

Verfahren zur Herstellung eines Kaliumphosphat und Ammoniumphosphat enthaltenden NPK-Düngers

Hintergrund der Erfindung

Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von NPK-Düngern, d.h. von Pflanzendüngern, die mindestens die Nährelemente Stickstoff, Phosphor und Kalium enthalten, bekannt.

Die einfachste Vorgehensweise besteht dabei in der Herstellung verschiedener Einzelkomponenten, die jeweils mindestens eines der genannten Nährelemente enthalten, und deren anschließende Mischung zu dem gewünschten NPK-Dünger.

Ein anderer Ansatz hat die gleichzeitige Produktion aller erforderlichen Einzelkomponenten zum Ziel. Beispielsweise beschreibt die chinesische Patentanmeldung CN210595276 U ein Produktionssystem zur gemeinsamen Herstellung von Monoammoniumphosphat und Kaliumhydrogenphosphat bei dem als Ausgangsmaterialien Kaliumchlorid, Ammoniumhydrogencarbonat und Phosphorsäure verwendet werden. Die chinesische Patentanmeldung CN110423144 offenbart einen wasserlöslichen NPK-Dünger, dadurch gekennzeichnet, dass sein Hauptbestandteil Dikaliumhydrogenphosphat ist, welcher Dünger durch Umsetzung von Monoammoniumphosphat und Kaliumcarbonat in einem Molverhältnis von 2:1 hergestellt wird.

Bei diesen Verfahren – ebenso wie bei anderen herkömmlichen Verfahren zur Herstellung Von NPK-Düngern beziehungsweise von Einzelkomponenten davon – ist es erforderlich, die Reaktionstemperaturen durch Kühlung (bei exothermen Reaktionen) oder Heizung (bei endothermen Reaktionen) zu kontrollieren und innerhalb geeigneter Bereiche zu halten. Diese Maßnahmen erhöhen die Herstellungskosten und belasten die Umwelt aufgrund des damit verbundenen Energieverbrauchs.

d viele der im Stand der Technik bekannten Verfahren apparativ aufwendig (z.B. das in der obigen Patentanmeldung CN210595276 U beschriebene Produktionssystem) und/oder mit relativ langen Produktionszeiten verbunden.

Vor diesem Hintergrund besteht eine Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung eines NPK-Düngers mit dem die Nachteile des Standes der Technik vermieden oder erheblich verringert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit der Bereitstellung des Verfahrens nach Anspruch 1 gelöst. Speziellere Aspekte und bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der weiteren Ansprüche.

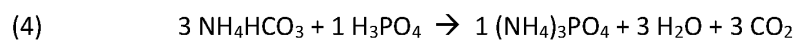
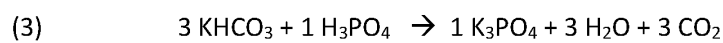
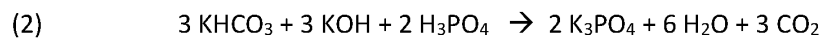
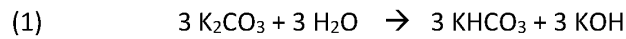
Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass es durch die Kopplung und präzise Abstimmung geeigneter endothermer und exothermer Reaktionen möglich ist, einen NPK-Dünger mit allen erforderlichen Komponenten in einem Reaktionsansatz herzustellen, ohne dass zur Temperaturregung der Umsetzung irgendwelche zusätzlichen Kühl- oder Heizvorrichtungen verwendet werden müssen.

Das Verfahren zur Herstellung eines flüssigen NPK-Düngers, enthaltend mindestens die Nährelemente Stickstoff, Phosphor und Kalium, gemäß Anspruch 1 ist dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 in wässriger Lösung zu Kalium- und Ammoniumphosphaten, insbesondere zu K_3PO_4 und $(NH_4)_3PO_4$, umgesetzt werden, wobei die Umsetzung in mehreren Schritten erfolgt und mindestens eine exotherme Reaktion sowie mindestens eine endotherme Reaktion umfasst, und wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Edukte in den verschiedenen Schritten eine Temperaturregung der Umsetzung bewirkt wird, so dass die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung in einem gewünschten Temperaturbereich gehalten wird.

