

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. April 2018 (26.04.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/073085 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C05C 3/00 (2006.01) B01J 2/16 (2006.01)
C05G 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/075998

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Oktober 2017 (12.10.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 220 648.6
20. Oktober 2016 (20.10.2016) DE

(71) Anmelder: THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen

(DE). THYSSENKRUPP AG [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: **BANIK, Peter**; Hermannstraße 8, 45731 Waltrop (DE). **BOROWEC, Dennis**; Walpurgisstraße 13, 47441 Moers (DE). **MATHIAK, Jens**; Am Graben 38, 44579 Castrop-Rauxel (DE). **MIKAUTSCH, Daniel**; Martener Straße 271, 44379 Dortmund (DE). **RENK, Christian**; Falterweg 42, 44269 Dortmund (DE).

(74) Anwalt: **THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: AMMONIUM SULFATE-CONTAINING GRANULATE, METHOD, AND SYSTEM FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: AMMONIUMSULFAT ENTHALTENDES GRANULAT, VERFAHREN UND ANLAGE ZU DESSEN HERSTELLUNG

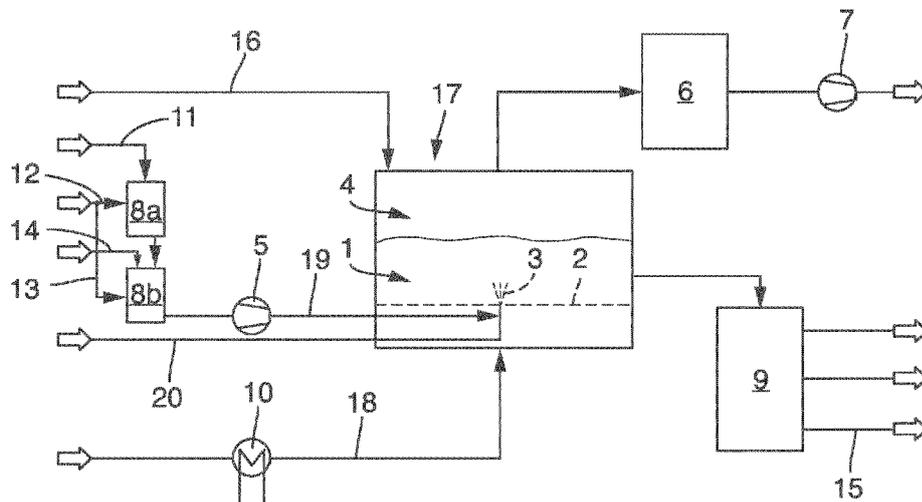


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to an ammonium sulfate-containing fertilizer granulate comprising at least one metal salt as a granulation additive which is used as a trace element and/or a granulation additive. The granulation additive contains a sulfate of a metal selected from the group comprising Cu, Co, and Mo. The invention also relates to a method for producing a fertilizer granulate, wherein the fertilizer granulate is produced by means of granulation in a fluidized bed granulator in which an aqueous composition containing at least the ammonium sulfate and at least one granulation additive is sprayed onto a fluidized bed of fluidized ammonium sulfate-containing nuclei. The granulation additive according to the invention can additionally contain at least one metal sulfate selected from the group comprising a zinc sulfate, magnesium sulfate, manganese sulfate, iron sulfate, or aluminum sulfate. Because it has



WO 2018/073085 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

recently been surmised that aluminum sulfate is potentially hazardous, the invention is concerned with at least partly or completely replacing aluminum sulfate with at least one other granulation additive. The granulation additive used according to the invention is preferably a salt whose cation is simultaneously suitable for promoting plant growth as a trace element.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat umfassend wenigstens ein Metallsalz als Granulationsadditiv, welches als Spurenelement und/oder als Granulationshilfsmittel dient, wobei das Granulationsadditiv ein Sulfat eines Metalls enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Cu, Co, und Mo. Gegenstand der vorliegenden Verfahren ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats bei dem das Düngemittel-Granulat durch Granulieren in einem Fließbettgranulator hergestellt wird, in dem eine mindestens das Ammoniumsulfat und wenigstens ein Granulationsadditiv enthaltende wässrige Zusammensetzung auf ein Fließbett aus fluidisierten Ammoniumsulfat-haltigen Keimen aufgesprüht wird. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Granulationshilfsmittel wenigstens ein Metallsulfat ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat enthalten. Da in jüngerer Zeit vermutet wird, dass Aluminiumsulfat möglicherweise gesundheitsschädlich ist, ist es ein Anliegen der vorliegenden Erfindung, Aluminiumsulfat mindestens teilweise oder vollständig durch mindestens ein anderes Granulationshilfsmittel zu ersetzen. Dabei handelt es sich bei dem erfindungsgemäß verwendeten Granulationshilfsmittel vorzugsweise um ein Salz, dessen Kation gleichzeitig als Spurenelement geeignet ist, das Pflanzenwachstum zu fördern.

AMMONIUMSULFAT ENTHALTENDES GRANULAT, VERFAHREN UND ANLAGE ZU DESSEN HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel umfassend ein oder mehrere Spurenelemente in Form von Metallsalzen und wenigstens ein weiteres Metallsalz als Granulationshilfsmittel sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats.

Ammoniumsulfat findet eine Vielzahl von Anwendungen. Beispielsweise wird Ammoniumsulfat als Düngemittel oder Düngemittelzusatzstoff verwendet. Dabei stellt Ammoniumsulfat eine Quelle sowohl für Stickstoff als auch für Schwefel dar, die wichtige Pflanzennährstoffe sind. Es existiert weltweit in vielen Böden ein Schwefelmangel, der durch gezielte Zugabe von Ammoniumsulfat zumindest teilweise ausgeglichen werden kann.

Für das Pflanzenwachstum und für die Gesundheit des Menschen als Konsumenten ist eine Vielzahl von Spurenelementen in Form von Metallkationen notwendig. Diese Spurenelemente können in definierter Konzentration in ein Düngemittel in Form von Ammoniumsulfatgranulat eingebracht werden und damit dem Boden, den Pflanzen und am Ende der Nahrungskette dem Menschen zur Verfügung gestellt werden.

Nachfolgend sollen einige Definitionen wiedergegeben werden, die auf dem technischen Gebiet der Düngemittel-Granulate, auf das sich die vorliegende Erfindung bezieht, verwendet werden.

Düngemittel - hierunter werden die Hauptkomponenten des Granulats verstanden, die in der Regel >95% dessen Trockensubstanz ausmachen.

Granulationsadditive - hierunter fallen alle Komponenten, die in kleiner Menge, in der Regel gesamt < 5% der Trockenmasse des Granulats ausmachen, im Dünger untergebracht werden und verschiedene Funktionen haben.

Granulationshilfsmittel - hierunter werden Granulationsadditive verstanden, deren Funktion hauptsächlich in der Verbesserung der Granulierungsfähigkeit des Düngers, Reduzierung der Staubmenge und in der Verbesserung der Granulateigenschaften (z.B. Druckfestigkeit, Granulatstruktur, Oberflächenbeschaffung) liegt.

Spurenelemente - als solche werden Granulationsadditive verstanden, die für das Pflanzenwachstum wichtig sind und in geringsten Mengen (Konzentrationen beispielsweise im ppm-Bereich) ins Granulat integriert werden können. Im Idealfall können sie auch unterstützend als Granulationshilfsmittel wirken, dies ist aber nicht deren primäre Aufgabe.

Die Herstellung von Ammoniumsulfat kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Beispielsweise kann Ammoniumsulfat durch Reaktion von Ammoniak mit Schwefelsäure gebildet werden. Industriell wird Ammoniumsulfat häufig aus Lösungen kristallisiert, welche als Nebenprodukt beispielsweise in Kohleöfen oder Anlagen zur Herstellung von Caprolactam anfallen. Bei der Kristallisation von Ammoniumsulfat entstehen meist eckige Kristalle, die üblicherweise einen Durchmesser von 1 bis 2 mm besitzen.

Ammoniumsulfat ist üblicherweise nicht der einzige Bestandteil eines Düngemittels; vielmehr umfassen Düngemittel Kombinationen aus verschiedenen Pflanzennährstoffen (wie z.B. Stickstoff, Phosphor, Kalium oder Schwefel). Ammoniumsulfat wird daher bei der Anwendung oft mit granulierten Düngemitteln vermengt, um eine ausgewogene Düngemittelmischung herzustellen.

