



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

260772

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 10 04 86

(21) (PV 2630-86.T)

(40) Zverejnené 15 06 88

(45) Vydané 15 05 89

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
A 23 K 3/03

(75)

Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,  
PARTIZÁNSKE, JUREČEK LUDOVÍT ing., JUREČEKOVÁ EMÍLIA ing.,  
STŘEŠINKA JOZEF ing. CSc., RENDKO TIBOR ing., PRIEVIDZA,  
LICHVÁR MILAN ing. CSc., AMBROŽ FRANTIŠEK ing., MICHALOVCE,  
KOLESÁR JÁN ing., OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE

(54) Spôsob výroby konzervačného a/alebo silážneho prostriedku

1

2

Konzervačný alebo silážny prostriedok na báze prevážne karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>, prípadne sčasti ich amónnych solí sa vyrába z vodného roztoku sódných solí karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>, tzv. alkalických vôd, vznikajúcich ako vedľajší produkt v procese katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol, pôsobením minerálnej kyseliny (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl) až do vytesnenia 70 až 100 % karboxylových kyselín. Vytvorená organická vrstva a vodná sa oddelia. Vodná sa buď bezprostredne využíva alebo sa soli vykryštalizujú a sušia. Organická vrstva alebo frakcia z organickej vrstvy sú silážnym alebo konzervačným činidlom. Tieto sa môžu navyše fortifikovať, ako amoniak, kyselinou trihydrogénfosforečnou alebo mono- až trialkylfosforečnanmi.

Vynález sa týka spôsobu výroby konzervačného a/alebo silážneho prostriedku hlavne na báze technicky nízkohodnocovaného vedľajšieho produktu z petrochemického procesu.

Známe je (V. A. Filipov a i.: *Chimija i tehnologija topliv i masel* 1984, č. 4, s. 4) použitie zmesi kyselín mravčej, octovej, propiónovej a maslovej ako tzv. predkových kyselín z oxidácie vyšších parafínov na vyššie mastné kyseliny, ako aj zmesi kyselín mravčej a octovej, aldehydov i ketónov (V. Macho a iní: čs. autorské osvedčenie 210 250) na silážovanie trávy, cukrovarníckych rezkov a kukurice na siláž. Chýbajú však údaje o možnostiach využitia ďalších doprevádzajúcich zložiek uvedených karboxylových kyselín, vrátane vyšších karboxylových kyselín. Podľa USA pat. 3 732 112 sa rast baktérií, kvasiniek a plesní inhibuje v krmivách a potravinárskych zmesiach obsahujúcich 20 až 60 % vody prídavkom 0,05 až 50 % lineárnych alifatických diolov so 4 až 15 uhlíkovými atómami v molekule alebo esterov takýchto diolov s kyselinami s 2 až 20 uhlíkmi v molekule. Ich výroba je technicky i surovínovo náročná a nákladná. Známe je (USA pat. 3 958 009) tiež účinnosť izomaseľnanu amónneho a izomaseľnanu draselného ako inhibítorov patogénneho rastu, pričom 0,7 až 1,5 % je podobná, ako s 2 % propionanu vápenatého, pričom ich aktivitu ďalej zvyšuje kyselina citrónová. Výroba prímies samotnej kyseliny maslovej i izomaslovej, ako aj ich solí si vyžaduje spravidla osobitnú výrobu.