In einer spezielleren Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine exotherme Reaktion die Reaktion von K_2CO_3 mit

und KOH und/oder die Reaktion von KHCO_3 mit H_3PO_4 zu K_3PO_4 , CO_2 und H_2O gemäß den folgenden Reaktionsgleichungen (1), (2) und (3) umfasst, und die mindestens eine endotherme Reaktion die Reaktion von NH_4HCO_3 mit H_3PO_4 zu $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, CO_2 und H_2O gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (4) umfasst oder darstellt.



Es versteht sich für den Fachmann, dass die Hauptprodukte dieser Reaktionen Salze sind, welche unter den Reaktionsbedingungen in wässriger Lösung in Ionenform vorliegen.

Soweit nicht speziell anders angegeben, schließen Bereichsangaben in dieser Anmeldung die jeweiligen Grenzwerte mit ein.

Typischerweise wird die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung in einem Temperaturbereich von 5°C bis 50°C , vorzugsweise von 20°C bis 50°C , gehalten.

Überschreitet die Temperatur im Reaktionsgemisch die Obergrenze von 50°C wird die Schaumbildung zu heftig und die Umsetzung gerät außer Kontrolle. Bei einer Temperatur unter 20°C und insbesondere unter 5°C läuft die Umsetzung wesentlich langsamer ab und die Löslichkeit einiger Reaktanten, insbesondere von NH_4HCO_3 , ist stark verringert.

Vorzugsweise wird im letzten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens der pH-Wert der Reaktionsmischung auf einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 7,1, besonders bevorzugt im Bereich von 6,5 bis 6,9, eingestellt.

Die Formulierung „Kalium- und Ammoniumphosphate“ wie hier verwendet, umfasst grundsätzlich alle Kalium- und Ammoniumphosphate in Ionenform, die unter den pH-

und Molverhältnissen des erfindungsgemäßen Verfahrens in wässriger Lösung vorliegen können. Dies sind insbesondere K_3PO_4 und K_2HPO_4 , $(NH_4)_3PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$.

Bei einem pH-Wert von ca. 8,5 oder höher werden in der Regel ausschließlich K_3PO_4 und $(NH_4)_3PO_4$ vorliegen, während bei einem pH-Wert im Bereich von 6,5 bis 7,5 eine Mischung von K_3PO_4 und K_2HPO_4 sowie eine Mischung von $(NH_4)_3PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ vorliegen werden. Typischerweise liegen die Mischungsverhältnisse nach der Einstellung des pH-Werts auf einen Endwert von 6,5 bis 7,3 in einem Bereich von ca. 45%-55% K_3PO_4 zu ca. 55%-45% K_2HPO_4 bzw. von ca. 45%-55% $(NH_4)_3PO_4$ zu ca. 55%-45% $(NH_4)_2HPO_4$.

In einer spezielleren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren mindestens die folgenden Schritte:

- a) Einmischen einer ersten Dosis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$ in Wasser unter Rühren, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von maximal 50°C gehalten wird, danach Einmischen einer ersten Dosis von NH_4HCO_3 , und anschließendes Einmischen einer ersten Dosis an H_3PO_4 , wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit von NH_4HCO_3 bzw. H_3PO_4 die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von mindestens 5°C, vorzugsweise mindestens 20°C, gehalten wird;
- b) Einmischen einer weiteren Dosis von jeweils K_2CO_3 oder $KHCO_3$, H_3PO_4 und NH_4HCO_3 in dieser Reihenfolge, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Edukte die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 5°C bis 50°C, vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 34°C, gehalten wird;
- c) Wiederholen des Schrittes b) solange bis die eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ und NH_4HCO_3 zugegeben wurden;
- d) gegebenenfalls Zugabe einer weiteren Dosis an H_3PO_4 bis die in den Schritten a) – d) eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 einem vorbestimmten Molverhältnis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 entsprechen;
- e) Zugeben von weiterem H_3PO_4 bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3 erreicht hat.

e liegt in Schritt a) die Konzentration an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ im Bereich von 0,05 bis 0,2 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,15 mol / l Wasser, die Konzentration an NH_4HCO_3 liegt im Bereich von 0,07 bis 0,2 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,15 mol / l Wasser, und die Konzentration an H_3PO_4 liegt im Bereich von 0,3 bis 0,75 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,15 mol / l Wasser.

