ses capacités
15 d'adsorption de l'ion ammonium. En revanche, la zéolithe modifiée, préférentiellement zéolithe modifiée par imprégnation avec une solution à base de nitrate, p.ex., à base de nitrate de sodium, de nitrate de calcium, ou de nitrate de potassium, a des capacités améliorées en cas de traitement thermique, notamment calcination. La zéolithe modifiée présente une bonne résistance à la chaleur d'un processus de calcination et
20 d'un processus de fabrication de l'engrais de synthèse.

[0039] Le volume mésoporeux et la surface spécifique de la zéolithe sont des facteurs susceptibles d'affecter ses capacités d'adsorption de l'ammonium. Il est connu que les sels de nitrate (p.ex., le nitrate de sodium, le nitrate de calcium, ou le nitrate de potassium) peuvent se décomposer et libérer de l'oxygène gazeux à des températures
25 élevées. Un tel dégagement gazeux peut détruire une partie des micropores de la zéolithe et créer des pores plus grands. La structure des pores de la zéolithe peut donc être modifiée au profit de la capacité d'adsorption de l'ion NH_4^+ notamment par une imprégnation au NaNO_3 , suivi d'une étape de calcination.

[0040] Il sera donc préférentiellement choisi une solution de nitrate de sodium pour
30 le dopage de la zéolithe en sodium, car les traitements thermiques et / ou les réactions à température élevée (qui se déroulent lors de la synthétisation d'engrais) vont décomposer le nitrate de sodium, libérer de l'oxygène et détruire une partie des micropores de la zéolithe et créer des pores plus grands. Plus particulièrement le

traitement thermique de la zéolithe dopée en nitrate de sodium augmente encore les capacité et vitesse d'adsorption des ions NH_4^+ de la zéolithe si on compare à celles de la zéolithe dopée mais sans traitement thermique.

5 [0041] L'invention combine la zéolithe modifiée par dopage en sodium, calcium ou potassium et un engrais azoté dans un fertilisant. Il convient de noter que la zéolithe est présente dans la composition en tant que charge active. La zéolithe ne saurait donc pas être considérée comme un simple excipient, mais contribue de manière active à l'efficacité du fertilisant. La combinaison de la zéolithe et de l'engrais azoté produit effectivement un effet de synergie dans la composition de fertilisant.

10 [0042] L'utilisation du fertilisant permet de réduire la quantité d'engrais appliqués au sol ou sur les plantes tout en évitant une perte du rendement de la culture. La présence de la zéolithe permet aussi de réduire les besoins en eau.

[0043] Appliquée au sol, la zéolithe du fertilisant limite le lessivage de l'azote par une rétention réversible. Le fertilisant permet de retenir les éléments nutritifs, en particulier 15 l'azote, à proximité des racines par renforcement de la CEC, induite par la CEC élevée de la zéolithe modifiée. De ce fait, le fertilisant permet également de réduire les émissions de protoxyde d'azote (N_2O).

Brève description des dessins

[0044] D'autres particularités et caractéristiques de l'invention ressortiront de la 20 description détaillée de certains modes de réalisation avantageux présentés ci-dessous, à titre d'illustration, avec référence au dessin annexé qui montre :

Fig. 1: Un ordinogramme schématique d'un procédé de fabrication d'un fertilisant selon un mode de réalisation l'invention.

Description détaillée de l'invention

25 [0045] Dans un aspect préféré, la présente invention concerne la fabrication d'un fertilisant de synthèse comprenant un engrais azoté et une zéolithe modifiée par imprégnation avec une solution à base de sodium, de calcium ou de potassium en tant que charge.

[0046] La zéolithe modifiée par imprégnation avec une solution à base de sodium 30 peut être calcinée ou non. Une calcination de la zéolithe après imprégnation est de

préférence réalisée dans la plage de température allant de 300 à 550°C, p.ex. à (environ) 400°C.