Naproti tomu spôsob výroby konzervačného a/alebo silážneho prostriedku na báze prevažne C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub> karboxylových kyselín, prípadne sčasti ich amónnych solí, sa uskutočňuje tak, že na vodný roztok prevažne sódnych solí karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>, tzv. alkalických vôd, vznikajúcich ako vedľajší produkt v procese katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a/alebo cyklohexanol, sa pôsobí minerálnou kyselinou, ako kyselinou sírovou alebo kyselinou trihydrogénfosforečnou až do vytesnenia karboxylových kyselín z ich sódnych solí zo 70 až 100 percent. Pritom vytvorená prevažne organická vrstva a vodná vrstva sa oddelia, vodná vrstva sa vedie na aplikáciu alebo kryštalizáciu a/alebo kyseliny fosforečnej a organickej vrstva, prípadne po čiastočnej amoniakalizácii, je konzervačným a/alebo silážnym prostriedkom alebo sa rozdelí na frakcie, pričom predná frakcia s obsahom prevažne karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> a vody je silážnym a/alebo konzervačným činidlom a ďalšia frakcia, prevažne s obsahom kyseliny valerovej, kyseliny kaprónovej a hydroxykaprónovej je konzervačným prostriedkom.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je jednak technická jednoduchosť, zabezpečujúca i vyššie technické zhodnotenie tzv. alkalických vôd ako vedľajšieho produktu z procesu oxidácie cyklohexánu na cyklohe-

xanón a cyklohexanol, technické zhodnotenie nielen známych, ale aj ďalších, ťažko stanoviteľných komponentov, tzv. alkalických vôd. Napokon, výhodou je fakticky súčasná výroba buď sódnych solí kyseliny fosforečnej ako komponentu krmív, zvlášť krmívnych solí, ďalej ako komponentu živného roztoku na výrobu petroproteínov, ako z n-alkánov, tak aj alkoholov (metanolu alebo etanolu) alebo výroba síranu sódneho pre sklársky priemysel i výrobu detergentov a ďalšie použitie.

Tzv. alkalické (odpadné) vody, či alkalické odpadné „luhy“ izolované pomerne v značných kvantách ako vedľajší, technicky nízko zhodnocovaný produkt z procesu katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a cyklohexanol tvoria predovšetkým vodné roztoky sódnych solí karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>, ale tiež rozpustených ďalších kyslíkatých organických zlúčenín a spravidla ešte časti voľného hydroxidu sódneho, prípadne tiež mechanických nečistôt alebo tiež vyššiemolekulových nerozpustných látok, ktoré je vhodné odstrániť, či už zberaním, najmä za pomoci hydrofóbných zberacích pomôcok, či zariadení, filtráciou, odstredovaním ap. Anorganickou kyselinou je najlepšie pôsobiť na alkalické vody takto zbavené tuhých, mazľavých i ďalších nerozpustných podielov. Ako minerálne kyseliny prichádzajú do úvahy kyselina chlorovodíková, najmä však kyselina sírová a kyselina trihydrogénfosforečná.

Organická vrstva ako taká alebo navyše s prísadami ďalších známych zložiek, ako netoxických biocídov, antikorozívnych prísad, amoniaku, či hydroxidu amónneho ako prostriedku znižujúceho nepríjemný zápach uvedených kyselín je konzervantom alebo silážnym činidlom, či prostriedkom.

Organická vrstva sa však podľa tohto vynálezu môže rozdeliť na dve alebo viac frakcií, pri normálnom, najčastejšie však pri zníženom tlaku. Na delenie možno využiť diferenciálnu destiláciu, najmä však rektifikáciu, zvlášť za spolupôsobenia zlúčenín, vytvárajúcich prednostne azeotrop s vodou, či ternárny azeotrop navyše aj s karboxylovými kyselinami. Takými vhodnými činidlami, či zlúčeninami sú hlavne alifatické alkoholy C<sub>2</sub> až C<sub>5</sub>, najmä však etanol a butanol.

Podobne, ako v prípade východiskovej organickej vrstvy, možno na zníženie intenzity zápachu kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub> pridať aj do jednotlivých frakcií časť hydroxidu amónneho alebo amoniaku, prípadne ďalšie známe prísady antikorozívnych prísad a biocídov.

