

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202491420 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.24

(51) Int. Cl. C05B 7/00 (2006.01)  
C05G 5/20 (2020.01)

(22) Дата подачи заявки  
2021.12.08

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НРК-УДОБРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТ КАЛИЯ И  
ФОСФАТ АММОНИЯ

(86) PCT/EP2021/084769

(72) Изобретатель:

(87) WO 2023/104299 2023.06.15

Флексиг Томас, Флексиг Франк (CH)

(71) Заявитель:

(74) Представитель:

ФЛЕКСИГ ПАТЕНТ КОМПАНИ

Медведев В.Н. (RU)

ЭлЭлСи (CH)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения жидкого НРК-удобрения, который характеризуется тем, что эдукты  $K_2CO$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$  реагируют в водном растворе с образованием фосфатов калия и аммония, в частности  $K_3PO_4$  и  $(NH_4)_3PO_4$ , при этом реакция протекает во множество стадий и включает по меньшей мере одну экзотермическую реакцию и по меньшей мере одну эндотермическую реакцию, и при этом температуру реакции контролируют, регулируя добавляемое количество и скорость добавления соответствующих эдуктов на различных стадиях так, чтобы реакционная смесь поддерживалась в желаемом температурном диапазоне, предпочтительно в температурном диапазоне от 5 до 50°C, на протяжении всей реакции без каких-либо внешних охлаждающих или нагревательных устройства для контроля температуры реакции. В более конкретном варианте осуществления способ согласно изобретению характеризуется тем, что по меньшей мере одна экзотермическая реакция включает реакцию  $K_2CO_3$  с  $H_2O$  с образованием  $KHCO_3$  и  $KOH$  и/или реакцию  $KHCO_3$  с  $H_3PO_4$  с образованием  $K_3PO_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ , и по меньшей мере одна эндотермическая реакция включает реакцию  $NH_4HCO_3$  с  $H_3PO_4$  с образованием  $(NH_4)_3PO_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ .

A1

202491420

202491420

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420- 581397EA/025

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ NPK-УДОБРЕНИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФАТ КАЛИЯ И ФОСФАТ АММОНИЯ

#### ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В уровне техники известно множество способов получения NPK-удобрений, т.е. удобрений для растений, содержащих по меньшей мере питательные элементы азот, фосфор и калий.

Самый простой подход заключается в производстве различных отдельных компонентов, каждый из которых содержит по крайней мере один из указанных питательных элементов, и последующем их смешивании для получения желаемого NPK-удобрения.

Другой подход направлен на одновременное производство всех необходимых отдельных компонентов. Например, в заявке на патент Китая CN 210595276 U описана производственная система для совместного получения моноаммонийфосфата и гидрофосфата калия, в которой в качестве исходных материалов используются хлорид калия, гидрокарбонат аммония и фосфорная кислота. В заявке на патент Китая CN 110423144 раскрыто водорастворимое NPK-удобрение, характеризующееся тем, что его основным компонентом является дикалийгидрофосфат, причем удобрение получают путем взаимодействия моноаммонийфосфата и карбоната калия в молярном соотношении 2:1.

В этих способах, как и в других традиционных процессах получения NPK-удобрений или их отдельных компонентов, необходимо контролировать температуру реакции путем охлаждения (в случае экзотермических реакций) или нагревания (в случае эндотермических реакций) и удерживать ее в подходящих пределах. Эти меры увеличивают производственные затраты и оказывают негативное воздействие на окружающую среду из-за связанного с ними потребления энергии.

Кроме того, многие из способов, известных в уровне техники, сложны с точки зрения оборудования (например, производственная система, описанная в вышеупомянутой заявке CN 210595276 U) и/или связаны с относительно длительным временем получения.

На этом фоне основной задачей настоящего изобретения является создание усовершенствованного способа получения NPK-удобрения, с помощью которого можно избежать или значительно уменьшить недостатки предшествующего уровня техники.

Согласно изобретению, эта задача решается путем предоставления способа по пункту 1 формулы изобретения. Более конкретные аспекты и предпочтительные варианты осуществления изобретения являются предметом дальнейших пунктов формулы изобретения.