Typischerweise beträgt in Schritt a) die erste Dosis an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ 5 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, die erste Dosis an NH_4HCO_3 beträgt 7 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, und die erste Dosis an H_3PO_4 beträgt 30 bis 75 % der in den Schritten a) – d) eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 50 bis 60 % der eingesetzten Gesamtmenge.

Außerdem liegt in Schritt a) das Molverhältnis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 in der Regel im Bereich von 0,05-0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-0,75, vorzugsweise im Bereich von 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6.

Der Schritt b) wird bis zum Abschluss des Schrittes c) mindestens einmal wiederholt, kann jedoch auch öfter wiederholt werden, beispielsweise 2-40 mal oder 2-5 mal, typischerweise 12-25 mal. Durch öftere Wiederholung des Schrittes b) mit kleineren Portionen der jeweiligen Edukte kann eine präzisere Temperatursteuerung erreicht werden.

Das Molverhältnis K_2CO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 , das sich durch die in den Schritten a) bis d) insgesamt eingesetzten Gesamtmengen von K_2CO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 ergibt, kann im Bereich von 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2 variieren, bevorzugt sind jedoch etwa äquimolare Verhältnisse der Edukte im Bereich von 0,95-1,05 : 0,95-1,05 : 0,95-1,05, und besonders bevorzugt ein Verhältnis von ca. 1: 1 : 1.

Das Molverhältnis $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 , das sich durch die in den Schritten a) bis d) insgesamt eingesetzten Gesamtmengen von $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 ergibt, falls in dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens statt K_2CO_3 jeweils $KHCO_3$ eingesetzt wird, kann im Bereich von 2,4-3,6 : 2,4-3,6 : 1,6-2,4 variieren, bevorzugt sind

tnisse der Edukte im Bereich von 2,85-3,15 : 2,85-3,15 : 1,9-2,1, und besonders bevorzugt ein Verhältnis von ca. 3: 3 : 2.

Die Zugabe einer weiteren Dosis an H_3PO_4 in Schritt d) könnte eventuell entfallen, falls die in den Schritten a) – c) eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder KHCO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 bereits einem vorbestimmten Molverhältnis von K_2CO_3 oder KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 entsprechen, insbesondere einem Molverhältnis wie in den vorherigen Absätzen angegeben. Vorzugsweise beinhaltet diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens jedoch auch Schritt d).

Im letzten Schritt dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, d.h. in Regel in Schritt e), wird solange zusätzliche H_3PO_4 zugegeben (typischerweise ca. 95 % bis 100 % der in den Schritten a) – d) eingesetzten Gesamtmenge) bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 7,1, besonders bevorzugt im Bereich von 6,5 bis 6,9, erreicht hat.

Vorteilhafterweise sind alle Schritte dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, einschließlich der Einstellung des pH-Werts der Reaktionsmischung im letzten Schritt, in der Regel in einem Zeitraum von 1 bis 2 h abgeschlossen. Typischerweise beträgt die Dauer von Schritt a) ca. 10 min, die Dauer der Schritte b) - d) ca. 45-85 min, und die Dauer von Schritt e) ca. 5-25 min.