Destilačný zvyšok z organickej vrstvy, t. j. zmesi bližšie neidentifikovaných kyslíkatých organických látok môže byť komponentom uvedených frakcií alebo sa môže pridať ako komponent do iných vedľajších kyslíkatých organických produktov, tzv. MEK zo stupňa hydrolýzy, či tzv. hydrolýzacie v hydrolýzačnej kolóne výrobne cyklohexanónu. V kraj-

nom prípade sa môže využiť ako vysokokalorelické palivo.

Frakcia obsahujúca hlavne kyselinu valeťovú, kyselinu kaprónovú, prípadne kyselinu hydroxykaprónovú a hydroxyvalerovú, je vhodným konzervantom alebo komponentom konzervantu pre kŕmne obilie.

Spôsob výroby podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať pretržite, polopretržite alebo kontinuálne. Ním vyrábaný konzervačný a/alebo silážny prostriedok môže byť komponentom aj iných, už známych silážnych a konzervačných prostriedkov.

Ďalšie podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu ako aj ďalšie výhody sú zrejmé z príkladov.

#### Príklad 1

Z výroby cyklohexanónu a/alebo cyklohexanolu katalytickou oxidáciou cyklohexánu sa odoberá vznikajúci vedľajší produkt, tzv. alkalické odpadné lúhy, resp. alkalické odpadné vody [z expandéra odpadných vôd DZ-107 vo výrobní PS-103], pozostávajúce prevažne z vodného roztoku sódných solí karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>. Hustota týchto alkalických odpadných vôd pri teplote 20 °C = 1 165 kg · m<sup>-3</sup>; teplota tuhnutia = -27 °C; popol = 21,6 % hmot.; pH = 13,6; celkový obsah sodíka = 8,4 % hmot.; mravčan sodný = 0,7 %; octan sodný = 4,17 % hmot.; propionan sodný = 2,91 % hmot.; n-maselnan sodný = 5,71 % hmot.; n-valeran sodný = 9,72 % hmot.; n-kaprónan sodný = 1,14 % hmot.; zvyšok do 100 % tvoria sódne soli monoesterov dikarboxylových kyselín, hydroxykyselín a prípadne ďalších bližšie neidentifikovaných vyššiemolekulových, hlavne kyslíkatých organických látok, ako aj nadbytočný hydroxid sodný.

Do 31,6 kg týchto alkalických odpadných vôd sa za miešania a chladenia pridá 6,4 kg kyseliny sírovej o koncentrácii 93,1 % hmot.

Reakciou s voľným hydroxidom sódnym a sódnymi soľami karboxylových kyselín dochádza k rozvrstveniu. Po prerušení miešania sa oddelí 10,6 kg vrchnej organickej vrstvy a 27,4 kg spodnej vodnej vrstvy.

Vodná vrstva sa vedie cez výmenník tepla do rozprašovacej sušiarne pri teplote 320 až 350 °C, v ktorej sa vysušuje nielen voľná, ale aj kryštalická voda síranu sodného a organické prímеси tak, že sa získa 8,7 kg prakticky bezvodého práškoveho síranu sodného.

V druhom variante sa pri teplote 20 ± 1 stupeň Celzia nechá vykryštalizovať prevažne dekahydrát síranu sodného, z ktorého sa vysušením v prúde vzduchu pri teplote 28 ± 1 °C, ktorého sa získa 13,5 kg a filtrát sa vedie do prúdovej sušiarne ako v prvom variante. Pre účely výroby čistého Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O sa tento opätovne prekryštalizuje z vody, resp. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O z chladnej vody (pod 12 °C). Bezvodý síran sodný ako aj hydratovaný sú vhodnými komponentmi pre sklársky priemysel, papierenský priemysel a výrobu pracích prostriedkov.

Organická fáza [organická vrstva] o čísle kyslosti = 266,7 mg KOH/g, čísle zmydelnenia = 439 mg KOH/g, teplota tuhnutia = -35 °C má toto stanovené zloženie (v % hmot.): kyselina mravčia = 1,4 %; kyselina octová = 1,4 %; kyselina propionová = 3,3 %; kyselina n-maslová = 11,2 %; kyselina n-valerová = 29,8 %; kyselina kaprónová = 3,1 %; kyselina hydroxykaprónová = 3,7 %; voda = 25,9 %; zvyšok tvoria bližšie neidentifikované kyslíkaté organické látky, ako monoestery dikarboxylových kyselín, hydroxykyselín ap.