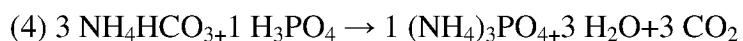
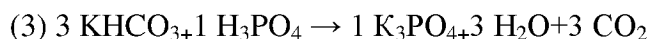
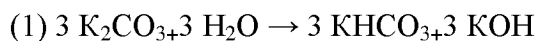
#### РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение основано на неожиданном открытии, что путем

объединения и точной координации подходящих эндотермических и экзотермических реакций можно производить NPK-удобрение, содержащее все необходимые компоненты в одной реакционной смеси, без необходимости использования каких-либо дополнительных охлаждающих или нагревательных устройств для регулирования температуры реакции.

Способ получения жидкого NPK-удобрения, содержащего по меньшей мере питательные элементы азот, фосфор и калий по пункту 1 формулы изобретения характеризуется тем, что эдукты  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$  реагируют в водном растворе с образованием фосфатов калия и аммония, в частности  $H_3PO_4$  и  $(NH_4)_3PO_4$ , при этом реакция протекает в несколько стадий и включает по меньшей мере одну экзотермическую реакцию и по меньшей мере одну эндотермическую реакцию, и при этом температуру реакции контролируют путем регулирования добавляемого количества и скорости добавления соответствующих эдуктов на различных стадиях, так что реакционная смесь поддерживается в желаемом температурном диапазоне на протяжении всей реакции.

В более конкретном варианте осуществления способ согласно изобретению характеризуется тем, что по меньшей мере одна экзотермическая реакция включает реакцию  $K_2CO_3$  с  $H_2O$  с образованием  $KHCO_3$  и  $KOH$  и/или реакцию  $KHCO_3$  с  $H_3PO_4$  с образованием  $K_3PO_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в соответствии со следующими уравнениями реакции (1), (2) и (3), и по меньшей мере одна эндотермическая реакция включает или представляет собой реакцию  $NH_4HCO_3$  с  $H_3PO_4$  с образованием  $(NH_4)_3PO_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  в соответствии со следующим уравнением реакции (4).



Специалисту в данной области техники понятно, что основными продуктами этих реакций являются соли, которые в условиях реакции в водном растворе находятся в ионной форме.

Если специально не указано иное, указание диапазонов в данной заявке включают соответствующие предельные значения.

Реакционную смесь обычно поддерживают в диапазоне температур от  $5^\circ C$  до  $50^\circ C$ , предпочтительно от  $20^\circ C$  до  $50^\circ C$ , на протяжении всей реакции. Если температура в реакционной смеси превышает верхний предел  $50^\circ C$ , пенообразование становится слишком интенсивным и реакция выходит из-под контроля. При температуре ниже  $20^\circ C$  и особенно ниже  $5^\circ C$  реакция протекает значительно медленнее и растворимость некоторых реагентов, в частности  $NH_4HCO_3$ , сильно снижается.

На последней стадии способа, согласно изобретению, значение pH реакционной смеси предпочтительно устанавливают на значение в диапазоне от 6,5 до 7,3, предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 7,1, особенно предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 6,9.

Используемая здесь формулировка «фосфаты калия и аммония» в целом включает все фосфаты калия и аммония в ионной форме, которые могут присутствовать в водном растворе при условиях значения pH и молярных соотношениях способа согласно изобретению. Это, в частности,  $K_3PO_4$  и  $K_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_3PO_4$  и  $(NH_4)_2HPO_4$ .

При значении pH примерно 8,5 или выше обычно присутствуют только  $K_3PO_4$  и  $(NH_4)_3PO_4$ , тогда как при значении pH в диапазоне от 6,5 до 7,5 смесь  $K_3PO_4$  и  $K_2HPO_4$ , а также смесь  $(NH_4)_3PO_4$  и  $(NH_4)_2HPO_4$ . После доведения значения pH до конечного значения от 6,5 до 7,3 соотношения в смеси обычно находятся в диапазоне от примерно 45% до 55%  $K_3PO_4$  к примерно от 55% до 45%  $K_2HPO_4$  и примерно от 45% до 55%  $(NH_4)_3PO_4$  к приблизительно от 55% до 45%  $(NH_4)_2HPO_4$ .

