



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243823 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 57/15

/22/ Přihlášeno 18 05 84

/21/ PV 3701-84

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 06 87

(75)
Autor vynálezu

NOVROCÍK JAN ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ;
PECHA JAROSLAV RNDr. PhMr., NOVÝ JIČÍN;
NOVROCÍKOVÁ MARTA ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ

(54) Způsob výroby fumaranu železnatého

Vynález řeší způsob výroby fumaranu železnatého z maleinanhydridu a železnaté soli anorganické kyseliny. Maleinanhydrid se ve směsi s vodou zahřívá za míchání, po rozpuštění se přidá thiomocovina a vzniklý roztok se ponechá stát a chládnout. Vyloučená kyselina fumarová se oddělí od matečného louhu a promyje vodou, načež se rozmíchá na suspenzi s vodou. Tato suspenze se sytí plynným čpavkem až do úplného vyčištění. Vzniklý roztok fumaranu amonického se smíchá s připraveným roztokem železnaté soli, sraženina fumaranu se oddělí, promyje vodou a vysuší.

Vynález se týká způsobu výroby fumaranu železnatého z maleinanhydridu a železnaté soli anorganické kyseliny.

Jednou z přísad přidávaných do krmiv hospodářským zvířatům je fumaran železnatý. Tato látka se dosud vyrábí přesmykem kyseliny maleinové na fumarovou, převedením této kyseliny na sůl alkalického kovu, a vysrážením fumaranu železnatého roztokem vhodné železnaté soli anorganické kyseliny.

Přesmyk kyseliny maleinové na fumarovou se podle dosavadních postupů provádí varem roztoku kyseliny maleinové s kyselinou chlorovodíkovou, acylchloridy nebo Lewisovými kyselinami, obsahujícími halogenové anionty.

Výtěžek fumaranu železnatého, vztažený na kyselinu maleinovou se pohybuje mezi 75 až 79 % teorie. Průmyslová výroba uvedené sloučeniny je komplikována vznikem značného objemu odpadních vod obsahujících soli organických i anorganických kyselin. Jejich zpracování značně zvyšuje náklady na celou výrobu a dochází přitom ke ztrátám jak výchozích surovin, tak i konečného produktu.

Pro soli alkalických kovů, odpadajících z procesu srážení roztoku fumaranu alkalického kovu železnatou solí anorganické kyseliny, není většinou praktické upotřebení. Další velkou nevýhodou dosud používaných postupů, vyplývající z agresivních médií používaných při výrobě, je nutnost používat konstrukčních materiálů odolných proti korozi, jako je vysoce legovaná ocel. Rovněž energetická náročnost dosavadních výrobních postupů je poměrně velká.

Uvedené nedostatky do značné míry odstraňuje způsob výroby fumaranu železnatého podle vynálezu. Navržený postup vychází z maleinanhydridu, který se ve směsi s vodou v poměru 1:4 až 1:10 zahřívá za míchání na teplotu 50 až 60 °C.

Po rozpuštění se přidá thiomochovina v množství 0,01 až 6 % hmotnostních, vztaženo na násadu maleinanhydridu, vzniklý roztok se ponechá stát a chladnout po dobu 0,5 až 24 hodin. Vyloučená kyselina fumarová se oddělí od matečného louhu a promyje vodou, načež se rozmíchá v poměru 1:1,4 až 1:3,0 na suspenzi s vodou.

Tato suspenze se sytí plyným čpavkem až do úplného vyčištění. Vzniklý roztok fumaranu amonného se smíchá při teplotě 95 až 100 °C ve stechiometrickém poměru s připraveným roztokem železnaté soli anorganické kyseliny a při stejné teplotě se směs za míchání udržuje po dobu 0,2 až 2 hodiny.

Následně se po ochlazení na 40 až 50 °C sraženina fumaranu železnatého oddělí, promyje vodou a vysuší. Matečný louh spolu s promývací vodou, odpadající při oddělení a promytí kyseliny fumarové, lze s výhodou použít pro hydrolýzu další šarže maleinanhydridu a rozpouštění vzniklé kyseliny maleinové bez následného přidavku thiomochoviny.

Vodu z promývání fumaranu železnatého je možno dále použít pro rozpouštění železnaté soli. Před smícháním roztoku fumaranu amonného s roztokem železnaté soli anorganické kyseliny je možno výhodně použít přidavku redukčního činidla, jako jsou soli alkalických kovů odvozené od kyseliny dithionitové, siřičité či thiosírové, glukosa nebo kyselina askorbová, v množství 0,08 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na sušinu reagujících komponent.