Táto organická fáza [organická vrstva] sa použije ako konzervans (silážne činidlo) jednak ako taká (variant A), jednak s prísadou 0,4 % hmot. kyseliny trihydrogénfosforečnej (variant B), ale aj s prísadou s 0,4 percentami hmot. kyseliny trihydrogénfosforečnej a 0,2 % hmot. tributylfosfátu (variant C). Konzervuje, resp. silážuje sa prirodzený trávny porast z druhej kosby, hnojený dávkou 240,0 kg · č. ž. ha<sup>-1</sup>. V poraste prevláda reznáčka laločná (*Dactylis glomerata*), kostrava lúčna (*Festuca pratensis*) a lipnica lúčna (*Poa pratensis*). Z vikovitých sa vyskytuje ďatelina plazivá (*Trifolium repens*). Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Zhodnotenie zakonzervovanej trávinatej hmoty

| Variant silážovania       | pH   | NH <sub>3</sub> [% hmot.] | Farba         | Vôňa    | Štruktúra  | Akostná trieda |
|---------------------------|------|---------------------------|---------------|---------|------------|----------------|
| kontrola bez konzervanta  | 4,27 | 0,150                     | hnedá         | zápach  | nenarušená | IV.            |
| A v množstve 0,50 % hmot. | 3,47 | 0,044                     | olivovozelená | aromat. | zachovalá  | I.             |
| B v množstve 0,45 % hmot. | 3,52 | 0,042                     | olivovozelená | aromat. | zachovalá  | I.             |
| C v množstve 0,45 % hmot. | 3,50 | 0,038                     | olivovozelená | aromat. | zachovalá  | I.             |

Výsledky v tabuľke 1 dokazujú, že prísady použitej organickej vrstvy majú pozitívny vplyv na priebeh a výsledné kvalitatívne parametre konzervačného procesu. Zatiaľ čo v kontrolnom variante (bez konzervantu) sú dorobené siláže nezdarilé, vyznačujúce sa olostridiálnym typom fermentačného procesu, sprevádzaným silnou proteolýzou (podstatne vyššie hodnoty amoniaku), pri overených konzervantoch, resp. silážnych činidlách A, B, C, priebeh fermentačného procesu prebehne uspokojivo.

Z organickej fázy (organikej vrstvy) sa odoberie množstvo 10 kg a rektifikuje sa na kolóne o počte teoretických stupňov 8 a refluxnom pomere 5 : 1 za tlaku 2,67 kPa. Získa sa 4,042 kg I. frakcie o t. v. 20 až 85 °C/2,67 kPa a 3,7548 kg II. frakcie o t. v. 85 až 105 °C/2,67 kPa. Zvyšok tvorí 2,220 kg.

I. frakcia má toto zloženie (v % hmot.): kyselina mravčia = 2,51; kyselina octová = 4,89; kyselina propionová = 10,58; kyselina n-maslová = 19,07; kyselina n-valerová = 17,58; kyselina kapronová = 0,0; voda = 45,26.

II. frakcia má toto zloženie (v % hmot.): kyselina octová = 0,1; kyselina propionová = 1,4; kyselina n-maslová = 14,8; kyselina n-valerová = 68,8; kyselina kapronová = 13,2; voda = 1,7.

Destilačný zvyšok má priemernú molekulovú hmotnosť (stanovenú kryoskopicky) 392 g . mól<sup>-1</sup>; číslo kyslosti = 55,27 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 284 mg KOH/g; OH sa rovná 0,9 % hmot.