[0047] La solution à base de sodium peut comprendre une solution aqueuse de nitrate de sodium (NaNO_3), une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou une solution aqueuse de chlorure de sodium. La concentration de la solution à base de sodium se situe de préférence dans la plage de 0.1 à 10 mol/l. Une solution de NaNO_3 à une concentration entre 0.1 mol/l et 10 mol/l, de préférence entre 1 mol/l et 5 mol/l, p.ex. 3 mol/l, a été trouvée efficace pour une imprégnation. La durée de l'imprégnation peut dépendre de la concentration et de la température (la température ambiante est préférée) et se situe, p.ex., entre 2 et 48 heures.

[0048] La zéolithe modifiée par imprégnation présente une capacité d'adsorption d'ions ammonium plus élevée et plus rapide que la zéolithe (typiquement une zéolithe naturelle) ayant servie comme matière première.

[0049] La modification de la zéolithe par dopage au sodium (aux ions sodium) améliore les capacités d'adsorption d'ammonium à haute température, ce qui est un avantage pour le mélange à un engrais azoté à l'état fondu. Le dopage de la zéolithe permet également d'augmenter la capacité d'échange de cations, favorisant l'adsorption des NH_4^+ .

[0050] L'engrais azoté peut comprendre ou consister en, p.ex., du nitrate d'ammonium (AN) ou du nitrate d'ammonium calcaire (CAN), d'urée, de sulfate d'ammonium ou de sulfonitrate d'ammonium ou un autre engrais complexe.

[0051] Le fertilisant peut se présenter sous formes de granules à composition homogène ou sous forme de grains comprenant un noyau enrobé de la mixture comprenant l'engrais azoté et la zéolithe modifiée.

[0052] La zéolithe modifiée (dopée au sodium) est compatible avec les procédés de fabrication courants de fertilisants et d'engrais. Le fertilisant peut être fabriqué avec une solution ou une masse fondue de nitrate d'ammonium, de sulfate d'ammonium, de sulfonitrate d'ammonium ou d'urée à laquelle on mélange la zéolithe modifiée en tant que charge. Le mélange peut ensuite subir une granulation ou être utilisé pour enrober un d'un prill (p.ex., d'urée ou de nitrate d'ammonium).

[0001] La fabrication d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium, peut comprendre une ou plusieurs des choix ou opérations suivants :

- la zéolithe peut comprendre ou consister en de la clinoptilolite ;
- la zéolithe peut être broyée pour obtenir une granulométrie comprise entre 100 et 200 μm ;
- 5 ○ après broyage, la zéolithe peut passer dans un four à (environ) 200°C pendant entre 10 et 40 minutes, p.ex. 20 minutes ;
- la préparation d'une solution de nitrate de sodium (NaNO_3), p.ex., à 3 mol/l ;
- l'imprégnation de la zéolithe avec une solution de nitrate de sodium à température ambiante pendant entre 10 et 72 heures, p.ex. 24 heures ;
- 10 ○ la zéolithe peut ensuite être recueillie par filtration et traitée thermiquement, p.ex., calcinée à (environ) 400°C dans un four pendant 2 heures, puis refroidie à température ambiante.

[0002] L'ensemble des opérations peut se faire à pH neutre. La température de calcination de la zéolithe imprégnée de (environ) 400°C est considérée avantageuse, car le nitrate de sodium commence à se décomposer à environ 380°C. L'imprégnation d'une zéolithe, en particulier, de clinoptilolite, comme décrit ci-dessus s'est avérée être une méthode réalisable pour améliorer significativement l'efficacité de l'adsorption de l'ammonium par la zéolithe. L'imprégnation avec une solution de NaNO_3 , suivie d'une calcination, augmente également les tailles et les volumes des mésopores de la zéolithe.

