



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

210 250

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 07 80

(21) PV 4871-80

(51) Int. Cl.³ A 23 K 3/03

(40) Zverejnené 31 04 81

(45) Vydané 30 08 82

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

PÁTEK VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA

KNOTEK STANISLAV ing. CSc., BANSKÁ BYSTRICA

HUDEC JOZEF ing., NITRA

MISTRÍK EDMUND JURAJ prof. ing. CSc., NOVÁKY

(54) Spôsob výroby konzervačného prostriedku a/alebo silážneho činidla

Konzervačný prostriedok, resp. silážne činidlo na báze aspoň dvoch alifatických monokarboxylových kyselín C_1 až C_5 (hlavne kyseliny mravčej, octovej a propionovej) a/alebo ich esterov s jednomočnými i dvojmocnými alkoholmi sa vyrába oxidáciou alifatického uhl'ovodíka alebo zmesi prevažne alifatických uhl'ovodíkov C_1 až C_7 kyslíkom alebo vzduchom v plynnej alebo v kvapalnej fáze pri tlaku 0,1 až 8 MPa (0,12 až 4,5 MPa) pri teplote 100 až 240 °C (140 až 190 °C), obvykle za katalytického účinku oxidačných katalyzátorov na báze prechodných kovov V. až VIII. skupiny periodického systému (Co, Mn). Zmes kyselín s prísadami iných látok sa aplikuje ako konzervans samotná alebo v zmesi s inými konzervačnými, resp. silážnymi činidlami.

Vynález sa týka výroby konzervačného prostriedku a/alebo silážneho činidla z dostupných petrochemických surovín na technicky ľahko dostupnom zariadení s minimálnou spotrebou energií.

Známa je výroba kyseliny mravčej ako konzervačného prostriedku, zvlášť silážneho činidla, či už z oxidu uhoľnatého vo vodnom alkalickom prostredí za zvýšeného tlaku, z mravčanov alkalických kovov a zemín substitúciou silnejšou minerálnou kyselinou. Podobne, kyselina octová sa získava z produktov suchej destilácie dreva, ďalej oxidáciou acetaldehydu i etanolu, ako aj butánu a karbonyláciou metanolu. Ostatné spôsoby sú z hľadiska technického málo významné. Tieto všetky postupy si však vyžadujú spravidla východiskové suroviny stabilného zloženia. Procesy sú z hľadiska východiskových surovín málo flexibilné, delenie a rafinácia produktov býva technicky náročná. Výhodou je síce pomerne vysoká čistota ako kyseliny mravčej, tak aj kyseliny octovej, ale pre aplikácie na konzervačné ciele, resp. ako silážnych činidiel, nie je chybou, ak ide o zmesi kyselín. Ďalej je známe [francúzsky patent 2 161 099 (1973), NSR pat. 2 555 558 (1976)], že účinný konzervačný prostriedok na konzerváciu krmiva a silážovaných zrnín sa skladá zo zmesi formaldehydu a minerálnej kyseliny (napr. kyseliny sírovej, kyseliny chlorovodíkovej, kyseliny trihydrogénfosforečnej ap.) v pomere 2 : 1, ktorá navyše obsahuje močovinu ako inhibítor polymerizácie formaldehydu, pričom zmesi sa pridáva ku krmivu 0,5 až 1 %. Podobne možno aplikovať vodný roztok formaldehydu o konc. 37 až 40 % hmot. v množstve 0,05 až 1 % hmot. na krmivo alebo zmes formalínu s inými konzervačnými činidlami (napr. kyselina chlorovodíková, kyselina mravčia), pričom formalín sa stabilizuje pred polymerizáciou prísadami 5 až 10 % hmot. metanolu [francúzsky pat. 2 010 078 (1970)]. Prísady formaldehydu však predovšetkým sťažujú aplikáciu takýchto silážnych činidiel. Z tohto hľadiska prijateľnejšie, ale majú nižší konzervačný účinok 1,3-alkándioly a ich estery (NSR pat. 2 204 824), resp. 1,3-dioly so 4 až 15 uhlíkovými atómami v molekule (USA pat. 3 732 112).

Prednosti známych spôsobov využíva a technické nedostatky rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob výroby konzervačného prostriedku a/alebo silážneho činidla na báze zmesi aspoň dvoch alifatických monokarboxylových kyselín C_1 až C_5 a/alebo ich esterov s jednomocnými a/alebo dvojmocnými alkoholmi uskutočňuje tak, že nasýtený alebo olefinicky nenasýtený uhl'ovodík alebo zmes nasýtených a/alebo olefinicky nenasýtených uhl'ovodíkov C_1 až C_7 , sa parciálne oxiduje kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom, s výhodou vzduchom, pri celkovom tlaku 0,1 až 8 MPa, s výhodou 0,12 až 4,5 MPa, pri teplote 100 až 240 °C, s výhodou 140 až 190 °C, v plynnej a/alebo kvapalnej fáze, spravidla za prítomnosti rozpúšťadiel a/alebo inertných látok, s výhodou za katalytického účinku oxidačných katalyzátorov na báze prechodných kovov V. až VIII. skupiny periodického systému, pričom zo surového produktu oxidácie sa izolujú jednak neskonvertované východiskové suroviny a nasýtené a/alebo olefinicky nenasýtené uhl'ovodíky sa s výhodou recirkulujú a jednak ako konzervačný prostriedok a/alebo silážne činidlo sa oddelí celý zvyšok pro-

duktu oxidácie a/alebo zmes najmenej dvoch kyselín C_1 až C_5 a/alebo ich esterov.