V ďalšom variante sa z organickej vrstvy (organikej fázy) odoberie 1 000 g a rektifikuje sa na sklenenej náplňovej laboratórnej kolóne o účinnosti 48 teoretických stupňov, refluxnom pomere 15 : 1, pri tlaku 2,67 kPa. Získa sa 397,5 g I. frakcie s teplotou varu 20 až 86 °C/2,67 kPa a 382,5 g II. frakcie s teplotou varu 94 až 105 °C/2,67 kPa. Zvyšok tvorí 220 g.

I. frakcia má toto zloženie (v % hmot.): kyselina mravčia = 2,76; kyselina octová = 5,37; kyselina propionová = 11,93; kyselina n-maslová = 32,4; kyselina n-valerová = 0,6; kyselina n-kapronová = 0,1 a voda = 46,9.

II. frakcia má toto zloženie (v % hmot.): kyselina octová = 0,1; kyselina propionová = 0,1; kyselina n-maslová = 1,0 %; kyselina n-valerová = 85,8; kyselina n-kapronová = 12,8 a voda = 0,2.

Destilačný zvyšok má priemernú molekulovú hmotnosť stanovenú kryoskopicky = 417,2 g . mól<sup>-1</sup>; číslo kyslosti = 23,1 mg KOH/g; číslo zmydelnenia = 226 mg KOH/g.

S použitím I. frakcie ako silážneho činidla sa dosahujú podobné výsledky, aké sme zhrnuli do tabuľky 1. Výsledky sa nezhoršujú ani pridaním amoniaku v množstve až 0,5 mólu na 1 mól organických kyselín.

Zasa II. frakcia ako aj II. frakciu spolu s destilačným zvyškom, v množstve 1,24 % hmot., s prísadou 0,25 % hmot. kyseliny trihydrogénfosforečnej možno využiť na konzerváciu vlhkého krmného obilia (jačmeň, pšenica).

#### PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby konzervačného a/alebo silážneho prostriedku na báze prevažne C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub> karboxylových kyselín, prípadne súčasť ich amónnych solí, vyznačujúci sa tým, že na vodný roztok prevažne sódných solí karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>6</sub>, tzv. alkalických vôd, vznikajúcich ako vedľajší produkt v procese katalytickej oxidácie cyklohexánu na cyklohexanón a/alebo cyklohexanol, sa pôsobí minerálnou kyselinou, ako kyselinou sírovou alebo kyselinou trihydrogénfosforečnou až do vytesnenia karboxylových kyselín z ich sódných solí zo 70 až 100 %, pričom vytvorená prevažne organická vrstva a vodná vrstva sa oddelia, vodná vrstva sa vedie na aplikáciu alebo kryštalizáciu a/alebo vysušenie až na tuhé soli kyseliny sírovej alebo kyseliny fosforečnej a organickej vrstva, prípadne po čiastočnej amoniakalizácii, je konzervačným a/alebo silážnym prostriedkom alebo sa rozdelí na frakcie, pričom predná frakcia s obsahom prevažne

karboxylových kyselín C<sub>1</sub> až C<sub>4</sub> a vody je silážnym a/alebo konzervačným činidlom a ďalšia frakcia, prevažne s obsahom kyseliny valerovej, kyseliny kapronovej a hydroxykapronovej je konzervačným prostriedkom.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že vodný roztok prevažne sódných solí karboxylových kyselín, tzv. alkalické vody, sa pred pôsobením minerálnej kyseliny zbaví mechanických nečistôt a nerozpustného podielu, s výhodou filtráciou, zberaním alebo odstredovaním.

3. Spôsob podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že organická vrstva a/alebo z organickej vrstvy vydelená frakcia s obsahom 60 až 100 % zmesi kyselín valerovej, kapronovej a hydroxykapronovej ako konzervans jadrových krmív alebo silážovaných zelených krmív v množstve 0,2 až 2 % hmot., sa fortifikuje s prímiesami kyseliny trihydrogénfosforečnej a/alebo jej monoalkyl- až trialkylfosforečnanom.