In einer anderen speziellen Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren mindestens die folgenden Schritte:

a) Zugeben einer ersten Dosis von K_2CO_3 oder KHCO_3 , vorzugsweise von K_2CO_3 , zu einer wässrigen Lösung von H_3PO_4 unter Rühren, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von maximal 50°C gehalten wird, danach Einmischen einer ersten Dosis von NH_4HCO_3 , wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit von NH_4HCO_3 die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von mindestens 5°C , vorzugsweise von mindestens 20°C , gehalten wird;

1 einer weiteren Dosis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und gegebenenfalls H_3PO_4 in dieser Reihenfolge, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Edukte die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von $5^\circ C$ bis $50^\circ C$, vorzugsweise im Bereich von $20^\circ C$ bis $34^\circ C$, gehalten wird;

c) Wiederholen des Schrittes b) solange bis die eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 in den Schritten a) – c) einem vorbestimmten Molverhältnis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 entsprechen;

d) Zugeben von weiterer H_3PO_4 bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3 erreicht hat.

Typischerweise liegt in Schritt a) die Konzentration an H_3PO_4 im Bereich von 0,3 bis 0,75 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 0,4 bis 0,6 mol / l Wasser, die Konzentration an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ im Bereich von 0,05 mol bis 0,2 mol / l Reaktionsmischung, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,15 mol/l Reaktionsmischung, und die Konzentration an NH_4HCO_3 im Bereich von 0,07 mol bis 0,2 mol / l Reaktionsmischung, vorzugsweise im Bereich von 0,1 mol bis 0,15 mol / l Reaktionsmischung.

Typischerweise beträgt in Schritt a) die erste Dosis an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ 5 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, die erste Dosis an NH_4HCO_3 beträgt 7 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, und die erste Dosis an H_3PO_4 beträgt 30 bis 100 % der in den Schritten a) – c) eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 50 bis 60 % der eingesetzten Gesamtmenge.

Außerdem liegt in Schritt a) das Molverhältnis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 in der Regel im Bereich von 0,05-0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-0,75, vorzugsweise im Bereich von 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6.

Der Schritt b) wird bis zum Abschluss des Schrittes c) mindestens einmal wiederholt, kann jedoch auch öfter wiederholt werden, beispielsweise 2-40 mal oder 2-5 mal, typischerweise 12-25 mal. Durch öftere Wiederholung des Schrittes b) mit kleineren Portionen der jeweiligen Edukte kann eine präzisere Temperaturregelung erreicht werden.

er weiteren Dosis an H_3PO_4 in Schritt b) oder c) kann entfallen, falls die in Schritt a) eingesetzte Menge an H_3PO_4 und die in den Schritten b) bis c) eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder KHCO_3 und NH_4HCO_3 bereits einem vorbestimmten Molverhältnis von K_2CO_3 oder KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 entsprechen, insbesondere einem Molverhältnis wie in den nächsten Absätzen angegeben. Diese Ausführungsform ist in Beispiel 2 beschrieben.

Das Molverhältnis K_2CO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 , das sich durch die in den Schritten a) bis c) insgesamt eingesetzten Gesamtmengen von K_2CO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 ergibt, kann im Bereich von 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2 variieren, bevorzugt sind jedoch etwa äquimolare Verhältnisse der Edukte im Bereich von 0,95-1,05 : 0,95-1,05 : 0,95-1,05, und besonders bevorzugt ein Verhältnis von ca. 1 : 1 : 1.

Das Molverhältnis KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 , das sich durch die in den Schritten a) bis c) insgesamt eingesetzten Gesamtmengen von KHCO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 ergibt, falls in dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens statt K_2CO_3 jeweils KHCO_3 eingesetzt wird, kann im Bereich von 2,4-3,6 : 2,4-3,6 : 1,6-2,4 variieren, bevorzugt sind jedoch Verhältnisse der Edukte im Bereich von 2,85-3,15 : 2,85-3,15 : 1,9-2,1, und besonders bevorzugt ein Verhältnis von ca. 3 : 3 : 2.

Im letzten Schritt d) dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird solange zusätzliche H_3PO_4 zugegeben (typischerweise ca. 90 % - 100 % Prozent der in den Schritten a) – c) eingesetzten Gesamtmenge), bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 7,1, besonders bevorzugt im Bereich von 6,5 bis 6,9, erreicht hat.