20 [0003] Le procédé de fabrication d'un fertilisant selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs des opérations suivantes :

- production d'une masse fondue de nitrate d'ammonium ou d'urée par l'un quelconque des procédés et incorporation de zéolithe modifiée (dopée en sodium), calcinée ou non, éventuellement suivie d'une étape de granulation ;
- 25 ○ fabrication d'un prill de nitrate d'ammonium ou d'urée suivi de l'enrobage (en une ou plusieurs couches) du prill avec une mixture comprenant un engrais azoté, de la zéolithe modifiée et, éventuellement, un ou plusieurs autres adjuvants (p.ex., agents liants, etc.) ;
- Mélange de nitrate d'ammonium ou d'urée avec une charge contenant de la zéolithe modifiée et, éventuellement, un ou plusieurs autres adjuvants (p.ex., agents liants, etc.), suivie d'une granulation dans un granulateur ;
- 30

- Mélange de nitrate d'ammonium ou d'urée avec un ou plusieurs autres macro-éléments (P et/ou K) et/ou avec une ou plusieurs éléments secondaires (Ca, Mg, S, Si, etc.) ainsi qu'avec une charge contenant de la zéolithe modifiée et, éventuellement, un ou plusieurs autres adjuvants (p.ex., agents liants, etc.), suivie d'une granulation dans un granulateur ;

[0004] Diverses substances pourront être utilisées comme adjuvants, p.ex. comme agent collant les lignosulfites, mélasses, résines, etc., comme liant le bentonite de calcium, etc., durant la granulation ou en enrobage en fin de granulation pour former une couche protectrice qui évitera la reprise d'humidité et le mottage (lignosulfonates, etc.)

[0005] La fabrication d'un engrais azoté de synthèse se fait en général sur la base d'ammoniac. Celui-ci est obtenu par la combinaison de l'azote de l'air et de l'hydrogène provenant du gaz naturel ou, plus récemment, de l'hydrolyse de l'eau, et constitue la matière première de base de toute l'industrie des engrais azotés de synthèse. Combiné au gaz carbonique, l'ammoniac permet d'obtenir l'urée alors que le nitrate d'ammonium est obtenu par réaction d'ammoniac avec l'acide nitrique.

[0006] La fabrication de l'urée peut être faite à base de différents procédés (Stamicarbon, Snam Progetti, Chemico, Mitsui Toatsu, Montedison ou CPI). Les procédés de synthèse de l'urée ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$) utilisent les mêmes matières premières : ammoniac et gaz carbonique. Les opérations de finissage (granulation) sont comparables pour tous les procédés et la qualité des granules dépend de la quantité d'impuretés, notamment de biuret ($\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$), dans l'urée.

[0007] Les engrais à base de nitrate d'ammonium (AN) et de nitrate d'ammonium calcique (CAN) peuvent être produits à partir de nitrate d'ammonium qui est, optionnellement, mélangé à une charge. Il existe pour la fabrication du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) plusieurs procédés (Kaltenbach, Stamicarbon, SBA, ICI, C et I, Montedison, Uhde, Fisons et Stengel) qui emploient diverses combinaisons de méthodes de neutralisation, d'évaporation, de séchage et de finissage. Le nitrate d'ammonium (AN) solide est produit sous forme de grains, de cristaux ou de granules purs, ou est mélangé avec un ou plusieurs autres engrais pour former un engrais complexe. Le nitrate d'ammonium calcique (CAN), mélange de calcaire (CaCO_3) ou de chaux (CaO) et de nitrate d'ammonium, constitue un engrais azoté titrant de 20 à 30% d'azote, selon la quantité de composant calcique ajouté.

[0008] Si une zéolithe est utilisée à l'état naturel, sans modification, en tant que charge elle ne sera pas performante en termes d'adsorption de l'ion ammonium. Les solutions ou masses fondues de nitrate d'ammonium ou d'urée sont à des températures élevées (entre 100°C et 200°C, ou plus) lorsque les charges sont
5 incorporées. A ces températures la mise en contact avec une zéolithe naturelle va diminuer son taux d'adsorption de l'ion NH_4^+ , comme décrit précédemment. La capacité d'adsorption résiduelle peut devenir insuffisante pour justifier l'emploi de la zéolithe en tant que charge.

