

MINISTÈRE DU COMMERCE ET DE L'INDUSTRIE.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

BREVET D'INVENTION.

Gr. 1. — Cl. 2.

N° 711.360

Procédé de fabrication d'engrais pouvant être conservés et répandus à la volée.

Société dite : RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 16 février 1931, à 16^h 7^m, à Paris.

Délicré le 23 juin 1931. — Publié le 8 septembre 1931.

(8 demandes de brevets déposées en Allemagne les 17 février, 5 juillet, 8 juillet, 8 juillet, 23 août, 2 septembre, 19 septembre et 29 septembre 1930. — Déclaration du déposant.)

L'avantage du nitrate d'ammonium comme constituant des engrais est connu. Ce sel contient l'azote indispensable à la plante sous forme de l'élément de nitrate agissant
5 rapidement et d'ammoniaque assurant une action prolongée. La grande hygrométrie du nitrate d'ammonium s'oppose à son utilisation sans aucune addition et aussi sous
10 forme d'engrais mixtes et d'engrais complets. Les mélanges commencent déjà à se liquéfier dès que l'air contient une petite quantité d'humidité. Ce qui est particulièrement gênant, c'est la propriété du nitrate d'ammonium de former, en mélange
15 avec d'autres sels et en présence de petites quantités d'humidité, des solutions qui, en cédant de l'eau lorsque la température et l'humidité changent, produisent des durcissements extraordinaires des engrais mixtes.
20 On a déjà proposé les procédés les plus divers pour donner aux mélanges de sels d'engrais contenant du nitrate d'ammonium une forme sous laquelle ces engrais puissent être conservés et répandus à la volée, mais
25 jusqu'ici on n'a pas encore pu obtenir de résultats réellement satisfaisants. Il importe, pour obtenir un engrais mixte et un engrais complet contenant du nitrate d'ammonium, capable d'être conservé et répandu

à la volée, que le nitrate d'ammonium subisse au cours de la fabrication de cet engrais une action particulière supprimant aussi complètement que possible l'influence de l'humidité de l'air dans le mélange définitif servant d'engrais. Cette action peut
35 être basée sur une conversion chimique plus ou moins complète du nitrate d'ammonium introduit. Elle peut toutefois être due aussi à des actions essentiellement physiques ou physico-chimiques. Dans ce cas,
40 il faut faire en sorte, en provoquant la formation d'un sel double, en enveloppant les particules individuelles de nitrate d'ammonium par d'autres éléments du mélange définitif, en associant les éléments indivi-
45 duels et en faisant intervenir d'autres influences, que l'action nuisible de l'humidité de l'air sur le nitrate d'ammonium soit sensiblement réduite ou éliminée pratiquement de façon complète.
50

Les procédés qui vont être décrits permettent de fabriquer des engrais mixtes et des engrais complets contenant de l'azote ammoniacal et de l'azote de nitrate et pouvant être conservés et répandus à la volée.
55 Ces procédés conviennent particulièrement bien pour la fabrication de mélanges ayant également une certaine teneur quelconque en

Prix du fascicule : 5 francs.

phosphates d'ammonium. En ce qui concerne les engrais mixtes et les engrais complets obtenus à l'aide de nitrate d'ammonium et contenant des phosphates d'ammonium, ils peuvent être fabriqués pratiquement en toute proportion dans laquelle les différentes sortes de terrain ont besoin des deux éléments fertilisants importants, l'azote et le phosphore. Ils contiennent du phosphore sous une forme facilement assimilable. En outre, lorsqu'on incorpore des sels de potasse aux engrais cités plus haut, on peut apporter au sol, par une seule fumure, les trois éléments fertilisants les plus importants dans la proportion voulue.

La fabrication de tels engrais mixtes et engrais complets est particulièrement facile lorsqu'un ou plusieurs des constituants essentiels, à savoir un ou plusieurs sels d'ammonium, sont obtenus en présence de matières solides. Dans ces conditions, on opère de préférence de façon à ce qu'on obtienne le mélange définitif lorsque la réaction est terminée. Les matières solides nécessaires peuvent être des matières inertes ou de préférence aussi des sels fertilisants ou des mélanges de sels fertilisants. On peut prendre aussi des mélanges de matières inertes et de sels fertilisants.

La fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets en présence de matières solides, présente les avantages suivants. Pour cette fabrication, on produit un ou plusieurs éléments du mélange définitif en présence d'autres éléments. Dans ces conditions, il peut se produire également une transformation immédiate de l'élément nouvellement formé sous l'action d'autres parties du mélange. Il peut toutefois aussi se produire une transformation graduelle d'éléments du mélange définitif, par exemple, par pénétration de l'humidité de l'air pendant le stockage. Comme dans les procédés utilisés, les sels d'ammonium se forment en dégageant de grandes quantités de chaleur, la présence de matières solides assure une bonne répartition de la chaleur de réaction libérée subitement. Comme les corps solides utilisés seront de préférence des corps à gros grains dont le point de fusion et le point de ramollissement sont très supérieurs aux températures ambiantes, la chaleur de

la réaction n'a aucune action sur la forme en gros grains. En conséquence, ces corps peuvent jouer le rôle de centres de dépôt pour les composés nouveaux qui se forment. Il se produit une association intime des fractions individuelles de l'engrais mixte et de l'engrais complet, ce qui fait qu'on réalise ainsi les conditions les plus favorables pour obtenir un produit final sous forme de gros grains, produit qui est aussi remarquablement capable d'être conservé et répandu à la volée.

On a constaté qu'il est particulièrement avantageux, pendant ou immédiatement après la réaction, de faire passer sur la masse un courant énergique réglant la température de la masse et constitué essentiellement par de l'ammoniac gazeux. On fabrique, par exemple, les engrais mixtes et les engrais complets en utilisant une solution ammoniacale de nitrate d'ammonium. Dans ces conditions, si l'on fait passer un courant énergique d'ammoniac sur la masse, pendant ou immédiatement après la réaction, l'eau en présence est pratiquement évaporée complètement sans que le produit final ait une teneur inférieure en ammoniac. Le courant d'ammoniac utilisé n'a nullement besoin d'être anhydre et il peut contenir des quantités d'eau relativement grandes inférieures au point de saturation. Le procédé est particulièrement avantageux pour la fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets contenant des composés ammoniacaux se dissociant facilement à l'état anhydre ou hydraté. Il convient donc particulièrement bien pour les composés contenant du phosphate d'ammonium. L'ammoniac qu'on fait passer sur la masse, peut être utilisé pour les usages les plus divers. On s'en sert, par exemple, pour faire des sels d'ammonium par le procédé au saturateur, l'eau contenue dans l'ammoniac introduit, n'ayant pratiquement pas d'inconvénients. Dans la fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets par le présent procédé, on peut aussi utiliser de l'ammoniac en excès sous une forme liquide. L'utilisation d'ammoniac en excès sous une forme liquide a l'avantage particulier que de grandes quantités de chaleur sont fixées par l'évaporation de l'ammoniac.

Les engrais mixtes et les engrais complets sont fabriqués en particulier à l'aide d'une solution solide ou liquide de nitrate d'ammonium dans de l'ammoniaque en présence de corps solides. Les produits d'addition ammoniacaux du nitrate d'ammonium sont combinés, sous une forme hydratée ou anhydre, avec des acides, des anhydrides acides ou des sels acides hydratés ou anhydres. L'échauffement vif produit au moment de la combinaison de l'ammoniaque avec les éléments acides, évapore simultanément toute l'eau ou une partie essentielle de l'eau. Par suite de la présence des corps solides, il se produit une séparation de nitrate d'ammonium sous une forme telle qu'elle n'a pratiquement aucun inconvénient en ce qui concerne la possibilité de conserver l'engrais et de le répandre à la volée. Les produits obtenus peuvent être soumis à un séchage ultérieur pour éliminer le reste de l'eau.