Vorteilhafterweise sind alle Schritte dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens, einschließlich der Einstellung des pH-Werts der Reaktionsmischung im letzten Schritt, in der Regel in einem Zeitraum von 1 bis 2 h abgeschlossen. Typischerweise beträgt die Dauer von Schritt a) ca. 10 min, die Dauer der Schritte b) - c) ca. 45-85 min, und die Dauer von Schritt d) ca. 5-25 min.

esonderer Vorteil des beanspruchten Verfahrens besteht darin, dass aufgrund der erfindungsgemäßen Kopplung und Abstimmung von exothermen und endothermen Teilreaktionen keinerlei externen Kühl- oder Heizvorrichtungen zur Temperaturregelung der Umsetzung erforderlich sind.

Typischerweise wird das erfindungsgemäße Verfahren in einem geschlossenen System durchgeführt und das während der Umsetzung als Nebenprodukt gebildete CO_2 aufgefangen und gegebenenfalls einer weiteren Verwendung zugeführt. Auf diese Weise kann eine Umweltbelastung durch das erfindungsgemäße Verfahren vermieden werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne die Erfindung jedoch auf die speziellen Parameter und Verfahrensbedingungen dieser Ausführungsbeispiele zu beschränken.

BEISPIEL 1

In einem Rührgefäß mit 15 l Volumen wurden Kaliumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und Phosphorsäure nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt umgesetzt, um einen Trikaliumphosphat und Triammoniumphosphat enthaltenden NPK-Dünger zu erhalten.

a) In einem ersten Schritt des Verfahrens wurde das Reaktionsgefäß mit 9 l Wasser (Temperatur 24,8 °C) befüllt und dann wurden 700 g K_2CO_3 unter Rühren eingemischt. Es erfolgte ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg auf 45,6 °C und der pH-Wert erreichte 12,83. Nach dieser Erwärmung wurde eine endotherme Reaktion für die Kühlung eingesetzt, indem zunächst 664 g NH_4HCO_3 unter Rühren eingemischt wurden. Es erfolgte wiederum ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß fiel auf 40 °C und der pH-Wert auf 12,3. Danach wurden 242 g H_3PO_4 (78%ig) unter Rühren hinzugegeben. Die Temperatur fiel weiter auf 25,4°C ab und der pH-Wert erreichte 9,78.

b) Im nächsten Schritt des Verfahrens wurden in das Reaktionsgemisch 460 g K_2CO_3 unter Rühren eingemischt. Es erfolgte ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg auf 38,0 °C und der pH-Wert erreichte 12,5. Danach wurden 322 g H_3PO_4 (78%ig) unter

gegeben. Die Temperatur fiel wieder auf 32,8°C ab und der pH-Wert erreichte 9,98. Anschließendes Einmischen von weiteren 409 g NH_4HCO_3 unter Rühren führte wieder zu heftigem Schäumen und einem Temperaturabfall auf 26,4 °C sowie einem pH-Wert von 9,5.

c) Nunmehr wurden in das Reaktionsgemisch 340 g K_2CO_3 unter Rühren eingemischt. Es erfolgte ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg auf 30,9 °C und der pH-Wert erreichte 9,8. Danach wurden 436 g H_3PO_4 (78%ig) unter Rühren hinzugegeben. Die Temperatur stabilisierte sich bei 31,8°C und der pH-Wert erreichte 8,9. Anschließendes Einmischen von weiteren 247 g NH_4HCO_3 unter Rühren führte wieder zu heftigem Schäumen und einem Temperaturabfall auf 30,2 °C sowie einem pH-Wert von 8,8.

d) Nach weiterer Zugabe von 611 H_3PO_4 (78%ig) unter Rühren stabilisierte sich die Temperatur bei 30,4°C und der pH-Wert erreichte 8,5.

e) Anschließend wurden 436 g H_3PO_4 (78%ig) unter Rühren hinzugeben, um die Reaktionsmischung im Wesentlichen zu neutralisieren und Hydrogencarbonat in Kohlensäure zu überführen und als CO_2 aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Die Temperatur stabilisierte sich bei 30,2°C und der pH-Wert erreichte 7,04. Die Dichte der resultierenden flüssigen NPK-Düngermischung betrug 1,32 g/cm³.