Kristallines Ammoniumsulfat hat jedoch einige Nachteile, die seine Einbindung in granulierten Düngemittelmischungen erschweren. Einerseits sind die bei der Kristallisation gebildeten Partikel aus Ammoniumsulfat verhältnismäßig klein, andererseits variieren die Partikel durch Abrieb und Staubbildung in ihrer Größe oft sehr stark. Diese Eigenschaften machen es schwierig, physikalisch homogene Düngemittelmischungen mit Ammoniumsulfat herzustellen. Bei der Verteilung von Düngemittelmischungen ist eine gleichmäßige Vermischung und Korngrößenverteilung der einzelnen Bestandteile jedoch essentiell. Eine zu große Breite der Korngrößenverteilung kann zudem auch zu mechanischen Problemen bei der gleichmäßigen Austragung des Düngemittelgemisches führen.

Aus diesen Gründen werden immer häufiger granulierten Düngemittel oder Düngemittelmischungen eingesetzt, die zudem erst kurz vor der Anwendung durch Mischen der einzelnen Bestandteile bereitgestellt werden können. Granuliertes Ammoniumsulfat ist idealerweise kugelförmig und die einzelnen Partikel des Granulats verfügen beispielsweise über einen Durchmesser von 2 bis 4 mm. Diese Größe orientiert sich am Harnstoffgranulat, das das weltweit meist verbreitete Düngemittel darstellt.

Für die Herstellung von granuliertem Ammoniumsulfat sind verschiedene Verfahren im Stand der Technik bekannt.

US 4 589 904 beschreibt die Granulierung von Ammoniumsulfat in einer Trommelgranulierung mit nachgeschaltetem Trockner, wobei die Lösungsherstellung in einem Vorneutralisierer erfolgt.

US 2012/0231277 betrifft die Herstellung von Aufbaugranulaten durch Wirbelschicht- oder Strahlschichtgranulierung. Dazu werden Granulierkeime (Nuclei), welche zuvor separat hergestellt wurden, mit einer Ammoniumsulfat-haltigen Lösung besprüht und anschließend getrocknet.

Ein Problem bei der Granulierung von Ammoniumsulfat stellt die Entstehung von Staub dar, wobei hierunter Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 0,5 mm verstanden werden. Die Entstehung von Staub ist im Wesentlichen auf drei Quellen zurückzuführen. Zunächst erzeugen die Düsen, welche das zu granulierende Material versprühen, jeweils Tropfen mit einer gewissen Verteilung an Durchmessern, wobei sich einige der feinsten Tropfen verfestigen, bevor sie auf die Ammoniumsulfatpartikel treffen, so dass der so gebildete Staub den Granulator mit der Abluft wieder verlässt. Des Weiteren ist der Abrieb des Granulats aufgrund von Bewegungen und Zusammenstößen der Partikel als Staubquelle zu nennen, beispielsweise in einem Fließbett, wobei die Menge des anfallenden Staubs wesentlich von den mechanischen Eigenschaften des Granulats abhängt. Schließlich ist als dritte Quelle der aus der mechanischen Zerkleinerung zu großer Granulatpartikel entstandene Staub zu nennen, der in den Verfahren und Anlagen nach dem Stand der Technik üblicherweise direkt wieder in den Granulator überführt wird.

Aus diesem Grund werden häufig Granulierungsadditive als Granulationshilfsmittel eingesetzt, die diese Staubbildung reduzieren sollen. Die Zugabe dieser Additive führt dazu, dass die Granulatpartikel und insbesondere deren Oberfläche plastisch bleiben, so dass infolge ihrer Rollbewegungen und Zusammenstöße überwiegend runde Partikel mit einer glatten Oberfläche und einer guten mechanischen Stabilität erhalten werden. Das so erhaltene Granulat weist daher eine hohe Druck- und Stoßfestigkeit auf, eine geringe Tendenz zur Staubbildung durch Abrieb sowie darüber hinaus selbst bei längerer Lagerung nur eine geringe Neigung zur Verklumpung. Entsprechende Granulierungsadditive finden aber nicht nur in der Fließbettgranulierung ihre Anwendung, sondern auch in anderen Verfahren, wie beispielsweise der Sprühkristallisation oder der Trommelgranulierung.

Zur Vermeidung bzw. Reduzierung der Staubbildung wurden unterschiedliche Verfahren im Stand der Technik beschrieben. Wang et al. (Particuology 11 (2013), 483-489) beschreiben den Einsatz von Calciumcarbonat oder Siliciumdioxid als Additiv in der zu granulierenden Ammoniumsulfatlösung, wobei das jeweilige Additiv in verhältnismäßig großer Menge eingesetzt werden muss, um ein zufriedenstellendes Granulierungsergebnis zu erhalten. Da diese beiden Additive im Wasser praktisch unlöslich sind und eine Suspension bilden, dürfen sie nur als Micro- oder Nanopartikel verwendet werden, was wiederum bei deren Beschaffung einen erheblichen Kostenfaktor darstellt. Andererseits könnten zu grobe Partikel die Pumpe schädigen und die Sprühdüsen verstopfen.

Die Verfahren und die Vorrichtungen zur Granulierung von Ammoniumsulfat sind jedoch nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend und es besteht ein Bedarf an verbesserten Verfahren und Vorrichtungen.

In der US 8,974,763 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Granulats beschrieben, bei dem in einem Granulator Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ als Additiv auf ein Bett aus Ammoniumsulfat-Partikeln aufgesprüht wird. Man hat festgestellt, dass unter Verwendung von Aluminiumsulfat als Additiv, das gut wasserlöslich ist, Ammoniumsulfat mit erheblich geringerer Staubbildung granuliert werden kann.

5 Gleichzeitig erhöht sich die Partikelhärte (Druckfestigkeit) auch bei geringem Einsatz von diesem Additiv erheblich. Damit kann bei der Granulierung von Ammoniumsulfat ein höherer spezifikationsgerechter Produktanteil erzielt werden, wodurch das Verfahren kostengünstiger durchgeführt werden kann als zuvor im Stand der Technik beschrieben.

10 Die WO 89/04291 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Granulats, bei dem zunächst aus Ammoniak und Schwefelsäure in einem Rohrreaktor Ammoniumsulfat hergestellt wird und eine Aufschlämmung dieses Ammoniumsulfats auf ein Bett aus feinkörnigem recyceltem Ammoniumsulfat aufgebracht wird. Es wird dann in Gegenwart eines Granulationshilfsmittels granuliert und das resultierende Produkt wird getrocknet, gesiebt und gekühlt. Für die Granulatherstellung können
15 herkömmliche rotierende Granulatoren verwendet werden. Als Granulationshilfsmittel kann Aluminiumsulfat eingesetzt werden.

Es gibt jedoch derzeit Vermutungen, dass Aluminiumsalze gesundheitsschädlich sind. Aus diesem Grunde wird nach entsprechenden Ersatzstoffen für Aluminiumsulfat gesucht.

20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein verbessertes Ammoniumsulfat enthaltendes Granulat zur Verfügung zu stellen.

Die Lösung dieser Aufgabe liefert ein erfindungsgemäßes Granulat der eingangs genannten Art mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

25 Die erfindungsgemäße Lösung geht von dem Gedanken aus, dass es aufgrund der möglicherweise gesundheitsschädlichen Wirkung von Aluminiumsulfat sinnvoll ist, den Aluminiumgehalt im Düngemittel-Granulat zu verringern, indem alternative Granulationshilfsmittel verwendet werden, wobei man gleichzeitig das Düngemittel mit zusätzlichen Spurenelementen anreichert, die das Pflanzenwachstum fördern.

30 Erfindungsgemäß wird als Granulationsadditiv ein Sulfat eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Cu, Co, und Mo verwendet.

Enthält das erfindungsgemäße Düngemittel-Granulat ein Kupfersulfat als Granulationsadditiv, dann kann dieses beispielsweise in Form von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ verwendet werden.

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass das Düngemittel-Granulat weiterhin elementaren Schwefel und/oder ein Calciumsalz enthält. Insbesondere sind der elementare Schwefel und/oder das Calciumsalz bevorzugt als fein gemahlener Feststoff enthalten.