Les corps solides utilisés dans cette réaction peuvent être des corps inertes ou en général aussi des sels. Dans ce dernier cas, on peut ajouter des composés ne réagissant pas avec les autres éléments du mélange en réaction ou des corps pouvant réagir. On utilise de préférence des corps jouant aussi le rôle d'engrais. Dans ces conditions, la réaction a lieu par exemple en présence de sels de potasse tels que le nitrate de potassium, le chlorure de potassium, le sulfate de potassium ainsi que d'autres sels de potasse. On peut toutefois aussi utiliser des phosphates traités ou non, ainsi que d'autres corps quelconques connus, servant d'engrais. La fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets contenant du phosphate d'ammonium, réussit de façon simple lorsque des solutions ammoniacales de nitrate d'ammonium sont mélangées avec de l'acide phosphorique dans une proportion quelconque. On peut ainsi fabriquer des engrais mixtes contenant des quantités variables d'ammoniaque fixée par unité d'acide phosphorique. On peut toutefois produire aussi des mélanges de nitrate d'ammonium avec d'autres sels d'ammonium, le cas échéant mélangés aussi avec différents sels d'ammonium. On obtient ainsi, en ajoutant la solution en question à de l'acide sulfurique, des engrais

mixtes contenant du nitrate et du sulfate d'ammonium, tandis qu'en l'ajoutant à un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, on obtient des engrais mixtes contenant du sulfate, du phosphate et du nitrate d'ammonium. Lorsqu'on utilise du sulfate de potassium acide, on obtient des engrais mixtes contenant du nitrate et du sulfate d'ammonium et du sulfate de potassium.

On donnera ci-dessous quelques exemples de plusieurs engrais mixtes fabriqués par le procédé décrit.

1° Faire absorber par 36,2 kg de nitrate d'ammonium environ 6 kg d'ammoniaque et faire agir le produit de dépôt obtenu sur un mélange de 33,4 kg d'acide phosphorique à 70 0/0 en poids et 36,4 kg de chlorure de potassium; on obtient environ 111 kg d'un engrais mixte ayant la composition suivante :

32,7 %	de KCl
8,5 %	de $(\text{AzH}^+)^2\text{HPO}^4$
17,4 %	de $(\text{AzH}^+\text{H}^2\text{PO}^4$
32,4 %	de AzH^+AzO^3
9 %	de H^2O
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
100 %	

Les substances fertilisantes sont 14,9 % d'Az, 14,9 % de P^2O^5 , 20,2 % de K^2O . On fait passer l'ammoniaque en excès dans de l'acide sulfurique pour obtenir du sulfate d'ammonium. L'eau peut être éliminée entièrement ou partiellement par séchage dans des appareils connus.

2° Déposer en refroidissant bien environ 6 kg d'ammoniaque sur 24,6 kg de nitrate d'ammonium et ajouter la bouillie cristalline ainsi obtenue à un mélange de 16,25 kg d'acide phosphorique à 85 % et de 53,6 kg de salpêtre potassique; les 99,2 kg du mélange salin obtenus ont la composition suivante :

54 %	de KAzO^3
18,7 %	de $(\text{AzH}^+)^2\text{HPO}^4$
24,8 %	de AzH^+AzO^3
2,5 %	de H^2O
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
100 %	

Les substances fertilisantes en présence sont : 20,2 % d'Az, 10,1 % de P²O⁵, 25,2 % de K²O. L'ammoniaque en excès aspirée sert à préparer du nitrate d'ammonium au moyen d'acide azotique et d'ammoniaque.

3° Mélanger, en agitant constamment dans un agitateur approprié, 31,6 kg de phosphate diammonique avec 26,9 kg de chlorure de potassium et 12 kg d'acide sulfurique à 75 %; ajouter à la bouillie de sel le produit de l'action d'environ 5 kg d'ammonium sur 22,1 kg de nitrate d'ammonium. On obtient un sel ayant la composition suivante :

	28,1 % de KCl
	33 % de (AzH ⁴) ² HPO ⁴
	12,7 % de (AzH ⁴) ² SO ⁴
15	23,1 % d'AzH ⁴ AzO ³
	3,1 % d'H ² O

	100 %

et contenant les substances fertilisantes suivantes : 17,8 % d'Az, 17,8 % de P²O⁵, 17,8 % de K²O. L'ammoniac en excès qui se dégage est traité en vue d'obtenir de l'eau ammoniacale; à cet effet on le fait passer dans de l'eau.