Výhodou spôsobu výroby konzervačných prostriedkov a/alebo silážnych činidiel podľa tohto vynálezu je jednak pomerne široká surovinová báza petrochemických surovín, technologicke pomerne jednoduchá výroba, u ktorej značné nároky sú len na kvalitu konštrukčného materiálu, pomerne nízka energetická náročnosť procesu, lebo nie je potrebné izolovať individuálne kyseliny a prímеси, dobrá skladovateľnosť medziproduktov i finálneho prostriedku.

V neposlednom rade, výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je aj možnosť povedľa konzervantov vyrobiť ako vedľajší produkt aj iné cenné látky, ako oxirany, alkyloxirany, akroleín ap..

Podstatnými komponentmi konzervačného prostriedku a/alebo silážneho činidla sú alifatické monokarboxylové kyseliny C_1 až C_5 , zvlášť kyselina mravčia, kyselina octová a kyselina propiónová, ďalej ich estery, kyselina akrylová a prípadne prímеси, ako formaldehyd, acetaldehyd, akroleín, propionaldehyd, butanoly, alylalkohol, dioly.

Konzervačné činidlo a/alebo silážne činidlo vyrobené podľa tohto vynálezu možno aplikovať buď samostatné alebo spolu s inými známymi konzervačnými či silážnymi činidlami.

Oxidácia individuálnych uhl'ovodíkov alebo zmesí uhl'ovodíkov sa uskutočňuje v plynnej a/alebo v kvapalnej fáze kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom, najčastejšie vzduchom, jednak nekatalyticky, jednak za prítomnosti oxidačných katalyzátorov, ktorými sú kovy alebo zlúčeniny kovov V. až VIII. skupiny periodického systému. Môže ísť o homogénnu, heterogénnu alebo heterogenizovanú katalytickú oxidáciu, pričom v prípade heterogenizovanej alebo heterogénnej katalýzy vlastný katalyzátor je fixovaný alebo nanesený na nosiči. Môžu sa aplikovať v katalytickom lôžku, vo vznose alebo ako dispergované v oxidačnom prostredí. V prípade uskutočňovania oxidácie v kvapalnom prostredí, funkciu rozpúšťadla môžu plniť jednak východiskové suroviny, poloprodukty, produkty a vedľajšie produkty, jednak zámerne pridané rozpúšťadlá, ako sú aromatické uhl'ovodíky, alkoholy, estery, zvlášť estery kyseliny mravej a kyseliny octovej s alifatickými jednomocnými alkoholmi alebo diolmi. Vo funkcii rozpúšťadla je najvhodnejšie aplikovať vedľajšie produkty oxidácie, zvlášť vyššievrúce produkty, obvykle oddel'ované ako destilačné zvyšky. Využitie destilačných zvyškov sa zvlášť priaznivo prejaví v prípade uskutočňovania oxidácie v kvapalnej fáze, lebo navyše sa tak jednoducho môže recirkulovať oxidačný katalyzátor.

Spôsob výroby sa môže uskutočňovať diskontinuálne, polokontinuálne i kontinuálne. Ďalšie podrobnosti spôsobu, ako aj výhody sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Do reaktora z nehrdzavejúcej ocele o celkovom objeme 2000 cm^3 (vnútorný priemer reaktora 49 mm) a kvapalinovom objeme 1150 cm^3 sa kontinuálne dospodu privádza hydrogenovaná odbutadienizovaná zvyšková pyrolýzna C_4 frakcia (zloženie: 58,9 % hmot. n-butánu;

40,5 % hmot. izobutánu; 0,5 % hmot. 1-buténu; 0,02 % hmot. cis-2-buténu; 0,02 % hmot. trans-2-buténu a 0,07 % hmot. propánu) v množstve $0,5 \text{ kg.h}^{-1}$ a vzduch $240 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ a vrchom reaktora 1 kg.h^{-1} kyseliny octovej s obsahom 1 % hmot. etanolu a 0,4 % hmot. kobaltu vo forme octanu kobaltnatého, pričom teplota reaktora sa udržiava pri teplote $170 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Konverzia hydrogenovanej C_4 frakcie dosahuje 24 %, pričom selektivita na kyselinu octovú dosahuje 56,5 %, na kyselinu mravčiu 1 %, na metyletylketón 6 %, aceton 7,2 %, acetaldehyd 1,9 %, metylformiát 4,0 %, metylacetát 11,2 %, tero-butylalkohol 5,2 %, metanol 5,6 % a na zmes oxidu uhľnatého s oxidom uhličitým 1,3 %. Neskonvertované C_4 uhľovodíky sa recirkulujú a v ďalšom mieste čistej kyseliny octovej ako rozpúšťadlo sa používa frakcia o teplote varu 104 až $116 \text{ }^{\circ}\text{C}/101,3 \text{ kPa}$.