5 Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Düngemittel-Granulat weiterhin wenigstens ein Metallsulfat ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat, wobei dieses Metallsulfat auch in der Funktion als Granulationshilfsmittel verwendet werden kann und wobei es insbesondere weiterhin vorteilhaft ist, dass das Kation dieses Metallsulfats auch als Spurenelement geeignet ist, das Pflanzenwachstum zu fördern und auch für die menschliche Ernährung von Bedeutung ist.

10 Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Granulationsadditiv in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produktes in dem Granulat enthalten.

Bevorzugt ist auch wenigstens ein Metallsulfat ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produktes in dem Granulat
15 enthalten.

Vorzugsweise ist es so, dass die Gesamtmenge aller als Granulationsadditive eingesetzten vorgenannten Substanzen (Metallsulfate) von 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produktes in dem Granulat beträgt.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats, insbesondere der vorgenannten Art, durch Granulieren in einem Fließbettgranulator, wobei eine mindestens das Ammoniumsulfat und wenigstens ein Granulationsadditiv und/oder Granulationshilfsmittel und/oder Spurenelement enthaltende wässrige Zusammensetzung auf ein Fließbett aus fluidisierten Ammoniumsulfat-haltigen Keimen aufgesprüht wird.

25 Als Granulationsadditiv in dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Sulfat eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Cu, Co, und Mo verwendet werden. Zusätzlich zu den genannten Sulfaten oder alternativ dazu kann man auch als Granulationshilfsmittel wenigstens ein Metallsulfat ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat verwenden.

30 Als vorteilhaft haben sich bei Versuchen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Granulationshilfsmittel erwiesen, bei denen das als im Hinblick auf die gesundheitlichen Auswirkungen bedenkliche Aluminiumsulfat teilweise durch Eisensulfat ersetzt wird. Dabei kann ein erheblicher Anteil des Aluminiumsulfats durch Eisensulfat ersetzt werden, wobei die vorteilhaften Eigenschaften des Aluminiumsulfats als Granulationshilfsmittel erhalten bleiben, insbesondere die geringe Neigung zur

Staubbildung, die verhältnismäßig hohe Granulathärte und hohe Schüttdichte. Als besonders geeignet erwiesen sich hier Gemische aus Eisensulfat und Aluminiumsulfat als Granulationshilfsmittel mit einem Anteil von 50 Gew.% oder weniger an Eisensulfat und einem Anteil von 50 Gew.% oder mehr an Aluminiumsulfat. Wird ein noch höherer Anteil an Eisensulfat gewählt, nimmt allerdings die Festigkeit des Granulats etwas ab und die Staubbildungsrate nimmt etwas zu. Daher muss hier gegebenenfalls ein Kompromiss zwischen den Granulateigenschaften einerseits und der gesundheitlichen Verträglichkeit des Anteils an Aluminiumsulfat andererseits gefunden werden.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zunächst eine erste Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein Granulationsadditiv in wässriger Lösung und eine zweite Zusammensetzung enthaltend Ammoniumsulfat in wässriger Lösung getrennt hergestellt, diese beiden Lösungen werden dann miteinander gemischt und das Lösungsgemisch wird im Fließbettgranulator versprüht.

Um eine definierte Lösungskonzentration einzustellen kann man beispielsweise dem Lösungsgemisch vor dem Versprühen im Fließbettgranulator weiterhin Wasser zugeben. Dieses Wasser kann beispielsweise einer Mischvorrichtung, der auch die vorgenannte erste Zusammensetzung und/oder die vorgenannte zweite Zusammensetzung zugeführt werden kann, über eine separate Leitung zugeführt werden.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der vorgenannten Verfahrensvariante kann man auch beispielsweise dem Lösungsgemisch vor dem Versprühen weiterhin Ammoniumsulfat als Feststoff zugeben, zur Einstellung einer definierten Konzentration und eines definierten Mischverhältnisses. Dieses feste Ammoniumsulfat kann beispielsweise einer Mischvorrichtung, der auch die vorgenannte erste Zusammensetzung und/oder die vorgenannte zweite Zusammensetzung zugeführt werden kann, über eine separate Leitung zugeführt werden.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist es auch beispielsweise bei Verwendung von mehr als einem Metallsulfat als Granulationshilfsmittel möglich, zunächst von jedem Metallsulfat und von dem Ammoniumsulfat jeweils getrennte wässrige Lösungen herzustellen, und diese dann zusammenzuführen, um ein definiertes Mischverhältnis zu erzielen, so dass bei dieser Variante auch drei oder mehrere wässrige Lösungen zunächst getrennt hergestellt und danach aus diesen ein Lösungsgemisch hergestellt werden kann, welches in den Fließbettgranulator eingesprüht wird.

Eine bevorzugte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass die wässrige Zusammensetzung von unten in den Fließbettgranulator und/oder in das Fließbett eingesprüht wird.

Im Rahmen von Versuchen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wurde festgestellt, dass insbesondere durch die Anwendung einer erhöhten Sprühdichte Granulate mit verbesserten Eigenschaften herstellbar sind, wobei beispielsweise eine verringerte Neigung zur Staubbildung

auftritt. Daher wird vorzugsweise die wässrige Zusammensetzung über Düsen mit einer Sprührate von wenigstens etwa 150 ml/min pro Düse versprüht.

Granulate umfassen bevorzugt Partikel, welche einheitlich geformt und homogen aufgebaut sind, wobei ihre Beschaffenheit und ihr physikalisches Verhalten dem Fachmann bekannt sind. Die Körner eines Granulats können verschiedene Größen annehmen, wobei die Breite der Korngrößenverteilung ein Kriterium für die Qualität eines Granulats darstellt. Das erfindungsgemäße Granulat weist bevorzugt eine enge Korngrößenverteilung auf, wobei der größte und der kleinste Partikeldurchmesser bevorzugt höchstens 10 mm voneinander abweichen, bevorzugter höchstens 8 mm, höchstens 6 mm, höchstens 4 mm, höchstens 3 mm oder höchstens 2 mm.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Granulate eine Größe im Bereich von 2 bis 5 mm auf, bevorzugter im Bereich von 2 bis 4,5 mm, noch bevorzugter im Bereich von 2 bis 4 mm und am bevorzugtesten im Bereich von 2,5 bis 4 mm.

15

Bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Düngemittel-Granulats wird eine Zusammensetzung umfassend die Granulationsadditive und Ammoniumsulfat hergestellt. Bevorzugt umfasst die Zusammensetzung außerdem Wasser. Bevorzugt werden Ammoniumsulfat, Granulationsadditive und Wasser miteinander in einer Mischvorrichtung gemischt. Besonders bevorzugt werden eine erste Zusammensetzung aus Ammoniumsulfat und Wasser sowie eine zweite Zusammensetzung aus Granulationsadditiven und Wasser angewendet, die in entsprechendem Verhältnis flüssig vermischt werden.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Gehalt von Ammoniumsulfat in der Zusammensetzung im Bereich von 30 Gew.-% bis maximal zur gesättigten Lösung bei etwa 50 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 31 bis 49 Gew.-%, im Bereich von 32 bis 48 Gew.-%, im Bereich von 33 bis 47 Gew.-%, im Bereich von 34 bis 46 Gew.-% oder im Bereich von 35 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, immer unterhalb der temperaturabhängigen Kristallisationsgrenze.

25

30

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Gehalt von reinem Granulationsadditiv in den Feststoffanteilen der Zusammensetzung im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 0,55 bis 2,3 Gew.-%, im Bereich von 0,6 bis 2,1 Gew.-%, im Bereich von 0,65 bis 1,9 Gew.-%, im Bereich von 0,7 bis 1,7 Gew.-%, im Bereich von 0,75 bis 1,5 Gew.-%, im Bereich von 0,8 bis 1,3 Gew.-%, im Bereich von 0,85 bis 1,2 Gew.-% oder im Bereich von 0,9 bis 1,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produktes.

35

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt von reinem Granulationsadditiv in der Zusammensetzung höchstens 2,5 Gew.-%, bevorzugter höchstens 2,3 Gew.-%, höchstens 2,1 Gew.-%, höchstens 1,9 Gew.-%, höchstens 1,7 Gew.-%, höchstens 1,5 Gew.-%, höchstens 1,3 Gew.-%, höchstens 1,2 Gew.-%, höchstens 1,1 Gew.-% oder höchstens 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produkts.