[0009] Il a été découvert qu'une zéolithe dopée au sodium possède une capacité
10 d'adsorption de l'ion ammonium plus élevée et mieux résistante aux températures élevées rencontrées lors de la fabrication d'engrais azotés. De manière surprenante, la zéolithe modifiée, particulièrement la zéolithe modifiée par imprégnation avec une solution de nitrate de sodium, voit même sa capacité d'adsorption de l'ion ammonium s'améliorer lorsqu'elle est exposée à ces températures, p.ex., lors d'une étape de
15 calcination.

[0010] La zéolithe modifiée peut retenir de façon réversible un nombre plus élevé de cations apportés par un engrais azoté. De cette manière, il est possible d'arriver à une distribution des ions NH_4^+ davantage étalée dans le temps et ainsi obtenir une nitrification plus régulière en NO_3^- assimilable directement par les plantes. Les pertes
20 d'azote par lixiviation, dénitrification et volatilisation s'en trouvent réduites. Dans le contexte de l'invention, la zéolithe modifiée représente une charge active du fertilisant au sens qu'elle contribue activement à l'échange cationique avec les végétaux et augmente son efficacité.

[0011] Comme la chaleur augmente les capacités d'adsorption de la zéolithe
25 modifiée, en particulier celles de la zéolithe modifiée par imprégnation avec une solution de nitrate de sodium, une étape de calcination à des températures entre 300°C et 800°C après le dopage en sodium est considérée avantageuse. La calcination pourra encore améliorer les performances de la zéolithe modifiée par imprégnation. La température de calcination optimale peut dépendre du type de
30 zéolithe utilisée. Les températures élevées de la calcination ou des masses fondues d'engrais azotés peuvent avoir comme effet une augmentation de la taille des pores et ainsi faciliter la diffusion de l'ammonium dans la structure poreuse.

[0012] Des zéolithes particulièrement adaptées à l'invention sont la clinoptilolite et la chabazite. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la clinoptilolite, qui présente une affinité naturelle élevée pour l'ion ammonium et dont les performances peuvent encore être améliorées par dopage au sodium (notamment par imprégnation), suivi, éventuellement, d'une étape de calcination.

[0013] Si le fertilisant contient un engrais à base d'ammonium, l'ammonium doit être transformé en ions nitrate (NO_3^-) pour être absorbé par les racines des plantes. La zéolithe modifiée fixe l'ion ammonium et évite ainsi une nitrification trop rapide entraînant la perte des ions nitrates (très mobiles) par lixiviation.

[0014] Si le fertilisant contient un engrais à base d'urée, l'urée doit être hydrolysé en ammonium par les enzymes du sol (uréases). L'hydrolyse de l'urée induit temporairement une très forte augmentation du pH dans le voisinage immédiat du granule de fertilisant. L'équilibre physico-chimique entre l'ammonium en solution dans le sol et l'ammoniac gazeux est déplacé au profit de ce dernier et aboutit alors à des pertes d'azote par volatilisation d'ammoniac. Cette volatilisation sera atténuée par la zéolithe modifiée qui aura un effet non seulement sur la rétention réversible de l'ion ammonium permettant d'obtenir une formation progressive d'azote nitrique par oxydation de l'ion ammonium au fil du temps, mais également de retarder l'hydrolyse de l'urée en ammoniac.

20 **Exemple 1 (zéolithe modifiée)**

[0015] De la clinoptilolite a été imprégnée d'une solution de NaNO_3 , après quoi les solides ont été recueillis par filtration et calcinés.

[0016] Au préalable, la zéolithe sélectionnée a été broyée pour obtenir une granulométrie comprise entre 100 et 200 μm (D50 d'environ 150 μm), suivi d'un passage de 20 minutes dans un four à 200°C.