4° Faire absorber 25 kg d'ammoniac anhydre dans 100 kg de nitrate d'ammonium. Ajouter le mélange de façon continue à 100 kg d'acide sulfurique à 75 % mélangé avec 100 kg d'argile. Remuer constamment pendant cette addition. L'eau introduite dans l'opération est évaporée par la chaleur de réaction qui se produit. On obtient immédiatement 300 kg d'un mélange, ayant la siccité de l'air, de nitrate et de sulfate d'ammonium dans lequel se trouvent 100 kg d'argile intimement mélangés.

Dans certains cas, la réaction est encore plus franche lorsque la solution aqueuse ou anhydre de nitrate d'ammonium dans de l'ammoniaque est mélangée elle-même avec des corps solides. On peut ajouter des composés ne réagissant pas avec les autres éléments du mélange en réaction, aussi bien que des composés pouvant réagir. La solution de nitrate d'ammonium est utilisée de préférence en mélange avec des matières jouant également le rôle d'engrais. On utilise par exemple des sels de potasse, des

phosphates, des sels azotés ou d'autres matières ayant une action semblable. On peut obtenir ces mélanges de corps solides avec des solutions ammoniacales de nitrate d'ammonium en mélangeant des corps solides avec la solution prête. On peut les obtenir aussi en traitant par de l'ammoniaque un mélange plus ou moins intime de nitrate d'ammonium avec un corps solide quelconque.

Lorsque l'on utilise des solutions de nitrate d'ammonium dans de l'ammoniaque, on rencontre des difficultés dues à ce que les tuyauteries d'arrivée des solutions ammoniacales de nitrate d'ammonium peuvent s'engorger, par suite de la haute température de la réaction, du fait de la solidification produite par l'évaporation de l'ammoniaque. On a constaté en conséquence qu'il est utile de faire arriver ces solutions dans un tuyau à double paroi. Ce dispositif de tuyauterie d'arrivée est établi de préférence de façon que le tuyau intérieur soit plus court que le tuyau extérieur. L'arrivée de la solution ammoniacale de nitrate d'ammonium a lieu dans le tuyau intérieur, et l'on fait arriver en même temps de l'air dans l'enveloppe du tuyau. Pour faire arriver la solution, on plonge le tuyau extérieur dans la masse à traiter, tandis que le tuyau intérieur se termine au-dessus de cette masse. L'air arrivant dans le tuyau extérieur produit simultanément un refroidissement et un brassage des masses à transformer.

On a déjà dit que l'on pouvait utiliser comme matières solides dans le présent procédé, des sels de potassium. L'utilisation de sels de potassium a d'abord l'avantage d'introduire dans le produit final, un élément qui soit un engrais de grande valeur. En outre les sels de potassium sont des composés à point de fusion élevé, dont la structure physique est à peine modifiée même par une forte surchauffe locale. On utilise principalement des sels de potasse en gros grain. Les grains du composé de potasse constituent alors pour ainsi dire, les noyaux de cristallisation pour le nouveau composé qui se forme et qui se précipite sur les sels de potasse en présence en donnant la forme désirée. Il peut bien se pro-

duire dans ces conditions une décomposition des différentes particules des sels de potasse. On obtient toutefois en tout cas, de façon inattendue, même lorsque le sel de potasse se transforme, un produit final sous une forme telle que ce produit peut être remarquablement bien conservé et répandu à la volée.

La transformation peut avoir lieu, par exemple, dans des tambours rotatifs ou dans d'autres appareils appropriés à cet effet. Le risque de formation de nids est très réduit, car il est très facile, par les mesures industrielles connues, de mettre toutes les particules du sel de potasse ou du mélange de sels de potasse, en contact uniforme avec le mélange en réaction. En conséquence, il ne se produit pas de grumeaux ni d'autres phénomènes perturbateurs entraînant une absorption plus forte de l'eau à certains endroits où le mélange n'aurait pas été suffisamment brassé. On peut utiliser les composés de la potasse en mélangeant le sel de potasse plus ou moins intimement, le cas échéant auparavant, avec l'élément ou les éléments destinés à être introduits dans le mélange.