Die Zusammensetzung liegt bevorzugt in Form eines Gemisches vor, wobei das Gemisch beispielsweise in Form einer Lösung vorliegen kann.

Das Granulieren der Zusammensetzung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise mittels Sprühkristallisation (Prilling), Trommelgranulierung, Kristallisation oder Fließbettgranulierung. Vorzugsweise erfolgt das Granulieren der Zusammensetzung im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch Fließbettgranulierung.

Die Herstellung der Keime erfolgt bevorzugt durch Trocknung der sich verfestigenden Tröpfchen der Zusammensetzung, kann aber auch durch Abrieb von schon vorhandenen, bereits verfestigten Granulatpartikeln erfolgen. Durch die Benetzung solcher Granulatpartikel mit weiteren Tröpfchen wachsen die Partikel an und bilden bevorzugt ein homogenes Granulat.

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Granulieren mittels Fließbettgranulierung, umfassend die Schritte:

--Bereitstellen von Ammoniumsulfat-haltigen Keimen;

--Fluidisieren der Ammoniumsulfat-haltigen Keime im Fließbett und

--Versprühen der als wässrige Lösung bereitgestellten Zusammensetzung enthaltend Ammoniumsulfat und wenigstens ein Granulationsadditiv auf die Keime.

Bei der vorgenannten bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Ammoniumsulfat-haltige Keime bereitgestellt. Bevorzugt werden die Keime durch Sieben und/oder Brechen von granuliertem Ammoniumsulfat als Überkorn erzeugt.

Die erfindungsgemäßen Keime weisen bevorzugt eine enge Größenverteilung auf, wobei der größte und der kleinste Keimdurchmesser bevorzugt höchstens 4 mm voneinander abweichen, bevorzugter höchstens 2 mm, höchstens 1 mm oder höchstens 0,5 mm. Verfahren zur Bestimmung eines Keimdurchmessers sind einem Fachmann bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt der Durchmesser der Ammoniumsulfat-haltigen Keime im Bereich von 0,1 bis 4,0 mm, bevorzugter im Bereich von 0,1 bis 2,0 mm und am bevorzugtesten im Bereich von 0,5 bis 2,0 mm.

- 5 Die Ammoniumsulfat-haltigen Keime werden bevorzugt in einem Fließbett fluidisiert. Ein Fließbett eignet sich für eine Vielzahl verfahrenstechnischer Prozesse zur Behandlung von Feststoffen und Flüssigkeiten und sein Aufbau ist dem Fachmann bekannt. Das erfindungsgemäße Fließbett wird bevorzugt durch die Ammoniumsulfat-haltigen Keime gebildet. Bevorzugt wird das Fließbett von einem Fluid durchströmt. Die Ammoniumsulfat-haltigen Keime werden bevorzugt durch eine
10 aufwärtsgerichtete Strömung des Fluids in einen fluidisierten Zustand versetzt. Dabei wird ein flüssigkeitsähnlicher Zustand der Keime erzeugt, der auch als "Wirbelschicht" bezeichnet wird. Bevorzugt umfasst das Fluid Luft.

- Bevorzugt liegt die sog. Leerrohrgeschwindigkeit des Fluids, welches zum Fluidisieren der Ammoniumsulfat-haltigen Keime verwendet wird, im Bereich von 1 - 5 m/s, bevorzugter im Bereich von 1,5 - 4,5
15 m/s, im Bereich von 2 - 4 m/s oder im Bereich von 2,5 - 3,5 m/s.

- Bevorzugt liegt die Temperatur des Fließbetts im Bereich von 50 °C bis etwa 120°C, bevorzugter im Bereich von 60°C bis 90°C oder im Bereich von 70°C bis 80°C. Das Fluid wird entsprechend
20 vorgewärmt um die Fließbetttemperatur einzustellen.

- In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird bevorzugt die zuvor als wässrige Lösung in dem gewünschten Mischungsverhältnis bereitgestellte Zusammensetzung auf die Ammoniumsulfat-haltigen Keime versprüht. Die beim Versprühen der Zusammensetzung gebildeten Tröpfchen gehen dabei
25 bevorzugt in das Fließbett aus fluidisierten, Ammoniumsulfat-haltigen Keimen über. Beim Erreichen des Fließbetts werden die Tröpfchen bevorzugt von dem Fluid, bevorzugt von Luft, von unten nach oben umströmt, wobei das Fluid bewirkt, dass die Tröpfchen trocknen und sich überwiegend an den Keimen verfestigen, wodurch sie zum Wachstum der Keime beitragen.

- 30 Das Versprühen der Zusammensetzung erfolgt bevorzugt innerhalb des Fließbettes, so dass die beim Versprühen gebildeten Tröpfchen von unten nach oben in das Fließbett versprüht werden, wodurch die versprühte Zusammensetzung auf die Partikel im Fließbett übertragen und getrocknet wird.

- In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Versprühen der als wässrige Lösung bereitgestellten
35 Zusammensetzung über Düsen, wobei über jede Düse pro Minute mindestens 150 ml der Zusammensetzung versprüht werden, bevorzugter mindestens 250 ml pro Minute, mindestens 500 ml

pro Minute, mindestens 1000 ml pro Minute, mindestens 1500 ml pro Minute oder mindestens 2000 ml pro Minute.

5 Bevorzugt wird zum Versprühen der Zusammensetzung Luft verwendet. Bevorzugt herrscht im Granulator oberhalb des Fließbetts ein geringer Unterdruck. Bevorzugt beträgt der Unterdruck höchstens 10 mbar, bevorzugter höchstens 5 mbar oder höchstens 2 mbar.

10 Bevorzugt liegt der Durchfluss der Luft, welche zum Versprühen der Zusammensetzung über jede Düse verwendet wird, im Bereich von 10 bis 200m³ pro Stunde, bevorzugter im Bereich von 20 bis 180m³ pro Stunde, im Bereich von 40 bis 160m³ pro Stunde, im Bereich von 60 bis 140m³ pro Stunde oder im Bereich von 80 bis 120m³ pro Stunde.

15 Bevorzugt benetzen die Tröpfchen die Ammoniumsulfat-haltigen Keime bzw. die schon vorhandenen, bereits verfestigten Granulatpartikel, so dass diese gleichmäßig wachsen und ein homogenes Granulat bilden.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform verlassen die Granulatpartikel das Fließbett und werden bevorzugt zu einer Sortiervorrichtung überführt. Geeignete Maßnahmen zum Überführen von Granulatpartikeln von einem Fließbett zu einer weiteren Vorrichtung sind einem Fachmann bekannt. Beispielsweise durch Einsatz von speziell konstruierten Verteilerplatten können die Granulatpartikel im fluidisierten Zustand nicht nur in vertikale Bewegung, sondern zusätzlich auch in horizontale Bewegung versetzt werden und so nach und nach das Fließbett verlassen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird zumindest ein Teil der zum Fluidisieren verwendeten Luft als Abluft in einer Reinigungsstufe gereinigt. Bevorzugt wird die Luft nach Durchströmen des Fließbettes oberhalb des Fließbettes abgeleitet und der Reinigungsstufe zugeführt. Bevorzugt wird die Luft in der Reinigungsstufe gereinigt, d.h. insbesondere von Feststoffpartikeln und Tröpfchen befreit. Bevorzugt ist die Reinigungsstufe ein Nasswäscher.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Granulate nach ihrer Herstellung in mindestens drei Fraktionen aufgeteilt, wobei

- eine Fraktion (F₁) Partikel mit der gewünschten Zielgröße enthält,
- eine Fraktion (F₂) Partikel mit einer Größe oberhalb der gewünschten Zielgröße enthält, und
- eine Fraktion (F₃) Partikel mit einer Größe unterhalb der gewünschten Zielgröße enthält.

35

Bevorzugt wird die Fraktion (F_1), welche Partikel mit der gewünschten Zielgröße enthält, nach Verlassen des Fließbettes weiter verarbeitet bzw. als Produkt verpackt.

5 Bevorzugt wird die Fraktion (F_2), welche Partikel mit einer Größe oberhalb der gewünschten Zielgröße enthält, einer Zerkleinerungsvorrichtung zugeführt, welche bevorzugt konfiguriert ist, Granulatpartikel zu zerkleinern. Bevorzugt werden die Partikel der Fraktion (F_2) in der Zerkleinerungsvorrichtung zerkleinert und die zerkleinerten Partikel werden bevorzugt erneut dem Fließbett zugeführt.