[0017] Une solution aqueuse de NaNO_3 à 3 mol/l (moles par litre) a été préparée. La zéolithe broyée a été imprégné avec cette une solution à température ambiante dans un agitateur pendant 24 heures. La zéolithe a ensuite été recueillie par filtration et calcinée à 400°C (673 K) dans un four pendant 2 heures, puis refroidi à température ambiante. L'ensemble des opérations s'est déroulé à pH neutre. La température de calcination de la zéolithe imprégnée a été fixée à 400°C (673 K), car le nitrate de sodium commence à se décomposer à environ 653 K. Des essais pour déterminer la

capacité d'adsorption du NH_4^+ de la zéolite naturelle et de la zéolite modifiée ont été réalisés avec une solution d'ammonium bas dosage (200 mg/l – solution A) et b) une solution d'ammonium haut dosage (> 1000 mg/l, solution B). Dans l'exemple, on constatait avec la solution A que la masse NH_4^+ absorbée par unité de masse d'adsorbant était de 14,4 mg/g pour la zéolithe naturelle et était portée à 20,6 mg/g après modification, soit une augmentation de 43%. Avec la solution B, la masse NH_4^+ absorbée par unité de masse d'adsorbant était de 23,9 mg/g pour la zéolithe naturelle et était augmentée à 32,5 mg/g après modification, soit une augmentation de 36%. On note que les essais pour déterminer la capacité d'adsorption du NH_4^+ de la zéolite naturelle et de la zéolite modifiée avec une solution d'ammonium donnée sont à réaliser dans les mêmes conditions de température, de pH et de durée d'incubation pour la zéolithe naturelle et pour la zéolithe modifiée. On constate que le taux d'adsorption du NH_4^+ de la zéolite modifiée est toujours significativement supérieur à celui de la zéolite naturelle (pour une même solution d'ammonium, et dans les mêmes conditions de température, de pH et de durée).

[0018] Dans un autre essai, réalisé avec une zéolithe naturelle de type chabazite, imprégnée dans une solution de NaNO_3 à 3 mol/l et ensuite traitée thermiquement, la masse NH_4^+ absorbée par unité de masse d'adsorbant était de 12 mg/g pour la zéolithe naturelle. Après traitement, la valeur était portée à 16,3 mg/g, soit une augmentation de 35%.

[0019] La charge de zéolithe modifiée peut être ajoutée directement à l'urée fondue ou à la solution de nitrate d'ammonium avant granulation, ou venir en recouvrement d'un prill d'urée ou de nitrate d'ammonium durant la granulation.

Exemple 2 (granule d'urée et de zéolithe modifiée)

[0020] L'urée a été produite à partir d'ammoniac et de dioxyde de carbone. Le procédé comprenait une première étape de synthèse de carbamate d'ammonium et une deuxième étape de décomposition thermique du carbamate d'ammonium en urée. Les deux étapes se sont déroulées sous une pression de 140 à 250 bars.

[0021] L'urée obtenue se présentait sous la forme de solution aqueuse d'une concentration d'environ 70 à 80% (masse/masse). Celle-ci a été transformée par évaporation sous vide de l'eau en une masse appelée « urée fondue ».

[0022] Une granulation de l'urée fondue a été réalisée dans un granulateur à disques rotatifs, mais d'autres procédés sont également utilisables, p.ex., la granulation en lit fluidisé. La zéolithe modifiée a été ajoutée à l'urée fondue au début de la phase de granulation. Les granulés obtenus peuvent être directement ensachés et/ou
5 entreposés en vrac.

[0023] On peut utiliser un « sécheurs horizontal couches minces », dans lequel l'addition de la zéolithe et d'éventuels autres adjuvants peut se faire au travers d'une entrée séparée de celle qui amène l'urée. Des composés liquides peuvent être injectés à travers le rotor du sécheur. Les composants sont mélangés pendant leur passage à
10 travers le sécheur jusqu'au produit final.