Dans la fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets contenant à la fois du nitrate et du phosphate d'ammonium, on peut aussi partir de nitrate d'ammonium pouvant être mélangé avec d'autres éléments et ajouter à ce mélange simultanément ou successivement de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque. On mélange par exemple du sel de potasse, du nitrate d'ammonium et de l'acide phosphorique pour faire une bouillie aussi homogène que possible, puis on fait agir de l'ammoniac sur le mélange. L'action de l'ammoniac peut avoir lieu sous une forme concentrée ou en solution, de même qu'on peut ajouter de l'acide phosphorique sous une forme plus ou moins concentrée. Le rapport de concentration des éléments en réaction est de préférence tel qu'il n'y ait dans chaque cas qu'une quantité d'eau telle que l'eau introduite dans la réaction soit évaporée presque entièrement ou en totalité par la chaleur de réaction ou la chaleur de solution produite. Il est avantageux que la teneur en eau du mélange de sels de potasse, de nitrate d'am-

monium et d'acide phosphorique soit telle que la majeure partie des sels de potasse se présentent sous une forme solide dans le mélange. De cette façon, les sels de potasse solides jouent le rôle de noyaux de solidification pour l'ensemble du mélange.

Pour la fabrication des engrais mixtes, on peut aussi partir d'un mélange de sels de potasse et de nitrate d'ammonium sous une forme sèche ou contenant de l'eau, ou d'un mélange dans lequel la majeure partie ou la totalité des éléments de départ se trouvent en solution et ajouter au mélange de départ de l'ammoniac et de l'acide phosphorique simultanément ou successivement dans un ordre quelconque, ou en procédant des deux façons. Toute la quantité d'eau introduite dans la réaction est encore maintenue telle que la majeure partie ou la totalité de l'eau soit évaporée pratiquement par la chaleur de réaction et la chaleur de solution des éléments qui réagissent. L'utilisation des sels de potasse sous une forme solide présente les avantages particuliers mentionnés plus haut.

La fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets peut toutefois avoir lieu aussi par formation simultanée de nitrate et de phosphate d'ammonium comme dans un procédé au saturateur. La séparation des deux sels donne également à l'engrais mixte et à l'engrais complet une forme grâce à laquelle l'engrais peut être remarquablement bien conservé et répandu à la volée. La formation en commun du nitrate et du phosphate d'ammonium peut également avoir lieu en présence d'autres substances, principalement de sels, les substances qui sont simultanément en présence étant utilisées en solution ou sous une forme solide.

Pour la fabrication simultanée de nitrate et de phosphate d'ammonium dans les engrais mixtes contenant ces deux éléments, on fait passer de l'ammoniac dans un mélange d'acide azotique et d'acide phosphorique comme dans un procédé au saturateur. Par suite de la grande chaleur de réaction et de solution de l'ammoniac, une partie considérable ou même la totalité de l'eau introduite par les acides s'évapore.

Il est essentiel que la transformation de l'ammoniac par le mélange d'acide ait lieu

en réaction faiblement alcaline, neutre ou faiblement acide. La concentration de tout le contenu du récipient en acide libre, est maintenue autant que possible inférieure à 5 %. Il se forme continuellement un mélange de phosphate et de nitrate d'ammonium contenant les acides dans la proportion utilisée pour la réaction. Suivant le réglage de la température et de la pression exercée sur le vase saturateur, on peut opérer de façon à obtenir du nitrate aussi bien que du phosphate d'ammonium sous une forme solide, ou de façon que l'un des éléments se présente en solution ou en fusion. Suivant le mode opératoire, le soutirage hors du saturateur peut avoir lieu au moyen de trop-pleins libres ou étranglés ou par d'autres mesures. La production du mélange solide de sels peut avoir lieu, lorsqu'on opère en solution, par centrifugage ou par des mesures analogues, ou lorsqu'on opère sur un bain de fusion, par la solidification de la masse sortant du saturateur. On a constaté qu'il est utile de procéder au soutirage à partir de zones déterminées du saturateur, zones où les sels présentent une composition particulièrement appropriée. On peut favoriser la production de ces zones par une circulation réglée dans le saturateur, circulation qui peut être produite au moyen d'un agitateur ou par des mesures analogues.