10 Bevorzugt wird die Fraktion (F_3), welche Partikel mit einer Größe unterhalb der gewünschten Zielgröße enthält, erneut dem Fließbett als Keime für weiteres Wachstum zugeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die fertigen Granulate mindestens 95 Gew.-% der versprühten Menge an Ammoniumsulfat und Granulationshilfsmittel, bevorzugter mindestens 95,5 Gew.-%, mindestens 96 Gew.-%, bevorzugter mindestens 96,5 Gew.-%, mindestens 97 Gew.-%, 15 mindestens 97,5 Gew.-% oder mindestens 98 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge an Ammoniumsulfat und Granulationshilfsmittel, welche nicht zur Masse der fertigen Granulate beitragen und beispielsweise Staub bilden, höchstens 10 Gew.-%, bevorzugter höchstens 9 Gew.-%, höchstens 8 Gew.-%, 20 höchstens 7 Gew.-%, höchstens 6 Gew.-%, höchstens 5 Gew.-%, höchstens 4 Gew.-%, höchstens 3 Gew.-%, höchstens 2 Gew.-% oder höchstens 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die trockene Gesamtmasse an versprühtem Ammoniumsulfat und Granulationsadditiven.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Granulat, welches Ammoniumsulfat und wenigstens ein 25 Granulationshilfsmittel und/oder Spurenelement umfasst, wobei alle Partikel des Granulats eine vergleichbare Zusammensetzung aufweisen und wobei der Gehalt an reinen Granulationshilfsmitteln und/oder Spurenelementen im Granulat im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gew.-% liegt.

30 Vergleichbare Zusammensetzung im Sinne der Erfindung bedeutet, dass die Stoffmengen der einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Granulats in den einzelnen Granulatpartikeln höchstens um 2 % vom Mittelwert der Stoffmengen der jeweiligen Komponente im gesamten Granulat abweichen, bevorzugter höchstens 1,5 % oder höchstens 1 %. Methoden zur Bestimmung der Stoffmengen eines Granulats sind einem Fachmann bekannt.

35 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gehalt an Ammoniumsulfat im Granulat mindestens 97,5 Gew.-%, bevorzugter mindestens 98 Gew.-%, mindestens 98,5 Gew.-%, oder mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Granulats.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt der Gehalt an reinen Granulationsadditiven im Granulat im Bereich von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 0,6 bis 2 Gew.-%, im Bereich von 0,7 bis 1,5 Gew.-%, oder im Bereich von 0,8 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Granulats.

Das Granulat kann ggf. weitere Bestandteile umfassen. Beispielsweise umfasst die partikelförmige Zusammensetzung Wasser als Restfeuchte. Bevorzugt beträgt der Gehalt an Wasser im Granulat höchstens 1,0 Gew.-%, bevorzugter höchstens 0,8 Gew.-%, höchstens 0,6 Gew.-%, höchstens 0,4 Gew.-%, oder höchstens 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Granulats.

Unter Restfeuchte wird gemäß der vorliegenden Erfindung der Wassergehalt (ohne Kristallwasser, nur freie Feuchte) des granulierten Düngers verstanden, der in der porösen Struktur der Granulatpartikel auch nach der Trocknung verbleibt. Die Restfeuchte hat Einfluss auf die Lagerfähigkeit des Produktes und auf die Entstehung möglicher Verklumpungen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung von Granulaten umfassend Ammoniumsulfat, wobei die Vorrichtung die zumindest zeitweise miteinander in Wirkverbindung stehenden Komponenten umfasst:

- (A) eine Mischvorrichtung, konfiguriert zum Herstellen einer Zusammensetzung umfassend Ammoniumsulfat und wenigstens ein Granulationsadditiv der zuvor genannten Art;
- (B) eine Versprühungsvorrichtung mit Fließbett, angeordnet nach der Mischvorrichtung, konfiguriert zum Versprühen der in der Mischvorrichtung hergestellten Zusammensetzung; und
- (C) einen Fließbettgranulator, konfiguriert zum Herstellen des Granulats.

Alle bevorzugten Ausführungsformen, welche vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben sind, gelten entsprechend analog auch für die erfindungsgemäße Vorrichtung.

Die Komponenten der erfindungsgemäßen Vorrichtung stehen miteinander in Wirkverbindung, d.h. sind durch geeignete Rohrleitungen etc. miteinander in einer Weise verbunden, welche die allgemeine Funktionsfähigkeit der Vorrichtung gewährleistet. Die dafür erforderlichen Maßnahmen sind einem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäße Mischvorrichtung ist bevorzugt konfiguriert zum Herstellen einer Zusammensetzung umfassend Ammoniumsulfat und wenigstens ein Granulationsadditiv. Der Aufbau und die Funktionsweise einer solchen Mischvorrichtung sind einem Fachmann bekannt.

In der Versprühungsvorrichtung wird die Zusammensetzung, welche in der erfindungsgemäßen Mischvorrichtung hergestellt wird, bevorzugt versprüht. Bevorzugt ist die Versprühungsvorrichtung innerhalb des Fließbettes angeordnet und versprüht die Zusammensetzung von unten nach oben auf das Fließbett. Die Versprühungsvorrichtung ist derart konfiguriert, dass die beim Versprühen gebildeten Tröpfchen eine enge Größenverteilung haben und gleichmäßig verteilt werden.

Das Fließbett ist bevorzugt konfiguriert, die Ammoniumsulfat-Keime und die sich bildenden Granulatpartikel zu fluidisieren.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Vorrichtung die zusätzlich mit der Vorrichtung in Wirkverbindung stehenden Komponenten:

(D) eine Aufteilungsvorrichtung, angeordnet nach dem Fließbett, konfiguriert zum Aufteilen der Granulate in Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße; und/oder

(E) eine Reinigungsstufe, konfiguriert zum Reinigen der zum Fluidisieren verwendeten Luft.

15

Die Aufteilungsvorrichtung ist bevorzugt angeordnet nach dem Fließbett und konfiguriert zum Aufteilen der Granulate in Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße. Dabei werden solche Partikel, die die gewünschte Zielgröße haben, nach Verlassen des Fließbettes bevorzugt weiter verarbeitet oder verpackt. Partikel mit einer Größe oberhalb der gewünschten Zielgröße, ggf. auch ein geringer Teil des Produktstroms, werden bevorzugt einer Zerkleinerungsvorrichtung zugeführt und dort zerkleinert. Bevorzugt werden die zerkleinerten Partikel erneut dem Fließbett als Keime zugeführt. Partikel mit einer Größe unterhalb der gewünschten Zielgröße werden erneut dem Fließbett als Keime zugeführt.

20

Die Reinigungsstufe ist bevorzugt konfiguriert, die Luft, welche das Fließbett durchströmt hat, zu reinigen, d.h. insbesondere von Feststoffpartikeln und Tröpfchen zu befreien. Bevorzugt ist die Reinigungsstufe ein Nasswäscher.

25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin eine Anlage zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats auf Basis von Ammoniumsulfat, insbesondere gemäß einem Verfahren der vorgenannten Art, umfassend einen Wirbelschichtgranulator, dem über eine Leitung Prozessluft zugeführt wird und dem vorzugsweise über eine Pumpe eine Lösung enthaltend Ammoniumsulfat sowie Granulationsadditive zugeführt wird, welche über eine Sprühdüse in den Wirbelschichtgranulator eingedüst wird, wobei die Anlage mindestens zwei getrennte Behälter umfasst, wobei ein erster Behälter eine erste Lösung enthaltend Granulationsadditive in Wasser aufnimmt und ein zweiter Behälter eine Lösung enthaltend Ammoniumsulfat in Wasser aufnimmt, wobei beide Behälter über eine Leitung miteinander oder mit einem weiteren Behälter verbunden sind und wenigstens einer der

35

Behälter oder der weitere Behälter über eine Leitung unmittelbar oder mittelbar mit dem Wirbelschichtgranulator in Wirkverbindung steht.

5 Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigt:

Figur 1 ein Fließbild einer beispielhaften Granulationsanlage, welche zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Düngemittel-Granulats verwendet wurde.