Z matečného louhu, odpadajícího po oddělení fumaranu železnatého, lze rovněž s výhodou přidavkem kyseliny sírové do pH 4 až 2 vysrážet kyselinu fumarovou a po oddělení a promytí použít v dalším výrobním cyklu. Zbylý roztok je možno dále sytit plyným čpavkem a vzduchem, oddělit sraženinu hydroxidů železa a získat prakticky čistý roztok síranu amonného.

Způsob výroby fumaranu železnatého podle vynálezu přináší zvýšení výtěžku za současného snížení výrobních nákladů spojených s energetickou spotřebou i nákladů na pořízení a udržování výrobního zařízení, vzhledem k použitým médiím je možno totiž zařízení konstruovat z běžné oceli.

Současné je komplexně řešena problematika odpadů, ve srovnání s dosud užívanými postupy vzniká podstatně menší množství odpadních vod s menším obsahem anorganických a organických solí. V první řadě se zcela regeneruje thiomochovina jako katalyzátor přesmyku kyseliny maleinové na kyselinu fumarovou vytvořením uzavřeného cyklu matečného louhu v prvním reakčním stupni.

Rovněž v koncovém stupni je množství odpadů podstatně redukováno, využitím promývacích vod a kyseliny fumarové, vyloučené z matečného louhu odpadajícího v tomto stupni, v dalších výrobních cyklech zůstává jako odpad sraženina hydroxidů železa a roztok síranu amonného, kterého však je možno bez další úpravy použít jako hnojiva.

Praktické provedení způsobu výroby fumaranu železnatého podle vynálezu podávají následující příklady.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem a topným hadem se napustilo 499 kg vody a přidalo se 105,4 kg maleinanhydridu. Směs se za míchání zahřála na 55 °C až došlo k úplnému rozpuštění maleinanhydridu doprovázenému hydrolyzou na kyselinu maleinovou.

K roztoku se přidalo 3,12 kg thiomochoviny a směs se míchala, dokud se thiomochovina úplně nerozpustila. Roztok se ponechal stát po dobu 8 hodin za současného samovolného vychladnutí na teplotu 25 až 35 °C.

Vyloučená kyselina fumarová se odsála na nuči a promyla se 19 kg vody. Promývací voda se spojila s matečným louhem. Do dalšího reaktoru opatřeného míchadlem a zpětným chladičem se napustilo 286 kg vody a za míchání se přidal koláč kyseliny fumarové obsahující cca 14 % vody.

Míchaná suspenze byla sycena plynným čpavkem, až došlo k jejímu úplnému vyčiření naznačujícímu úplné převedení kyseliny fumarové na amonnou sůl. Teplota během této reakce stoupla samovolně na 98 až 100 °C.

V dalším reaktoru opatřeném míchadlem, topným hadem a zpětným chladičem se připravil roztok zahřevem směsi 278,8 kg hydratovaného síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 185 kg vody na teplotu 95 až 97 °C za stálého míchání.

Poté byl k tomuto roztoku přidán roztok fumaranu amonného připravený výše a směs míchána 1 hodinu při teplotě 95 až 100 °C. Suspenze byla ochlazená na 40 °C a cihlově červená sraženina fumarátu železnatého byla odsána na nuči a promyta 185 kg vodou k odstranění stop síranu amonného a fumaranu amonného.

Produkt - bezvodý fumaran železnatý se vysušil v sušárně při 105 až 120 °C. Jeho výtěžek činil 154,8 kg, tj. 85 % teorie vztaženo na násadu maleinanhydridu. K matečnému louhu, oddělenému v množství 570 kg od sraženiny fumaranu železnatého, bylo přidáno 15,8 kg 93% roztoku kyseliny sírové.

Po promíchání byla oddělena sraženina 11 kg kyseliny fumarové. Zbylý roztok byl sycen plynným čpavkem a vzduchem a vzniklá sraženina hydroxidů železa v množství 15,5 kg odfiltrována. Jako filtrát byl získán cca 20% roztok síranu amonného v množství 550 kg.

P ř í k l a d 2

Fumaran železnatý se vyrobil postupem uvedeným v příkladě 1 s tím rozdílem, že k rozpuštění navážky 100,0 kg maleinanhydridu bylo použito veškerého matečného louhu z přesmyku z prvního reakčního stupně, k získané kyselině fumarové z přesmyku byla přidána promytá

kyselina fumarová získaná zpracováním matečného louhu z druhého reakčního stupně podle příkladu 1 a k rozpouštění 278,8 kg síranu železnatého 185 kg promývací vody po promytí koláče fumaranu železnatého.