В более конкретном варианте осуществления способ, согласно изобретению, включает по меньшей мере следующие стадии:

примешивание первой порции  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  к воде при перемешивании, при этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне максимальной температуры  $50^\circ C$ , регулируя добавляемое количество и скорость добавления, затем примешивание первой порции  $NH_4HCO_3$ , и затем примешивание первой порции  $H_3PO_4$ , причем температуру реакционной смеси поддерживают на уровне по меньшей мере  $5^\circ C$ , предпочтительно по меньшей мере  $20^\circ C$ , регулируя добавляемое количество и скорость добавления  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ ;

примешивание дополнительной порции каждого из  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $H_3PO_4$  и  $NH_4HCO_3$  в указанном порядке, при этом температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от  $5^\circ C$  до  $50^\circ C$ , предпочтительно в диапазоне от  $20^\circ C$  до  $34^\circ C$  включительно, регулируя добавляемое количество и скорость добавления соответствующих эдуктов;

повторение стадии b) до тех пор, пока не будет добавлено общее количество  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  и  $NH_4HCO_3$ ;

при необходимости, добавление дополнительной порции  $H_3PO_4$  до тех пор, пока введенные общие количества  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$  на стадиях a)-d), не будут соответствовать заранее определенному молярному соотношению  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  :  $NH_4HCO_3$  :  $H_3PO_4$ ;

добавление дополнительно  $H_3PO_4$  до тех пор, пока pH реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,3.

На стадии a) концентрация  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  обычно находится в диапазоне от 0,05 до 0,2 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,15 моль/л воды, концентрация  $NH_4HCO_3$  находится в диапазоне от 0,07 до 0,2 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,15 моль/л воды, а концентрация  $H_3PO_4$  находится в диапазоне от 0,3 до 0,75 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,15 моль/л воды.

На стадии a) первая порция  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  обычно составляет 5 до 20% от общего введенного количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества, первая порция  $NH_4HCO_3$  составляет от 7 до 20% от общего введенного

количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества, и первая порция  $\text{H}_3\text{PO}_4$  составляет от 30 до 75% от общего количества, введенного на стадиях а)-d), предпочтительно от 50 до 60% от общего введенного количества.

Кроме того, на стадии а) молярное соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  обычно находится в диапазоне 0,05-0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-0,75, предпочтительно в диапазоне 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6.

Стадия b) повторяется по крайней мере один раз, пока не будет завершена стадия с), но ее также можно повторять чаще, например, от 2 до 40 раз или от 2 до 5 раз, обычно от 12 до 25 раз. Повторяя стадию b) чаще с меньшими порциями соответствующих эдуктов, можно достичь более точного контроля температуры.

Молярное соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , которое получается из общих количеств  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , введенных на стадиях а)-d), может варьироваться в диапазоне 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2, но предпочтительными являются приблизительно эквимольные соотношения эдуктов в диапазоне 0,95-1,05 : 0,95-1,05 : 0,95-1,05, и соотношение приблизительно 1:1:1 является особенно предпочтительным.

Молярное соотношение  $\text{KHCO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , которое получается из общих количеств  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , введенных на стадиях а)-d), если вместо  $\text{K}_2\text{CO}_3$  соответственно вводится  $\text{KHCO}_3$ , в этом варианте осуществления способа согласно изобретению может варьироваться в диапазоне 2,4-3,6 : 2,4-3,6 : 1,6-2,4, но соотношения эдуктов находятся в диапазоне 2,85-3,15 : 2,85-3,15. Предпочтительно соотношение 1,9-2,1, и особенно предпочтительно соотношение примерно 3:3:2.

Добавление дополнительной порции  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на стадии d) можно было бы исключить, если бы общее количество  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , введенных на стадиях а) - с), уже соответствовало заранее определенному молярному соотношению  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в частности молярному соотношению, как указано в предыдущих абзацах. Однако, этот вариант осуществления способа согласно изобретению предпочтительно также включает стадию d).

На последней стадии этого варианта способа согласно изобретению, т.е. обычно на стадии e), добавляют дополнительно  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (обычно примерно от 95% до 100% от общего количества, введенного на стадиях а) - d)) до тех пор, пока значение pH реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,3, предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 7,1, особенно предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 6,9.