10 Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf Figur 1 ein mögliches Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung näher erläutert. Die Darstellung zeigt ein Fließbild einer beispielhaften Granulationsanlage, welche zur Herstellung von erfindungsgemäßen Düngemittel-Granulaten eingesetzt wurde. Es handelt sich um einen so genannten Wirbelschichtgranulator 17. Bei dieser Anlage wird die für Fluidisation verwendete Luft aus der Umgebung angesaugt, die dann über die Leitung 18 und über einen Anströmboden 2 in die Prozesskammer 1 einströmt. Vor dem Eintritt in die Prozesskammer durchläuft die Luft einen elektrischen Luftherhitzer 10. In der Prozesskammer 1 befindet sich eine Sprühdüse 3
15 (außenmischende Zweistoffdüse, mit einer Reinigungsnadel) die in „Bottom-Spray“-Konfiguration eingebaut ist und die die Lösung im Gleichstrom zur Fluidisationsluft vertikal nach oben versprüht. Die Sprühdüse 3 wird über die Leitung 20 mit Druckluft versorgt.

Die Sprühlösung wird in Behältern 8 batchweise vorbereitet. Granulationsadditive werden in einem ersten Behälter 8 a aufgelöst. Diesem ersten Behälter 8 a werden die Granulationsadditive über eine
20 Leitung 11 zugeführt. Diesem ersten Behälter 8 a wird über eine weitere Leitung 12 Wasser zugeführt.

Die Ammoniumsulfat-Lösung wird in einem zweiten Behälter 8 b vorbereitet. Diesem zweiten Behälter 8 b wird zum einen über eine mit der Leitung 12 verbundene Zweigleitung 13 Wasser zugeführt und das Ammoniumsulfat (AS) wird über eine weitere Leitung 14 in den zweiten Behälter 8 a gegeben. Anschließend wird die entsprechende Menge an Additivlösung aus dem ersten Behälter 8 a in den
25 zweiten Behälter 8 b mit der AS Lösung eindosiert. Die Lösung wird durch ein Rührwerk homogenisiert und auf die Prozesstemperatur vorgeheizt. Die Lösung wird dann über eine Pumpe 5 über die Leitung 19 in den Wirbelschichtgranulator 17 gefördert. Oberhalb der Prozesskammer 1 befindet sich eine Expansionskammer 4, die einen größeren Apparatequerschnitt aufweist als die Prozesskammer 1. Durch den vergrößerten Querschnitt wird die Luftgeschwindigkeit reduziert und so der Austrag der
30 kleinen Partikel aus dem System vermindert. Die Abluft gelangt in eine externe Reinigungsstufe 6 und wird dort von ausgetragenen Partikeln befreit. Nach der Reinigungsstufe befindet sich ein Gebläse 7, so dass die gesamte Anlage im Saugmodus (Unterdruck) betrieben wird. Das entnommene Granulat wird mit Hilfe eines Siebturms 9 in die drei Fraktionen Überkorn (> 4 mm), Produkt (2-4 mm) sowie Unterkorn (< 2mm) klassiert. Das abgeseibte Unterkorn (Feinkorn) wird über die Leitungen 15, 16
35 recycelt und samt zusätzlichem Keimmaterial in den Granulator eingetragen.

Der gesamte Prozess wird über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) betrieben und überwacht. Alle relevanten Daten werden im Echtzeitfließbild auf einem PC angezeigt und in definierter Taktung gespeichert. Die Regelung des Fluidisationsluftstroms und der Lufterhitzerleistung erfolgt automatisch, wobei der gewünschte Volumenstrom und die Zulufttemperatur vorgegeben werden. Der eingesprühete Massenstrom wird über die Pumpe 5 geregelt.

Beispiele unter Verwendung von Granulationshilfsmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung:

Nachfolgend werden einige Definitionen aufgelistet, die in der vorliegenden Anmeldung verwendet werden.

Granulathärte: Die Härte der entstehenden Granulate wurde mit einem Texture Analyser der Firma Stable Micro Systems Ltd. gemessen. Für die Bestimmung der Granulathärte wurden stets Granulate mit einer Partikelgröße zwischen 2,5 und 2,8 mm verwendet, die über eine Siebung von der restlichen Probe abgetrennt wurden. Aus der aufgezeichneten Kraft-Weg-Kurve wurde mittels eines vorgeschriebenen Makros die Granulathärte ermittelt. Dabei ist die Granulathärte definiert als die maximale Kraft [N], die ein Partikel aufnehmen kann, bevor es bricht. Zur Erhöhung der statistischen Sicherheit wurden für jede zur Messung der Granulathärte ausgewählte Probe mindestens 30 Partikel vermessen. Aus den mindestens 30 ermittelten Werten wurden dann Mittelwert, Standardabweichung sowie der maximale und minimale Wert ermittelt.

Partikelgrößenverteilung: Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurde ein so genannter „CAMSIZER XT® der Firma Retsch Technology verwendet, welcher auf einem optischen Verfahren basiert. Über eine Rinne werden die Granulate zu einer Freifalleinrichtung gefördert. Die dadurch dispergierten Partikel fallen durch die Messebene, wo sie zwei LED Stroboskoplichtquellen passieren. Die Schattenprojektionen der Granulate werden von zwei Digitalkameras aufgenommen. Die Kameras unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Auflösung, so dass eine Kamera die kleineren und die andere Kamera die größeren Partikel erfasst. Die Rohdaten werden von einer Software automatisch ausgewertet und die Verteilungskurven in Echtzeit berechnet.

Restfeuchtebestimmung: Von allen Proben wurde die Restfeuchte bestimmt. Hierfür wurde eine abgewogene Probe auf einem Schälchen über Nacht bei 100 °C im Trockenschrank gelagert und das Gewicht der Probe wurde nach dem Trocknen erneut gemessen. Mit Hilfe der nachfolgenden Formel kann aus den gemessenen Werten der prozentuale Restfeuchteanteil (RF), bezogen auf die feuchte Probe, berechnet werden. Es wurde für jede Probe stets eine Doppelbestimmung durchgeführt.

$$RF [\%] = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{feucht}} - m_{\text{Schale}}}$$

Schüttdichte: Die Schüttdichte wurde von jedem Endprodukt bestimmt. Es wurde dazu ein Becher mit einem definierten Volumen V_0 mit Produkt gefüllt und die Masse gewogen. Die Masse der Probe bezogen auf das Volumen ergibt entsprechend der nachfolgenden Formel die Schüttdichte der Probe.

$$\rho_{\text{Sch}} = m_{\text{Probe}} / V_0$$

- 5 **Verwendete Stoffe:** Das für die Granulation benötigte Ammoniumsulfat wurde als kristalliner Feststoff bereitgestellt. Es wurde mit demineralisiertem Wasser eine 40 Gew.-%-ige Lösung hergestellt.

Sämtliche Granulationshilfsmittel wurden von der Firma Carl Roth GmbH + Co. KG bezogen.

- 10 In einer Versuchsreihe wurden zum einen Spurenelemente als Granulationsadditive aus nur jeweils einer Substanz untersucht, nämlich Kupfersulfat-Pentahydrat, Zinksulfat-Heptahydrat und Eisen(II)sulfat-Heptahydrat sowie daneben auch Kombinationen aus Eisensulfat und Aluminiumsulfat, bei denen das Aluminiumsulfat in unterschiedlichen Anteilen teilweise durch Eisensulfat ersetzt wurde. Die Additivanteile wurden stets auf kristallwasserfreie Sulfate bezogen.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 wiedergegeben

Tabelle 1

Granulations- Hilfsmittel	Zinksulfat	Kupfersulfat	Eisensulfat	Aluminium- sulfat/ Eisensulfat 3 : 1	Aluminium- sulfat/ Eisensulfat 1 : 1	Aluminium- sulfat/ Eisensulfat 1 : 3
Sprühdauer (h)	6	6	6	6	6	6
Wasserinhalt in Lösung (%)	60	60	60	60	60	60
Vorlage AS (kg)	5	5	5	5	5	5
Betthöhe (m)	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
Fluidluftstrom (m ³ /h)	215	215	215	215	215	215
Prozesstemperatur (°C)	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Granulathärte (N)	>20	>15	>25	>25	>20	>10
Restfeuchte (%)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	>1

Die Granulathärte nimmt mit zunehmendem Anteil Eisensulfat ab, was sich insbesondere bemerkbar macht, wenn der Eisensulfat-Anteil bei mehr als 50 % liegt. Für Kupfer und Zink lagen die Härten innerhalb eines akzeptablen Bereichs.