Výtěžek fumaranu železnatého byl 148,5 kg, tj. 93,6 % theorie, vztaženo na násadu maleinanhydridu.

P ř í k l a d 3

Fumaran železnatý se vyrobil postupem uvedeným v příkladě 1 s tím rozdílem, že k roztoku kyseliny maleinové se přidalo 0,60 kg thiomochoviny a směs se ponechala stát 24 hodiny. K roztoku fumaranu amonného se přidalo 0,188 kg a k roztoku síranu železnatého 0,233 kg dithioničitanu sodného.

Násada dalších surovin byla stejná jako v příkladě 1. Výtěžek fumaranu železnatého byl 86,0 % theorie vztaženo na násadu maleinanhydridu.

P ř í k l a d 4

Způsobem uvedeným v příkladě 1 byl vyroben fumaran železnatý s tím rozdílem, že se místo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ použilo 163,4 kg $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěného v 251 kg vody. Fumaran železnatý byl získán ve výtěžku 84,8 % theorie, vztaženo na násadu maleinanhydridu.

P ř í k l a d 5

Fumaran železnatý se vyrobil způsobem uvedeným v příkladě 1 s tím rozdílem, že se k roztoku kyseliny maleinové přidalo 2,4 kg thiomochoviny, tj. 0,4 % hmotnostních. K roztoku fumaranu amonného a k roztoku železnaté soli byla přidána v množství 0,05 % hmotnostních kyselina askorbová.

Výtěžek fumaranu železnatého činil 84,3 % theorie, vztaženo na násadu maleinanhydridu.

P ř í k l a d 6

Fumaran železnatý se vyrobil způsobem uvedeným v příkladě 1 s tím rozdílem, že se k roztoku kyseliny maleinové přidalo 4,8 kg thiomochoviny, tj. 0,8 % hmotnostních. Dalším rozdílem je přídavek 0,3 % hmotnostních thiosíranu sodného k roztoku fumaranu amonného i k roztoku síranu železnatého před jejich smícháním.

Výtěžek fumaranu železnatého byl 84,0 % theorie vztaženo na násadu maleinanhydridu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby fumaranu železnatého z maleinanhydridu a železnaté soli anorganické kyseliny, vyznačující se tím, že se směs maleinanhydridu s vodou v poměru 1 : 4 až 1 : 10 zahřívá za míchání na teplotu 50 až 60 °C, po rozpuštění se přidá thiomocovina v množství 0,05 až 6 % hmotnostních, vztaženo na násadu maleinanhydridu, vzniklý roztok se ponechá stát a chlادنout po dobu 0,5 až 24 hodiny, vyloučená kyselina fumarová se oddělí od matečného louhu a promyje vodou, rozmíchá se v poměru 1 : 1,4 až 1 : 3,0 s vodou na suspenzi, která se sytí plynným čpavkem až do úplného vyčiření, roztok se za teploty 95 až 100 °C přidá ve stechiometrickém poměru k připravenému roztoku železnaté soli anorganické kyseliny, při uvedené teplotě se směs míchá po dobu 0,2 až 2 h, načež se po ochlazení na 40 až 50 °C sraženina fumaranu železnatého oddělí, promyje vodou a vysuší.

2. Způsob výroby fumaranu železnatého podle bodu 1, vyznačující se tím, že se matečný luh, oddělený od vyloučené kyseliny fumarové, spolu s vodou, odpadající z promývání kyseliny fumarové, použije pro hydrolýzu další šarže maleinanhydridu a rozpouštění vzniklé kyseliny maleinové bez následného přidavku thiomocoviny.

3. Způsob výroby fumaranu železnatého podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se voda, odpadající z promývání fumaranu železnatého, použije pro rozpouštění železnaté soli.

4. Způsob výroby fumaranu železnatého podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se před smícháním roztoku fumaranu amonného s roztokem železnaté soli anorganické kyseliny přidá redukční činidlo, jako jsou soli alkalických kovů odvozené od kyseliny dithioničité, siřičité či thiosírové, glukosa nebo kyselina askorbová, v množství 0,05 až 0,5 % hmotnostních, vztaženo na sušinu reagujících komponent.

5. Způsob výroby fumaranu železnatého podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se z matečného louhu, odpadajícího po oddělení fumaranu železnatého, přidavkem kyseliny sírové do hodnoty pH 4 až 2 vysráží kyselina fumarová, oddělí a promyje, přičemž zbylý roztok se sytí plynným čpavkem a vzduchem a vznikající sraženina hydroxidů železa se oddělí.