Si on le désire, l'évaporation de l'eau peut aussi avoir lieu en deux phases. Dans ce cas, la majeure partie de l'eau est évaporée dans le récipient d'introduction. On fait ensuite passer la masse de façon continue ou discontinue, par exemple par trop-plein, ou par soutirage, dans un récipient, de préférence plus petit, dans lequel le restant de l'eau est éliminé au moyen d'un chauffage supplémentaire, le cas échéant avec une nouvelle introduction d'ammoniac, l'acide ou les sels acides libres présents, étant neutralisés, ce qui fait qu'il est ainsi particulièrement facile de fabriquer un produit ayant la réaction désirée. Au lieu d'ammoniac, on peut ajouter dans ce dernier but des substances fixant les acides, telles que du carbonate de calcium, de la dolomie, du laitier de haut-fourneau, de la poudre de scories Thomas, etc... On peut naturelle-

ment aussi dans ce cas, procéder comme indiqué plus haut pour la préparation d'un bain de fusion contenant en suspension les parties qui se sont séparées. Le procédé ci-dessus a des avantages particuliers pour la fabrication de produits de départ pour la préparation d'engrais mixtes contenant les éléments les plus importants des engrais, l'azote, le phosphore et la potasse. Le mélange obtenu de nitrate et de phosphate d'ammonium est mélangé dans ce cas avec des sels de potasse et constitue un produit directement utilisable. On peut aussi fabriquer ce produit en ajoutant dès le début, à l'acide mixte de départ, servant à faire le mélange de phosphate et de nitrate d'ammonium, un sel de potasse approprié, tel que du sulfate de potassium. Les produits fabriqués de la façon décrite ci-dessus par séparation en commun de phosphate et de nitrate d'ammonium peuvent être remarquablement bien conservés et répandus à la volée.

RÉSUMÉ.

Procédé de fabrication d'engrais mixtes et d'engrais complets, pouvant être conservés et répandus à la volée, contenant de l'azote ammoniacale et de l'azote de nitrate, principalement des engrais contenant également des phosphates d'ammonium, avec ou sans addition d'autres éléments et avec ou sans transformation de ceux-ci, procédé caractérisé par le fait qu'au moins un sel d'ammonium contenu dans ces engrais, est fabriqué en présence de nitrate d'ammonium ou avec formation simultanée de nitrate d'ammonium pouvant le cas échéant subir des transformations secondaires, le liquide de transformation étant sensiblement réduit, de façon à ce que l'on obtienne un produit pratiquement sec, la transformation ayant lieu principalement en présence de matières solides qui peuvent être des matières inertes seules ou mélangées avec des sels ou encore des sels servant d'engrais ou des mélanges de ces sels.

Ce procédé peut être caractérisé en outre par les points suivants, ensemble ou séparément :

a. Dans ces engrais, pouvant contenir aussi des produits de transformation des phosphates d'ammonium, la formation d'un

sels d'ammonium ou le cas échéant de plusieurs sels d'ammonium est provoquée principalement pour réduire l'augmentation de température qui se produit par suite de la chaleur dégagée par la réaction, à l'aide d'une solution aqueuse ou anhydre de nitrate d'ammonium dans de l'ammoniaque, en présence de matières solides, de préférence en présence de petites quantités d'eau ou pratiquement sans eau, les matières utilisées étant des matières inertes, des mélanges de matières inertes avec des sels servant d'engrais, ainsi que des sels servant d'engrais à eux seuls ou des mélanges de ces sels, principalement des sels capables de se décomposer entièrement ou partiellement avec les autres éléments produits.

b. On fait agir les matières de départ en présence de sels de potasse à gros grains pouvant aussi être mélangés avec d'autres engrais, avec d'autres matières ou sans autres matières.

c. On fait passer sur la masse en réaction pendant la réaction ou immédiatement après, un courant énergétique d'ammoniac anhydre ou aqueux réglant la température de la masse et pouvant contenir aussi d'autres gaz en quantité désirée.

d. On utilise des solutions de nitrate d'ammonium dont l'ammoniaque est en excès par rapport à l'acide utilisé.

e. L'ammoniaque qui se dégage est utilisée pour fabriquer des composés d'ammonium par le procédé au saturateur ou d'une autre façon quelconque.