Exemple 3 (granule de nitrate d'ammonium et de zéolithe modifiée)

[0024] Du nitrate d'ammonium peut être produit par neutralisation d'acide nitrique à 45-65% en poids par de l'ammoniac selon la réaction $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$. La neutralisation a lieu, de préférence, dans des réacteurs en acier inoxydable. On peut
15 obtenir une solution de nitrate d'ammonium atteignant une concentration de 98 à 99,5%. Cette solution concentrée de nitrate d'ammonium peut ensuite être introduite dans le granulateur.

[0025] Il existe différents procédés de production du nitrate d'ammonium et de granulation qui pourront tous être mis en œuvre dans le cadre de cette invention. Parmi
20 des procédés courants de granulation figurent les procédés à fort taux de recyclage (p.ex., Pugmill, Spherodizer, Tambour) et les procédés à faible taux de recyclage (p.ex., lit fluidisé, Pan, Tambour fluidisé), où le taux de recyclage est défini comme la quantité de matériaux retournant au granulateur par rapport à la quantité de produits fabriqués.

[0026] Au nitrate d'ammonium on peut ensuite incorporer la charge de zéolithe modifiée ainsi que d'éventuels autres ingrédients. A cette fin, la matière fondue de nitrate d'ammonium concentré peut d'abord être mélangée à la charge de zéolithe, puis granulée.
25

[0027] La proportion de la charge de zéolithe modifiée mise en œuvre selon
30 l'invention influe sur l'étalement dans le temps de la libération de l'azote contenue dans le fertilisant. L'effet de retardement sera d'autant plus important que la proportion de zéolithe modifiée sera plus élevée.

[0028] Dans les installations de type Pugmill, le nitrate d'ammonium fondu et la charge de zéolithe modifiée peuvent être ajoutés directement au granulater en proportion fixe ou être ajoutés dans un dispositif de mélange avant granulation, ce qui permet d'augmenter ou de diminuer le temps de séjour du nitrate d'ammonium fondu et de la charge avant introduction dans le granulater. Ceci donne la possibilité de s'adapter aux changements de réactivité de la charge zéolithe modifiée ou à des concentrations variables (toujours possibles dans le cas d'utilisation de matières premières naturelles).

[0029] Le fertilisant contenant du nitrate d'ammonium et une charge de zéolithe modifiée peut contenir, p.ex., 20 à 30% (masse/masse) d'azote, en fonction de la quantité de zéolithe modifiée ajoutée.

Exemple 4 (granule d'engrais complexe et de zéolithe modifiée)

[0030] Un engrais complexe à base d'azote comprend de l'azote et au moins un autre macro-élément (P et/ou K) et/ou au moins un autre élément nutritif (p.ex., Mg, Ca, S, B, Mn, ...)

[0031] L'ensemble des éléments nutritifs sont présents dans chaque granulé, contrairement aux engrais de mélange.

[0032] Un engrais complexe peut être fabriqué à base de nitrate d'ammonium. La zéolithe modifiée peut être ajoutée en même temps que les autres éléments nutritifs dans la solution de nitrate d'ammonium avant granulation. Les procédés de mélange et de granulation peuvent être les mêmes que dans les exemples précédents.

[0033] Les engrais de mélange, souvent à base d'urée, sont fabriqués par mélange de granules de différentes compositions. Un ou plusieurs fertilisants selon l'invention peuvent être combinés (éventuellement aussi avec d'autres engrais) pour former un engrais de mélange.

Exemple 5 (grain enrobé)

[0034] Selon la technique du prilling, on pompe une masse fondue de nitrate d'ammonium ou d'urée en haut d'une tour pour en faire tomber des gouttelettes qui se solidifient lors de la chute. Le prilling était autrefois le procédé privilégié pour produire des engrais à base d'urée ou de nitrate d'ammonium. Les grains obtenus peuvent toutefois être de petite taille et/ou de faible densité.