In der folgenden Tabelle 1 sind wesentliche Reaktionsparameter dieses Ausführungsbeispiels für die Schritte a) – d) zusammengefasst.

Tabelle 1

Edukte	Gesamtmenge (g)	Reihenfolge und Menge (g) der Zugabe										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Wasser	9000	9000										
K_2CO_3	1500	700			460				340			
NH_4HCO_3	1320		664					409			247	
H_3PO_4 (78 %ig)	1611			242		322				436		611
Schritt		a	a	a	b	b	b	c	c	c	c	d
pH-Wert		7,26	12,83	12,3	9,78	12,5	9,98	9,5	9,8	8,9	8,8	8,5
Temperatur (°C)		24,8	45,6	40	25,4	38	32,8	26,4	30,9	31,8	30,2	30,4

BEISPIEL 2

In einem Rührgefäß mit 4 l Volumen wurden Kaliumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat und Phosphorsäure nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wie folgt umgesetzt, um einen Trikaliumphosphat und Triammoniumphosphat enthaltenden NPK-Dünger zu erhalten.

a) In einem ersten Schritt des Verfahrens wurde das Reaktionsgefäß mit 0,7 l Wasser (Temperatur 22,4 °C) mit 359 g H_3PO_4 (78%ig) befüllt und dann wurden 62 g K_2CO_3 unter Rühren eingemischt. Es erfolgte ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg an. Nach dieser Erwärmung wurde eine endotherme Reaktion für die Kühlung eingesetzt, indem zunächst 201 g NH_4HCO_3 unter Rühren eingemischt wurden. Es erfolgte wiederum ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß fiel auf 23,6 °C und der pH-Wert stieg auf 4,7.

b) Im nächsten Schritt des Verfahrens wurden in das Reaktionsgemisch 48 g K_2CO_3 unter Rühren eingemischt. Es erfolgte ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg an und der pH-Wert erhöhte sich weiter. Anschließendes Einmischen von weiteren 83 g NH_4HCO_3 unter Rühren führte wieder zu heftigem Schäumen und einem Temperaturabfall auf 23,6 °C sowie zu einem pH-Wert von 8,1.

c) Nunmehr wurden in das Reaktionsgemisch 36,5 g K_2CO_3 unter Rühren eingemischt. Es erfolgte ein heftiges Schäumen, die Temperatur im Reaktionsgefäß stieg an und der pH-Wert auch. Anschließendes Einmischen von weiteren 168,7 g NH_4HCO_3 unter Rühren führte wieder zu heftigem Schäumen und einem Temperaturabfall auf 23,6 °C sowie einem pH-Wert von 8,5.

d) Zugabe von Phosphorsäure für Neutralisation: Anschließend wurden 331 g H_3PO_4 (78%ig) unter Rühren hinzugeben, um die Reaktionsmischung im Wesentlichen zu neutralisieren und Hydrogencarbonat in Kohlensäure zu überführen und als CO_2 aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Die Temperatur stabilisierte sich bei 23,7°C und der pH-Wert erreichte 6,7. Die Dichte der resultierenden flüssigen NPK-Düngermischung betrug 1,32 g/cm³.

In der folgenden Tabelle 2 sind wesentliche Reaktionsparameter dieses Ausführungsbeispiels für die Schritte a) –d) zusammengefasst.

Edukte	Gesamt- menge (g)		Reihenfolge und Menge (g) der Zugabe							
Wasser	700		700							
K ₂ CO ₃	146,5			62		48		36,5		
NH ₄ HCO ₃	452,7				201		83		168,7	
H ₃ PO ₄ (78 %ig)	690		359							331
Schritt			a	a	a	b	b	c	c	d
pH-Wert					4,7		8,1		8,5	6,7
Tempe- ratur (°C)		22,4 Wasser			23,6		23,6		23,6	23,7