Die Restfeuchten lagen in den meisten Fällen unterhalb 0,5%.

Bezugszeichenliste

- 1 Prozesskammer
- 2 Anströmboden
- 3 Sprühdüse
- 5 4 Expansionskammer
- 5 Pumpe
- 6 Reinigungsstufe
- 7 Gebläse
- 8 a erster Behälter
- 10 8 b zweiter Behälter
- 9 Siebung
- 10 Lufterhitzer
- 11 Leitung für Zugabe der Additive
- 12 Leitung für Wasserzugabe
- 15 13 Leitung für Wasserzugabe
- 14 Leitung für Zugabe des Ammoniumsulfats
- 15 Leitung für das Recycling des Feinkorns
- 16 Leitung für das Recycling des Feinkorns
- 17 Granulator
- 20 18 Leitung für Luft
- 19 Leitung für Lösung zum Granulator
- 20 Leitung für Druckluft

Patentansprüche

1. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat umfassend wenigstens ein Metallsalz als Granulationsadditiv, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses als Granulationsadditiv ein Sulfat eines Metalls enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Cu, Co, und Mo.
5
2. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses das Granulationsadditiv in einer für Spurenelemente üblichen Menge, vorzugsweise im ppm-Bereich, enthält.
- 10 3. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ als Spurenelement enthält.
4. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulat weiterhin elementaren Schwefel und/oder ein
15 Calciumsalz enthält.
5. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der elementare Schwefel und/oder das Calciumsalz als fein gemahlener Feststoff enthalten sind.
20
6. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses weiterhin wenigstens ein Metallsulfat ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat als Granulationshilfsmittel enthält.
25
7. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulationsadditiv gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produktes in dem Granulat enthalten ist.
30
8. Ammoniumsulfat enthaltendes Düngemittel-Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metallsulfat gemäß Anspruch 6 in einer Menge von 0,5 bis 2,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des trockenen, granulierten Produktes in dem Granulat enthalten ist.
35

9. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Düngemittel-Granulat durch Granulieren in einem Fließbettgranulator hergestellt wird, in dem eine mindestens das Ammoniumsulfat und wenigstens ein Granulationsadditiv und/oder Spurenelement und/oder Granulationshilfsmittel enthaltende wässrige Zusammensetzung auf ein Fließbett aus fluidisierten Ammoniumsulfat-haltigen Keimen aufgesprüht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulationsadditiv ein Sulfat eines Metalls enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Cu, Co, und Mo und/oder das Granulationshilfsmittel wenigstens ein Metallsulfat ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinksulfat, Magnesiumsulfat, Mangansulfat, Eisensulfat oder Aluminiumsulfat enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulationshilfsmittel ein Gemisch aus Eisensulfat und Aluminiumsulfat enthält.
11. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Granulationshilfsmittel ein Gemisch aus Eisensulfat und Aluminiumsulfat mit einem Anteil von 50 Gew.% oder weniger an Eisensulfat und einem Anteil von 50 Gew.% oder mehr an Aluminiumsulfat enthält.
12. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zunächst eine erste Zusammensetzung enthaltend wenigstens ein Granulationshilfsmittel und/oder Granulationsadditiv und/oder Spurenelement in wässriger Lösung und eine zweite Zusammensetzung enthaltend Ammoniumsulfat in wässriger Lösung getrennt hergestellt werden, diese beiden Lösungen dann miteinander gemischt und das Lösungsgemisch im Fließbettgranulator versprüht wird.
13. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Lösungsgemisch vor dem Versprühen im Fließbettgranulator weiterhin Wasser zugegeben wird zur Einstellung einer definierten Lösungskonzentration.
14. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach einem der Ansprüche 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Lösungsgemisch vor dem Versprühen weiterhin Ammoniumsulfat als Feststoff zugegeben wird zur Einstellung einer definierten Lösungskonzentration und eines definierten Mischungsverhältnisses.

15. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach einem der Ansprüche 9 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung von unten in den Fließbettgranulator und in das Fließbett eingesprüht wird.
- 5 16. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach einem der Ansprüche 9 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zusammensetzung über Düsen mit einer Sprühdüse von wenigstens etwa 150 ml/min pro Düse versprüht wird.
- 10 17. Verfahren zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats nach einem der Ansprüche 9 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat in dem Fließbettgranulator, in dem es hergestellt wurde, anschließend, vorzugsweise mit heißer Luft, getrocknet wird.
- 15 18. Anlage zur Herstellung eines Düngemittel-Granulats auf Basis von Ammoniumsulfat, insbesondere gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, umfassend einen Wirbelschichtgranulator (17), dem über eine Leitung (18) Prozessluft zugeführt wird und dem vorzugsweise über eine Pumpe (5) eine Lösung enthaltend Ammoniumsulfat sowie Granulationsadditive zugeführt wird, welche über eine Sprühdüse (3) in den Wirbelschichtgranulator (17) eingedüst wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anlage mindestens zwei getrennte Behälter (8 a, 8 b) umfasst, wobei ein erster Behälter (8 a) eine erste Lösung enthaltend Granulationsadditive in Wasser aufnimmt und ein zweiter Behälter (8 b) eine Lösung enthaltend Ammoniumsulfat in Wasser aufnimmt, wobei beide Behälter (8 a, 8 b) über eine Leitung miteinander oder mit einem weiteren Behälter verbunden sind und wenigstens einer der Behälter (8 a, 8 b) oder der weitere Behälter über eine Leitung unmittelbar oder mittelbar mit dem Wirbelschichtgranulator (17) in Wirkverbindung steht.
- 20
- 25

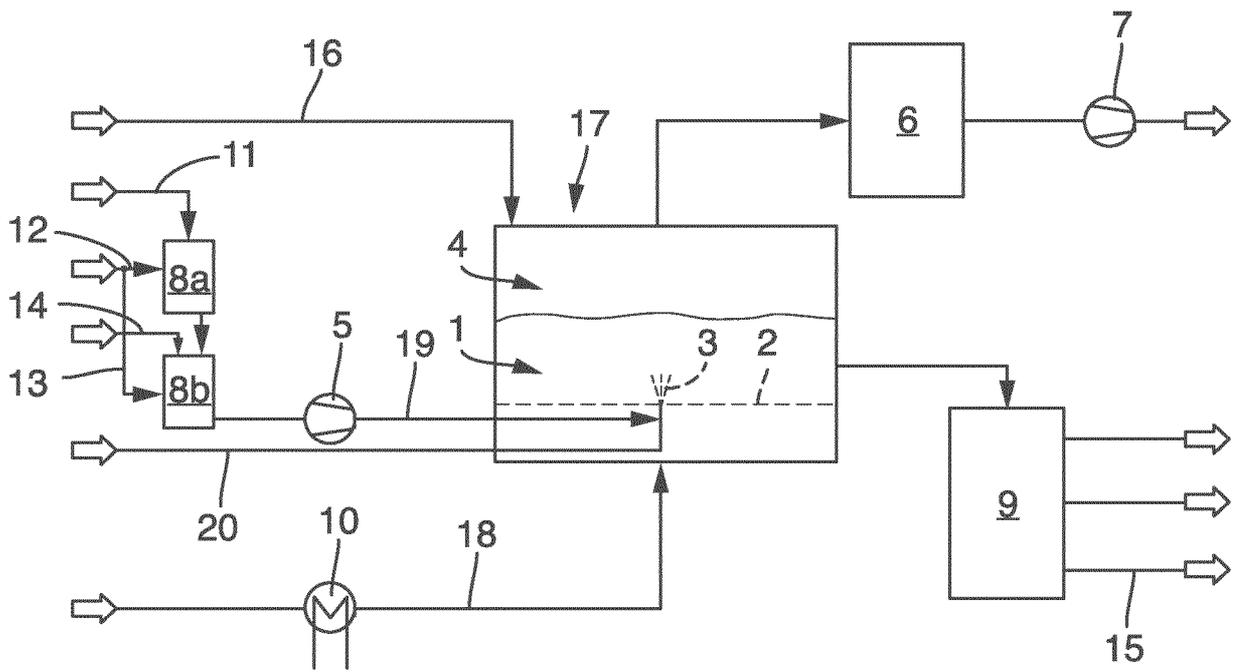


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/075998

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C05C3/00 C05G3/00 B01J2/16
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C05C C05D C05G B01J
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 749 659 B1 (YU ZHIMIN [CA] ET AL) 15 June 2004 (2004-06-15) column 2, line 57 - page 3, line 17 column 4, line 30 - column 5, line 53 column 9, line 5 - line 8 column 10, line 47 - line 59 claims -----	1,2,4-6, 9,11-17
X	DATABASE WPI Week 201151 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-G27648 XP002775898, & CN 102 040 435 A (XINJIANG MANJIANGHONG AGRIC MATERIALS CH) 4 May 2011 (2011-05-04) abstract ----- -/--	1,2,4-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 23 November 2017	Date of mailing of the international search report 01/12/2017
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rodriguez Fontao, M
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/075998