Преимущественно все стадии этого варианта способа согласно изобретению, включая регулирование значения pH реакционной смеси на последней стадии, обычно завершаются в течение периода времени от 1 до 2 часов. Обычно продолжительность стадии а) составляет примерно 10 минут, продолжительность стадий b) - d) составляет примерно от 45 до 85 минут, а продолжительность стадии e) составляет примерно от 5 до 25 минут.

В другом конкретном варианте осуществления способ согласно изобретению включает по меньшей мере следующие стадии:

добавление первой порции  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ , предпочтительно  $K_2CO_3$ , к водному раствору  $H_3PO_4$  при перемешивании, при этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне максимальной температуры  $50^\circ C$  путем регулирования добавляемого количества и скорости добавления, затем примешивание первой порции  $NH_4HCO_3$ , при этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне по меньшей мере  $5^\circ C$ , предпочтительно по меньшей мере  $20^\circ C$ , регулируя добавляемое количество и скорость добавления  $NH_4HCO_3$ ;

примешивание дополнительной порции  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и при необходимости  $H_3PO_4$  в указанном порядке, при этом температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от  $5^\circ C$  до  $50^\circ C$ , предпочтительно в диапазон от  $20^\circ C$  до  $34^\circ C$  включительно, регулируя добавляемое количество и скорость добавления соответствующих эдуктов;

повторение стадии b) до тех пор, пока общие количества  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ , введенные на стадиях a)-c), не будут соответствовать заранее определенному молярному соотношению  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  :  $NH_4HCO_3$  :  $H_3PO_4$ ;

добавление дополнительно  $H_3PO_4$  до тех пор, пока значение pH реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,3.

На стадии a) концентрация  $H_3PO_4$  обычно находится в диапазоне от 0,3 до 0,75 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 0,4 до 0,6 моль/л воды, концентрация  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  находится в диапазоне от 0,05 до 0,2 моль/л реакционной смеси, предпочтительно в диапазоне от 0,1 до 0,15 моль/л реакционной смеси, а концентрация  $NH_4HCO_3$  находится в диапазоне от 0,07 до 0,2 моль/л реакционной смеси, предпочтительно в пределах 0,1-0,15 моль/л реакционной смеси.

На стадии a) первая порция  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  обычно составляет 5 до 20% от общего введенного количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества, первая порция  $NH_4HCO_3$  составляет от 7 до 20% от общего введенного количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества, и первая порция  $H_3PO_4$  составляет от 30 до 100% от общего количества, введенного на стадиях a) - c), предпочтительно от 50 до 60% от общего введенного количества.

Кроме того, на стадии a) молярное соотношение  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  :  $NH_4HCO_3$  :  $H_3PO_4$  обычно находится в диапазоне 0,05-0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-0,75, предпочтительно в диапазоне 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6.

Стадия b) повторяется по крайней мере один раз, пока не будет завершена стадия c), но ее также можно повторять чаще, например, от 2 до 40 раз или от 2 до 5 раз, обычно от 12 до 25 раз. Повторяя стадию b) чаще с меньшими порциями соответствующих эдуктов, можно достичь более точного контроля температуры.

Добавление дополнительной порции  $H_3PO_4$  на стадии b) или c) может быть исключено, если количество  $H_3PO_4$ , введенного на стадии a), и общие количества  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  и  $NH_4HCO_3$ , введенные на стадиях b)-c), уже соответствуют заранее определенному молярному соотношению  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  :  $NH_4HCO_3$  :  $H_3PO_4$ , в

частности молярному соотношению, как указано в следующих абзацах. Этот вариант реализации описан в Примере 2.

Молярное соотношение  $K_2CO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4$ , которое получается из общих количеств  $K_2CO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ , введенных на стадиях а) - с), может варьироваться в диапазоне 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2, но предпочтительными являются приблизительно эквимольные соотношения эдуктов в диапазоне 0,95-1,05 : 0,95-1,05 : 0,95-1,05, и соотношение приблизительно 1:1: 1 является особенно предпочтительным.

Молярное соотношение  $KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4$ , которое получается из общих количеств  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ , введенных на стадиях а)-с), если вместо  $K_2CO_3$  соответственно вводится  $KHCO_3$ , в этом варианте способа по изобретению может варьироваться в пределах 2,4-3,6 : 2,4-3,6 : 1,6-2,4, а соотношения эдуктов - в пределах 2,85-3,15 : 2,85-3,15. Предпочтительно соотношение 1,9-2,1, и особенно предпочтительно соотношение примерно 3:3:2.