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen NPK-Düngers, enthaltend mindestens die Nährelemente Stickstoff, Phosphor und Kalium, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 in wässriger Lösung zu Kalium- und Ammoniumphosphaten, insbesondere zu K_3PO_4 und $(NH_4)_3PO_4$, umgesetzt werden, wobei die Umsetzung in mehreren Schritten erfolgt und mindestens eine exotherme Reaktion sowie mindestens eine endotherme Reaktion umfasst, und wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Edukte in den verschiedenen Schritten eine Temperatursteuerung der Umsetzung bewirkt wird, so dass die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung in einem gewünschten Temperaturbereich gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine exotherme Reaktion die Reaktion von K_2CO_3 mit H_2O zu $KHCO_3$ und KOH und/oder die Reaktion von $KHCO_3$ mit H_3PO_4 zu K_3PO_4 , CO_2 und H_2O umfasst, und die mindestens eine endotherme Reaktion die Reaktion von NH_4HCO_3 mit H_3PO_4 zu $(NH_4)_3PO_4$, CO_2 und H_2O umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung in einem Temperaturbereich von $5^\circ C$ bis $50^\circ C$, vorzugsweise von $20^\circ C$ bis $50^\circ C$, gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im letzten Schritt des Verfahrens der pH-Wert der Reaktionsmischung auf einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 7,1, besonders bevorzugt im Bereich von 6,5 bis 6,9, eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend mindestens die folgenden Schritte:
 - a) Einmischen einer ersten Dosis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$ in Wasser unter Rühren, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit die Temperatur

- der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von maximal 50°C gehalten wird, danach Einmischen einer ersten Dosis von NH_4HCO_3 , und anschließendes Einmischen einer ersten Dosis an H_3PO_4 , wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit von NH_4HCO_3 bzw. H_3PO_4 die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von mindestens 5°C, vorzugsweise mindestens 20°C, gehalten wird;
- b) Einmischen einer weiteren Dosis von jeweils K_2CO_3 oder KHCO_3 , H_3PO_4 und NH_4HCO_3 in dieser Reihenfolge, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Edukte die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von 5°C bis 50°C, vorzugsweise im Bereich von 20°C bis einschließlich 34°C, gehalten wird;
- c) Wiederholen des Schrittes b) solange bis die Gesamtmenge an K_2CO_3 oder KHCO_3 und an NH_4HCO_3 zugegeben wurde;
- d) gegebenenfalls Zugabe einer weiteren Dosis an H_3PO_4 bis die eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder KHCO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 in den Schritten a) – d) einem vorbestimmten Molverhältnis von K_2CO_3 oder KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 entsprechen;
- e) Zugeben von weiterer H_3PO_4 bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3 erreicht hat.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die Konzentration an K_2CO_3 oder KHCO_3 im Bereich von 1 bis 6 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4 mol/l Wasser, liegt, die Konzentration an NH_4HCO_3 im Bereich von 1 bis 3 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 2 mol / l Wasser, liegt, und die Konzentration an H_3PO_4 im Bereich von 1 bis 3 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 2 mol / l Wasser, liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die erste Dosis an K_2CO_3 oder KHCO_3 5 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, beträgt,

die erste Dosis an NH_4HCO_3 7 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, beträgt, und
die erste Dosis an H_3PO_4 30 bis 75 % der in Schritten a) – d) eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 50 bis 60 % der eingesetzten Gesamtmenge, beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) das Molverhältnis von K_2CO_3 oder KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 im Bereich von 0,05-0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-0,75, vorzugsweise im Bereich von 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6, liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis K_2CO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 der in den Schritten a) bis d) eingesetzten Gesamtmengen von K_2CO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 im Bereich von 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2, vorzugsweise im Bereich von ca. 1 : 1 : 1, liegt, oder das Molverhältnis KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 , das sich durch die in den Schritten a) bis d) insgesamt eingesetzten Gesamtmengen von KHCO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 ergibt, falls statt K_2CO_3 jeweils KHCO_3 eingesetzt wird, im Bereich von 2,4-3,6 : 2,4-16 : 1,6-2,4, vorzugsweise im Bereich von ca. 3 : 3 : 2, liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt e) H_3PO_4 zugegeben wird, bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,1, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 6,9, erreicht hat.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, umfassend mindestens die folgenden Schritte:
 - a) Zugabe einer ersten Dosis von K_2CO_3 oder KHCO_3 zu einer wässrigen Lösung von H_3PO_4 unter Rühren, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von maximal 50°C gehalten wird, danach Einmischen einer ersten Dosis von NH_4HCO_3 , wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit von NH_4HCO_3 die Temperatur der Reaktionsmischung bei einer Temperatur von mindestens 5°C, vorzugsweise von mindestens 20°C, gehalten wird;