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 737 825 A1 (CARBON SOLUTIONS INC [CA]) 20 October 2012 (2012-10-20) page 5, line 19 - page 6, line 17 claims -----	1,2,4-6
X	WO 2014/207696 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]) 31 December 2014 (2014-12-31) paragraph [0007] - paragraph [0008] paragraph [0032] - paragraph [0034] claims -----	1,9
X	GB 1 515 898 A (AUSTRALIAN FERTILIZERS) 28 June 1978 (1978-06-28) page 2, line 14 - line 33 -----	9,10, 12-14
X	WO 2008/013510 A2 (DUSLO AS [SK]; LENCSES LADISLAV [SK]; KRALIK MILAN [SK]; LEHOCKY PETER) 31 January 2008 (2008-01-31) page 6, line 6 - line 19 page 8, line 1 - line 9 -----	1-3,6
X	EP 0 289 074 A1 (NL STIKSTOF [NL]) 2 November 1988 (1988-11-02) claims figure examples 1,2 -----	9,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/075998

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6749659	B1	15-06-2004	NONE	

CN 102040435	A	04-05-2011	NONE	

CA 2737825	A1	20-10-2012	AU 2012245023 A1	14-11-2013
			BR 112013027095 A2	27-12-2016
			CA 2737825 A1	20-10-2012
			CA 2832734 A1	26-10-2012
			CN 103547550 A	29-01-2014
			CO 6801710 A2	29-11-2013
			EA 201391559 A1	30-07-2014
			EP 2699531 A1	26-02-2014
			ES 2632800 T3	15-09-2017
			MY 162783 A	14-07-2017
			US 2014033778 A1	06-02-2014
			WO 2012142704 A1	26-10-2012

WO 2014207696	A1	31-12-2014	AR 096742 A1	03-02-2016
			AU 2014300583 A1	07-01-2016
			CA 2915082 A1	31-12-2014
			CN 105324352 A	10-02-2016
			EP 3013775 A1	04-05-2016
			US 2016152523 A1	02-06-2016
			WO 2014207696 A1	31-12-2014

GB 1515898	A	28-06-1978	AU 8466775 A	17-03-1977
			GB 1515898 A	28-06-1978
			JP S5176199 A	01-07-1976
			JP S5720245 B2	27-04-1982

WO 2008013510	A2	31-01-2008	AT 465985 T	15-05-2010
			EP 2051953 A2	29-04-2009
			RU 2009106677 A	10-09-2010
			SK 287233 B6	07-04-2010
			UA 94762 C2	10-06-2011
			WO 2008013510 A2	31-01-2008

EP 0289074	A1	02-11-1988	AU 606674 B2	14-02-1991
			BR 8801831 A	22-11-1988
			CA 1309269 C	27-10-1992
			CN 88102293 A	02-11-1988
			DE 3872753 D1	20-08-1992
			DE 3872753 T2	03-12-1992
			EP 0289074 A1	02-11-1988
			ES 2033414 T3	16-03-1993
			FI 881785 A	17-10-1988
			IN 168807 B	08-06-1991
			JP H0345038 B2	09-07-1991
			JP S63282183 A	18-11-1988
			MX 167859 B	19-04-1993
			NL 8700913 A	16-11-1988
			NO 881666 A	17-10-1988
			NZ 224136 A	26-04-1990
			US 5120345 A	09-06-1992
			ZA 8802503 B	30-09-1988

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C05C3/00 C05G3/00 B01J2/16 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C05C C05D C05G B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 749 659 B1 (YU ZHIMIN [CA] ET AL) 15. Juni 2004 (2004-06-15) Spalte 2, Zeile 57 - Seite 3, Zeile 17 Spalte 4, Zeile 30 - Spalte 5, Zeile 53 Spalte 9, Zeile 5 - Zeile 8 Spalte 10, Zeile 47 - Zeile 59 Ansprüche -----	1,2,4-6, 9,11-17
X	DATABASE WPI Week 201151 Thomson Scientific, London, GB; AN 2011-G27648 XP002775898, & CN 102 040 435 A (XINJIANG MANJIANGHONG AGRIC MATERIALS CH) 4. Mai 2011 (2011-05-04) Zusammenfassung ----- -/--	1,2,4-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
23. November 2017	01/12/2017	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rodriguez Fontao, M	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 2 737 825 A1 (CARBON SOLUTIONS INC [CA]) 20. Oktober 2012 (2012-10-20) Seite 5, Zeile 19 - Seite 6, Zeile 17 Ansprüche -----	1,2,4-6
X	WO 2014/207696 A1 (SAUDI BASIC IND CORP [SA]) 31. Dezember 2014 (2014-12-31) Absatz [0007] - Absatz [0008] Absatz [0032] - Absatz [0034] Ansprüche -----	1,9
X	GB 1 515 898 A (AUSTRALIAN FERTILIZERS) 28. Juni 1978 (1978-06-28) Seite 2, Zeile 14 - Zeile 33 -----	9,10, 12-14
X	WO 2008/013510 A2 (DUSLO AS [SK]; LENCSES LADISLAV [SK]; KRALIK MILAN [SK]; LEHOCKY PETER) 31. Januar 2008 (2008-01-31) Seite 6, Zeile 6 - Zeile 19 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 9 -----	1-3,6
X	EP 0 289 074 A1 (NL STIKSTOF [NL]) 2. November 1988 (1988-11-02) Ansprüche Abbildung Beispiele 1,2 -----	9,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/075998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6749659	B1	15-06-2004	KEINE

CN 102040435	A	04-05-2011	KEINE

CA 2737825	A1	20-10-2012	AU 2012245023 A1 14-11-2013 BR 112013027095 A2 27-12-2016 CA 2737825 A1 20-10-2012 CA 2832734 A1 26-10-2012 CN 103547550 A 29-01-2014 CO 6801710 A2 29-11-2013 EA 201391559 A1 30-07-2014 EP 2699531 A1 26-02-2014 ES 2632800 T3 15-09-2017 MY 162783 A 14-07-2017 US 2014033778 A1 06-02-2014 WO 2012142704 A1 26-10-2012

WO 2014207696	A1	31-12-2014	AR 096742 A1 03-02-2016 AU 2014300583 A1 07-01-2016 CA 2915082 A1 31-12-2014 CN 105324352 A 10-02-2016 EP 3013775 A1 04-05-2016 US 2016152523 A1 02-06-2016 WO 2014207696 A1 31-12-2014

GB 1515898	A	28-06-1978	AU 8466775 A 17-03-1977 GB 1515898 A 28-06-1978 JP S5176199 A 01-07-1976 JP S5720245 B2 27-04-1982

WO 2008013510	A2	31-01-2008	AT 465985 T 15-05-2010 EP 2051953 A2 29-04-2009 RU 2009106677 A 10-09-2010 SK 287233 B6 07-04-2010 UA 94762 C2 10-06-2011 WO 2008013510 A2 31-01-2008

EP 0289074	A1	02-11-1988	AU 606674 B2 14-02-1991 BR 8801831 A 22-11-1988 CA 1309269 C 27-10-1992 CN 88102293 A 02-11-1988 DE 3872753 D1 20-08-1992 DE 3872753 T2 03-12-1992 EP 0289074 A1 02-11-1988 ES 2033414 T3 16-03-1993 FI 881785 A 17-10-1988 IN 168807 B 08-06-1991 JP H0345038 B2 09-07-1991 JP S63282183 A 18-11-1988 MX 167859 B 19-04-1993 NL 8700913 A 16-11-1988 NO 881666 A 17-10-1988 NZ 224136 A 26-04-1990 US 5120345 A 09-06-1992 ZA 8802503 B 30-09-1988