На последней стадии d) этого варианта способа согласно изобретению добавляют дополнительно  $H_3PO_4$  (обычно примерно от 90% до 100% от общего количества, введенного на стадиях а) - с) до достижения значения рН реакционной смеси значения в диапазоне от 6,5 до 7,3, предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 7,1, особенно предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 6,9.

Преимущественно все стадии этого варианта способа согласно изобретению, включая регулирование значения рН реакционной смеси на последней стадии, обычно завершаются в течение периода времени от 1 до 2 часов. Обычно продолжительность стадии а) составляет примерно 10 минут, продолжительность стадии b) по с) составляет примерно от 45 до 85 минут, а продолжительность стадии d) составляет примерно от 5 до 25 минут.

Еще одним особым преимуществом заявленного способа является то, что благодаря сочетанию и координации экзотермических и эндотермических частичных реакций, согласно изобретению, не требуется никаких внешних охлаждающих или нагревательных устройств для регулирования температуры реакции.

Способ, согласно изобретению, обычно проводят в закрытой системе, а  $CO_2$ , образующийся в качестве побочного продукта в ходе реакции, собирают и при необходимости направляют для дальнейшего использования. Таким образом, можно предотвратить загрязнение окружающей среды способом согласно изобретению.

Следующие примеры предназначены для более подробного объяснения способа согласно изобретению, но без ограничения изобретения конкретными параметрами и условиями процесса этих примеров реализации.

#### ПРИМЕР 1

В емкости с мешалкой объемом 15 л карбонат калия, гидрокарбонат аммония и фосфорная кислота подвергались реакции следующим образом в соответствии со способом изобретения с получением NPK-удобрения, содержащего трикалийфосфат и триаммонийфосфат.

а) На первой стадии процесса реакционную емкость наполнили 9 л воды (температура 24,8°C), а затем при перемешивании примешали 700 г  $K_2CO_3$ . Произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости повысилась до 45,6°C, а значение рН достигло 12,83. После этого нагрева для охлаждения использовали эндотермическую реакцию, сначала примешивая 664 г  $NH_4HCO_3$  при перемешивании. Снова произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости упала до 40°C, а значение рН упало до 12,3. Затем при перемешивании добавляли 242 г  $H_3PO_4$  (78%). Температура упала далее до 25,4°C, а значение рН достигло 9,78.

б) На следующей стадии процесса к реакционной смеси примешивали 460 г  $K_2CO_3$  при перемешивании. Произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости повысилась до 38,0°C, а значение рН достигло 12,5. Затем при перемешивании добавляли 322 г  $H_3PO_4$  (78%). Температура снова упала до 32,8°C, а значение рН достигло 9,98. Последующее примешивание еще 409 г  $NH_4HCO_3$  при повторном перемешивании привело к интенсивному пенообразованию и падению температуры до 26,4°C и значению рН 9,5.

с) к реакционной смеси теперь примешали 340 г  $K_2CO_3$  при перемешивании. Произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости повысилась до 30,9°C, а значение рН достигло 9,8. Затем при перемешивании добавляли 436 г  $H_3PO_4$  (78%). Температура стабилизировалась на уровне 31,8°C, а значение рН достигло 8,9. Последующее добавление еще 247 г  $NH_4HCO_3$  при повторном перемешивании привело к интенсивному пенообразованию и падению температуры до 30,2°C и значению рН 8,8.

д) После дальнейшего добавления 611 г  $H_3PO_4$  (78%) при перемешивании температура стабилизировалась на уровне 30,4°C, а значение рН достигло 8,5.

е) Затем при перемешивании добавляли 436 г  $H_3PO_4$  (78%), чтобы в основном нейтрализовать реакционную смесь, превратить гидрокарбонат в угольную кислоту и удалить его из реакционной смеси, как  $CO_2$ . Температура стабилизировалась на уровне 30,2°C, а значение рН достигло 7,04. Плотность полученной жидкой смеси НРК-удобрения составила 1,32 г/см<sup>3</sup>.