f. On mélange des solutions aqueuses ou anhydres de nitrate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque avec des acides des anhydrides acides ou des sels acides aqueux ou anhydres, jusqu'à neutralisation de l'élément ammoniacal en présence, les acides, anhydrides acides ou sels acides étant utilisés le cas échéant mélangés entre eux, en ayant soin simultanément que la fixation de l'ammoniaque ait lieu en présence de matières solides inertes ou capables de se transformer, ou encore de mélanges des deux, de préférence en présence de sels tels que le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, le nitrate de potassium, le phosphate de calcium ou d'autres matières jouant le rôle de sels constituant des engrais.

g. On utilise des solutions aqueuses ou anhydres de nitrate d'ammonium dans de l'ammoniaque, solutions contenant des matières solides, de préférence des sels.

h. Les solutions aqueuses ou anhydres de nitrate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque sont préparées à partir de matières contenant du nitrate d'ammonium en mélange avec d'autres substances, de préférence des sels.

i. La solution de nitrate d'ammoniaque dans de l'ammoniaque est introduite dans les éléments en réaction au moyen d'un tuyau à double paroi dont la cavité extérieure peut être refroidie, de façon à empêcher un engorgement partiel ou complet du tuyau d'arrivée de la solution ammoniacale de nitrate d'ammonium.

j. Le tuyau extérieur servant pour le fluide réfrigérant plonge dans le liquide traité ou dans le mélange traité, tandis que le tuyau intérieur par lequel arrive la solution ammoniacale de nitrate d'ammoniaque se termine au-dessus du niveau du liquide ou de la masse traitée.

k. L'agent réfrigérant ou agitateur utilisé pour la solution ammoniacale de nitrate d'ammonium est de l'air.

l. On fait agir de l'ammoniaque sur un mélange de nitrate d'ammoniaque, de sels de potasse et d'acide phosphorique.

m. Ou bien on fait agir de l'ammoniaque et de l'acide phosphorique sur un mélange de sels de potasse et de nitrate d'ammonium.

n. On produit continuellement un mélange de nitrate et de phosphate d'ammonium par introduction d'ammoniac dans un mélange d'acide azotique et d'acide phosphorique pouvant contenir le cas échéant encore, en solution ou en suspension, d'autres matières servant d'engrais, l'eau introduite étant évaporée presque complètement ou complètement sous une pression quelconque et à une température quelconque par la chaleur dégagée par la dissolution et la réaction, la réaction de l'ensemble du contenu du récipient étant maintenue faiblement alcaline, neutre ou faiblement acide, dans ce dernier cas de préférence au-dessous de 5 %.

o. On extrait du saturateur la masse contenant du phosphate solide et le cas échéant,

du nitrate et le cas échéant aussi, d'autres sels servant d'engrais, masse saturée en phosphate et en nitrate et ne contenant que peu d'eau, on la laisse se solidifier et on obtient ainsi directement, sans séparation particulière d'éléments quelconques, un sel mixte ayant la composition désirée.

5 *p.* On produit dans le saturateur, au moyen d'une circulation énergique et réglée, un enrichissement des éléments séparés définitivement dans des zones déterminées et on extrait la masse de la réaction hors de ces zones par trop-plein libre ou étranglé, ou de toute autre façon, puis on prépare le produit désiré en laissant solidifier ou en centrifugeant.

10 *q.* On fait évaporer la majeure partie de l'eau dans le récipient d'introduction, le reste de l'eau à évaporer étant éliminé dans un récipient particulier, le cas échéant avec une introduction simultanée d'ammoniac ou d'autres matières fixant les acides telles que

du carbone de calcium, de la dolomie, du laitier de haut-fourneau, de la poudre de scories Thomas, etc., pour neutraliser les quantités d'acide ou de sels acides pouvant se trouver en présence ou pour former le phosphate d'ammonium ou le mélange de phosphates d'ammonium désiré suivant le cas, les mesures indiquées sous *o* et *p* pouvant également être prises pour obtenir le produit final à partir de la solution ou du bain de fusion.

15 *r.* On ajoute aux produits en fusion, semi-solides ou solides, fabriqués de la façon décrite plus haut, d'autres matières servant d'engrais ou des matières inertes ou les deux.

Société dite :

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Société BRANDON, SIMONNET et RINEY.