- b) Einmischen einer weiteren Dosis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und gegebenenfalls H_3PO_4 in dieser Reihenfolge, wobei durch Regelung der Zugabemenge und Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Edukte die Temperatur der Reaktionsmischung im Bereich von $5^\circ C$ bis $50^\circ C$, vorzugsweise im Bereich von $20^\circ C$ bis einschließlich $34^\circ C$, gehalten wird;
- c) Wiederholen des Schrittes b) solange bis die eingesetzten Gesamtmengen an K_2CO_3 oder $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 in den Schritten a) – c) einem vorbestimmten Molverhältnis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 entsprechen;
- d) Zugeben von weiterer H_3PO_4 bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,3 erreicht hat.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die Konzentration an H_3PO_4 im Bereich von 0,3 mol bis 1,0 mol / l Wasser, vorzugsweise im Bereich von 0,5 mol bis 0,6 mol / l Wasser, liegt die Konzentration an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ im Bereich von 0,05 mol bis 0,2 mol / l Reaktionsmischung, vorzugsweise im Bereich von 0,1 mol bis 0,15 mol / l Reaktionsmischung, liegt, und die Konzentration an NH_4HCO_3 im Bereich von 0,07 mol bis 0,2 mol / l Reaktionsmischung, vorzugsweise im Bereich von 0,1 mol bis 0,15 mol / l Reaktionsmischung, liegt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) die erste Dosis an K_2CO_3 oder $KHCO_3$ 5 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, beträgt, die erste Dosis an NH_4HCO_3 7 bis 20 % der eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 10 bis 15 % der eingesetzten Gesamtmenge, beträgt, und die erste Dosis an H_3PO_4 30 bis 100 % der in Schritten a) – c) eingesetzten Gesamtmenge, vorzugsweise 50 bis 60 % der eingesetzten Gesamtmenge, beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a) das Molverhältnis von K_2CO_3 oder $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 im Bereich von 0,05-0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-1,0, vorzugsweise im Bereich von 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6, liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis K_2CO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4 der in den Schritten a) bis c) eingesetzten Gesamtmengen von K_2CO_3 , NH_4HCO_3 und H_3PO_4 im Bereich von 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2, vorzugsweise im Bereich von ca. 1 : 1 : 1, liegt oder das Molverhältnis $KHCO_3$: NH_4HCO_3 : H_3PO_4 , das sich durch die in den Schritten a) bis c) insgesamt eingesetzten Gesamtmengen von $KHCO_3$, NH_4HCO_3 und H_3PO_4 ergibt, falls statt K_2CO_3 jeweils $KHCO_3$ eingesetzt wird, im Bereich von 2,4-3,6 : 2,4-16 : 1,6-2,4, vorzugsweise im Bereich von ca. 3 : 3 : 2, liegt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) H_3PO_4 zugegeben wird, bis der pH-Wert der Reaktionsmischung einen Wert im Bereich von 6,5 bis 7,1, vorzugsweise im Bereich von 6,5 bis 6,9, erreicht hat.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass alle Schritte des Verfahrens, einschließlich der Einstellung des pH-Werts der Reaktionsmischung im letzten Schritt, in einem Zeitraum von 1 bis 2 h abgeschlossen sind.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass zur Temperatursteuerung der Umsetzung keinerlei Kühl- oder Heizvorrichtungen verwendet werden.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einem geschlossenen System durchgeführt und während der Umsetzung gebildetes CO_2 aufgefangen wird.