В следующей таблице 1 собраны основные параметры реакции этого примера осуществления для стадий а) - д).

Таблица 1

Эдукт	Общее количество (г)		Порядок и количество (г) добавки											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Вода	9000		9000											
$K_2CO_3$	1500		700			460			340					
$NH_4HCO_3$	1320			664				409				247		
$H_3PO_4$	1611				242		322				436			611



(78%)												
Стадия			a	a	a	b	b	b	c	c	c	d
pH		7,26	12,8	12,	9,7	12,	9,9	9,5	9,8	8,9	8,8	8,5
Температура (°C)		24,8	45,6	40	25,	38	32,	26,	30,	31,	30,	30,
					4		8	4	9	8	2	4

#### ПРИМЕР 2

В емкости с мешалкой объемом 4 л карбонат калия, гидрокарбонат аммония и фосфорная кислота подвергались реакции следующим образом в соответствии со способом по изобретению с получением NPK-удобрения, содержащего трикалийфосфат и триаммонийфосфат.

а) На первом стадии процесса в реакционную емкость с 0,7 л воды (температура 22,4°C) был примешан 359 г  $H_3PO_4$  (78%), а затем примешано 62 г  $K_2CO_3$ . С перемешиванием. Происходило интенсивное пенообразование и температура в реакционной емкости повышалась. После этого нагревания для охлаждения использовали эндотермическую реакцию, сначала примешивая 201 г  $NH_4HCO_3$  при перемешивании. Снова произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости упала до 23,6°C, а значение pH увеличилось до 4,7.

б) На следующей стадии способа к реакционной смеси при перемешивании добавляли 48 г  $K_2CO_3$ . Произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости повысилась и значение pH еще более увеличилось. Последующее добавление еще 83 г  $NH_4HCO_3$  при повторном перемешивании привело к интенсивному пенообразованию и падению температуры до 23,6°C и значению pH 8,1.

с) К реакционной смеси при перемешивании добавляли 36,5 г  $K_2CO_3$ . Произошло интенсивное пенообразование, температура в реакционной емкости увеличилась, как и значение pH. Последующее добавление еще 168,7 г  $NH_4HCO_3$  при повторном перемешивании привело к интенсивному пенообразованию и падению температуры до 23,6°C и значению pH 8,5.

д) Добавление фосфорной кислоты для нейтрализации: Затем при перемешивании добавляли 331 г  $H_3PO_4$  (78%), чтобы по существу нейтрализовать реакционную смесь, превратить гидрокарбонат в угольную кислоту и удалить его из реакционной смеси в виде  $CO_2$ . Температура стабилизировалась на уровне 23,7°C, а значение pH достигло 6,7. Плотность полученной жидкой смеси NPK удобрения составила 1,32 г/см<sup>3</sup>.

В следующей таблице 2 собраны основные параметры реакции этого примера осуществления для стадий а) - д).

Таблица 2

Эдукт	Общее количество (г)		Порядок и количество (г) добавки							
Вода	700		700							
$K_2CO_3$	146,5			62		48		36,5		
$NH_4HCO_3$	452,7				201		83		168,7	
$H_3PO_4$ (78%)	690		359							331
Стадия			a	a	a	b	b	c	c	d
<b>pH</b>					4,7		8,1		8,5	6,7
<b>Температура (°C)</b>		22.4 Вода			23,6		23,6		23,6	23,7

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения жидкого NPK-удобрения, содержащего по меньшей мере питательные элементы азот, фосфор и калий, отличающийся тем, что эдукты  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$  реагируют в водном растворе с образованием фосфатов калия и аммония, в частности  $K_3PO_4$  и  $(NH_4)_3PO_4$ , при этом реакция протекает во множество стадий и включает по меньшей мере одну экзотермическую реакцию и по меньшей мере одну эндотермическую реакцию, причем температуру реакции контролируют путем регулирования добавляемого количества и скорости добавления соответствующих эдуктов на различных стадиях, так что реакционная смесь поддерживается в желаемом диапазоне температур на протяжении всей реакции.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере одна экзотермическая реакция включает в себя реакцию  $K_2CO_3$  с  $H_2O$  с образованием  $KHCO_3$  и  $KOH$  и/или реакцию  $KHCO_3$  с  $H_3PO_4$  с образованием  $K_3PO_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ , и по меньшей мере одна эндотермическая реакция включает реакцию  $NH_4HCO_3$  с  $H_3PO_4$  с образованием  $(NH_4)_3PO_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ .

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что реакционную смесь поддерживают на протяжении всей реакции в диапазоне температур от  $5^\circ C$  до  $50^\circ C$ , предпочтительно от  $20^\circ C$  до  $50^\circ C$ .

4. Способ по одному из пп. 1-3, отличающийся тем, что на последней стадии способа значение pH реакционной смеси устанавливают на значение в диапазоне от 6,5 до 7,3, предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 7,1, особенно предпочтительно в диапазоне от 6,5 до 6,9.

5. Способ по одному из пп. 1-4, включающий по меньшей мере следующие стадии:

а) примешивание первой порции  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  к воде при перемешивании, при этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне максимальной температуры  $50^\circ C$ , регулируя добавляемое количество и скорость добавления, затем примешивание первой порции  $NH_4HCO_3$ , и затем примешивание первой порции  $H_3PO_4$ , причем температуру реакционной смеси поддерживают на уровне по меньшей мере  $5^\circ C$ , предпочтительно по меньшей мере  $20^\circ C$ , регулируя добавляемое количество и скорость добавления  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ ;

б) примешивание дополнительной порции каждого из  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $H_3PO_4$  и  $NH_4HCO_3$  в указанном порядке, при этом температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от  $5^\circ C$  до  $50^\circ C$ , предпочтительно в диапазоне от  $20^\circ C$  до  $34^\circ C$  включительно, регулируя добавляемое количество и скорость добавления соответствующих эдуктов;

с) повторение стадии б) до тех пор, пока не будет добавлено общее количество  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  и  $NH_4HCO_3$ ;

д) при необходимости, добавление дополнительной порции  $H_3PO_4$  до тех пор, пока введенные общие количества  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$  на стадиях а)-д), не будут соответствовать заранее определенному молярному соотношению  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  :  $NH_4HCO_3$  :  $H_3PO_4$ ;

е) добавление дополнительно  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до тех пор, пока рН реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,3.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что на стадии а)

концентрация  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$  находится в диапазоне от 1 до 6 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 2 до 4 моль/л воды,

концентрация  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  находится в диапазоне от 1 до 3 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 1 до 2 моль/л воды, и

концентрация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  находится в диапазоне от 1 до 3 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 1 до 2 моль/л воды.

7. Способ по одному из пп.5 или 6, отличающийся тем, что на стадии а)

первая порция  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$  составляет 5 до 20% от общего вводимого количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества,

первая порция  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  составляет от 7 до 20% от общего введенного количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества, и

первая порция  $\text{H}_3\text{PO}_4$  составляет от 30 до 75% от общего количества, введенного на стадиях а)-d), предпочтительно от 50 до 60% от общего введенного количества.

8. Способ по одному из пп.5-7, отличающийся тем, что на стадии а)

молярное соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  находится в диапазоне 0,05- 0,2 : 0,07-0,2 : 0,3-0,75, предпочтительно в диапазоне 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6.

9. Способ по одному из пп.5-8, отличающийся тем, что молярное соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  общих количеств  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , введенных на стадиях а)-d), находится в диапазоне 0,8-1,2 : 0,8-1,2 : 0,8-1,2, предпочтительно в диапазоне приблизительно 1 : 1 : 1, или молярное соотношение  $\text{KHCO}_3$  :  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  :  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , которое получается из общих количеств  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , введенных на стадиях а)-d), если  $\text{KHCO}_3$  соответственно используется вместо  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , находится в диапазоне 2,4-3,6 : 2,4-1,6 : 1,6-2,4, предпочтительно в диапазоне 3:3:2.

10. Способ по одному из пп.5-9, отличающийся тем, что на стадии е) добавляют  $\text{H}_3\text{PO}_4$  до тех пор, пока значение рН реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,1, предпочтительно в диапазоне 6,5 до 6,9.