[0035] Pour améliorer la qualité, les « prills » obtenus peuvent être enrobés d'un mélange de nitrate d'ammonium ou d'urée avec de la zéolithe modifiée, ou simplement avec de la zéolithe modifiée. On peut, de cette façon, obtenir un grain à la teneur en azote souhaitée ayant un diamètre et une densité suffisante pour un épandage de

5 qualité. La technique d'enrobage d'un prill est connue, mais l'application d'un enrobage contenant de la zéolithe modifiée ne l'est pas.

[0036] Alors que des modes de réalisation particuliers viennent d'être décrits en détail, l'homme du métier appréciera que diverses modifications et alternatives à ceux-là puissent être développées à la lumière de l'enseignement global apporté par la

10 présente divulgation de l'invention. Par conséquent, les agencements et/ou procédés spécifiques décrits ci-dedans sont censés être donnés uniquement à titre d'illustration, sans intention de limiter la portée de l'invention, qui est déterminée par l'étendue des revendications rattachées.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un fertilisant, caractérisé par :
l'adjonction d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium, en calcium ou en potassium, en tant que charge à un engrais azoté.
- 5 2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel l'engrais azoté comprend du nitrate d'ammonium ou de l'urée.
3. Le procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'engrais azoté est un engrais composé à base d'azote et d'un ou de plusieurs éléments choisis parmi le phosphore, le potassium, le soufre, le magnésium et le calcium.
- 10 4. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape d'adjonction comprend le mélange de la zéolithe modifiée avec une masse fondue de nitrate d'ammonium ou d'urée.
5. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, comprenant la formation d'un prill de nitrate d'ammonium ou d'urée et l'enrobage du prill avec
15 du nitrate d'ammonium ou de l'urée, additionné de la zéolithe modifiée et, éventuellement, d'un ou plusieurs autres adjuvants.
6. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'engrais azoté additionné de la zéolithe modifiée est soumise à une granulation.
7. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant la
20 production de la zéolithe modifiée, la production de la zéolithe modifiée comprenant une imprégnation de zéolithe avec une solution contenant des ions sodium calcium ou potassium, p.ex., une solution de nitrate de sodium, d'hydroxyde de sodium et/ou de chlorure de sodium, de nitrate de calcium ou de nitrate de potassium.
- 25 8. Le procédé selon la revendication 7, dans lequel la production de la zéolithe modifiée comprend un séchage de la zéolithe après imprégnation.
9. Le procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la production de la zéolithe modifiée comprend une calcination de la zéolithe après imprégnation.
10. Le procédé selon la revendication 9, dans lequel la calcination est réalisée à une
30 température dans la plage de 300°C à 800°C.

11. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la zéolithe modifiée est une zéolithe dopée en sodium.
12. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la zéolithe modifiée est une zéolithe dopée en calcium.
- 5 13. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la zéolithe modifiée est une zéolithe dopée en potassium.
14. Fertilisant, caractérisé en ce qu'il comprend un engrais azoté additionné d'une zéolithe modifiée, dopée en sodium, calcium ou potassium.
15. Le fertilisant selon la revendication 14, dans lequel l'engrais azoté comprend du nitrate d'ammonium ou de l'urée.
- 10 16. Le fertilisant selon la revendication 14 ou 15, dans lequel l'engrais azoté est un engrais composé à base d'azote et d'un ou de plusieurs éléments choisis parmi le phosphore, le potassium, le soufre, le magnésium et le calcium.
17. Le fertilisant selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, sous forme de grains comprenant en leur noyau un prill de nitrate d'ammonium ou d'urée et un enrobage de nitrate d'ammonium ou d'urée, additionné de la zéolithe modifiée et, éventuellement, d'un ou plusieurs autres adjuvants.
- 15 18. Le fertilisant selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, sous forme de granules.
- 20 19. Le fertilisant selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel la zéolithe modifiée est une zéolithe dopée en sodium.
20. Le fertilisant selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel la zéolithe modifiée est une zéolithe dopée en calcium.
21. Le fertilisant selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans lequel la zéolithe modifiée est une zéolithe dopée en potassium.
- 25

Fig. 1