11. Способ по одному из пп. 1-4, включающий по меньшей мере следующие стадии:

а) добавление первой порции  $\text{K}_2\text{CO}_3$  или  $\text{KHCO}_3$  к водному раствору  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при перемешивании, при этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне максимальной температуры  $50^\circ\text{C}$  путем регулирования добавляемого количества и скорости добавления, затем примешивание первой порции  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , при этом температуру реакционной смеси поддерживают на уровне по меньшей мере  $5^\circ\text{C}$ , предпочтительно по меньшей мере  $20^\circ\text{C}$ , регулируя добавляемое количество и скорость добавления  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ;

б) примешивание дополнительной порции  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и при необходимости  $H_3PO_4$  в указанном порядке, при этом температуру реакционной смеси поддерживают в диапазоне от  $5^\circ C$  до  $50^\circ C$ , предпочтительно в диапазон от  $20^\circ C$  до  $34^\circ C$  включительно, регулируя добавляемое количество и скорость добавления соответствующих эдуктов;

с) повторение стадии б) до тех пор, пока общие количества  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ , введенные на стадиях а)-с), не будут соответствовать заранее определенному молярному соотношению  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4$ ;

д) добавление дополнительно  $H_3PO_4$  до тех пор, пока значение рН реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,3.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что на стадии а)

концентрация  $H_3PO_4$  находится в диапазоне от 0,3 до 1,0 моль/л воды, предпочтительно в диапазоне от 0,5 до 0,6 моль/л воды,

концентрация  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  находится в диапазон от 0,05 моль до 0,2 моль/л реакционной смеси, предпочтительно в диапазоне от 0,1 моль до 0,15 моль/л реакционной смеси, и

концентрация  $NH_4HCO_3$  находится в диапазоне от 0,07 моль до 0,2 моль/л реакционной смеси, предпочтительно в диапазоне от 0,1 моль до 0,15 моль/л реакционной смеси.

13. Способ по одному из пп. 11 или 12, отличающийся тем, что на стадии а) первая порция  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3$  составляет 5 до 20% от общего введенного количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества,

первая порция  $NH_4HCO_3$  составляет от 7 до 20% от общего введенного количества, предпочтительно от 10 до 15% от общего введенного количества, и

первая порция  $H_3PO_4$  составляет от 30 до 100% от общего количества, введенного на стадиях а) - с), предпочтительно от 50 до 60% от общего введенного количества.

14. Способ по одному из пп.11-13, отличающийся тем, что на стадии а) молярное соотношение  $K_2CO_3$  или  $KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4$  находится в диапазоне 0,05-0,2 : 0,07 от 0,2 : 0,3-1,0, предпочтительно в диапазоне 0,1-0,15 : 0,1-0,15 : 0,5-0,6.

15. Способ по одному из пп.11-14, отличающийся тем, что молярное соотношение  $K_2CO_3 : NH_4HCO_3 : H_3PO_4$  общих количеств  $K_2CO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ , введенных на стадиях а)-с), находится в диапазоне от 0,8 до 1,2:0,8 до 1,2:0,8 до 1,2, предпочтительно в диапазоне примерно 1:1:1, или молярное соотношение  $KHCO_3 : NH_4HCO_3 : H_3 PO_4$ , которое получается из общих количеств  $KHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3$  и  $H_3PO_4$ , введенных на стадиях а)- с), если  $KHCO_3$  соответственно используется вместо  $K_2CO_3$ , находится в диапазоне 2,4-3,6 : 2,4-1,6 : 1,6-2,4, предпочтительно в диапазоне примерно 3:3:2.

16. Способ по одному из пп. 11-15, отличающийся тем, что на стадии д) добавляют  $H_3PO_4$  до тех пор, пока значение рН реакционной смеси не достигнет значения в диапазоне от 6,5 до 7,1, предпочтительно в диапазоне 6,5 до 6,9.

17. Способ по одному из пп.1-16, отличающийся тем, что все стадии способа, включая регулирование значения рН реакционной смеси на последней стадии, завершаются в течение периода времени от 1 до 2 часов.

18. Способ по одному из пп.1-17, отличающийся тем, что для регулирования температуры реакции не используются никакие охлаждающие или нагревательные устройства.

19. Способ по одному из пп.1-18, отличающийся тем, что способ осуществляют в закрытой системе и собирают образовавшийся в ходе реакции  $\text{CO}_2$ .