Príklad 2

Na zariadení špecifikovanom v príklade 1, ale s užitočným objemom $0,75 \text{ dm}^3$, sa oxiduje nekatalyticky v kvapalnej fáze za použitia propylénglykoldiacetátu a/alebo destilačného zvyšku ako rozpúšťadla propylén. Oxidácia sa uskutočňuje oxidáciou kyslíkom obohateným vzduchom na 40 % obj. kyslíka pri tlaku $4,02 \text{ MPa}$, teplote $183 \text{ }^{\circ}\text{C}$, nástreku propylénu $1,867 \text{ kg.dm}^{-3}_{\text{reakt}}.\text{h}^{-1}$ a rozpúšťadla $6,113 \text{ kg.dm}^{-3}.\text{h}^{-1}$. Prietok oxidačného plynu je $808 \text{ dm}^3.\text{dm}^{-3}_{\text{reakt}}.\text{h}^{-1}$. Pritom konverzia propylénu na jeden prechod dosahuje 13 %, selektivita na kyselinu octovú 11,3 %, kyselinu mravčiu 11,4 %, na propylénoxid 26,6 %, na propylénglykol a estery propylénglykolu 25,3 %, na nízkovrúce podiely 15,9 % a na zmes oxidu uhľnatého s oxidom uhličitým na 9,6 %. Pritom výrobnosť zariadenia dosahuje (v $\text{g.dm}^{-3}_{\text{reakt}}.\text{h}^{-1}$) 59,8 kyseliny octovej, 92,1 kyseliny mravčej, 90,8 propylénoxidu, 109,7 propylénglykolu a jeho esterov, 61,6 nízkovrúcich kvapalných produktov oxidácie a 58 zmesi oxidu uhľnatého s uhličitým. Produkty sa delia destiláciou a rektifikáciou pri normálnom a ďalej pri zníženom tlaku.

Príklad 3

Na zariadení špecifikovanom v príklade 1, ale s užitočným objemom $0,75 \text{ dm}^3$ sa oxiduje propylén vzduchom obohateným kyslíkom na 40 % obj. pri teplote $182 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, nástreku propylénu $1,20 \text{ kg.dm}^{-3}_{\text{reakt}}.\text{h}^{-1}$ a $4,2 \text{ kg.dm}^{-3}_{\text{reakt}}.\text{h}^{-1}$ propylénglykoldiacetátu s obsahom 0,00057 % hmot. mangánu vo forme naftenanu manganatého ako oxidačného katalyzátora. Prietok oxidačného plynu je $778 \text{ dm}^3.\text{dm}^{-3}_{\text{reakt}}.\text{h}^{-1}$, pričom konverzia propylénu na jeden prechod dosahuje 28,2 %. Selektivita na kyselinu octovú 12 %, na kyselinu mravčiu 2,4 %, na propylénglykol a jeho estery 52,9 %, na propylénoxid 14,5 %, na ďalšie nízkovrúce produkty oxidácie 10,9 % a na zmes oxidu uhľnatého s uhličitým 7,4 %.

Príklad 4

Do autoklávu o objeme $0,5 \text{ dm}^3$ z nehrdzavejúcej ocele sa dá 106 g frakcie prakticky primárneho benzínu o teplote varu 5 až 149°C , pozostávajúcej zo 65,8 % parafínov, 29,7 % nafténov a 4,5 % aromatov. Ďalej sa dá 1,6 g naftenanu kobaltnatého a 1 g stearanu nikelnatého. Potom sa obsah autoklávu za neustáleho miešania vyhrieva a dotlačí vzduchom na 4 MPa. Oxidácia sa uskutočňuje pri teplote 150 až 165°C . Z autoklávu sa časť plynnej fázy odpúšťa cez spätný chladič a pridáva sa ďalší vzduch, ktorého sa spotrebuje celkom 100 dm^3 . Vykondenzované kvapalné produkty sa vracajú späť do autoklávu. Po ukončení reakcie na 92 % sa získa 170 g oxidačných produktov, obsahujúcich 3,4 g kyseliny mravčej, 58 g kyseliny octovej a 10,6 g zmesi kyseliny propiónovej s kyselinou maslovou.

Príklad 5

Zo surového produktu oxidácie špecifikovaného v príklade 1 sa pri tlaku 101,3 kPa oddestiluje frakcia o teplote varu 104 až $111,5^\circ\text{C}$, ktorá má toto zloženie (v % hmot.): 85,1 kyselina octová, 1,0 kyselina mravčia, 0,17 acetaldehyd, 0,1 propylénglykol, 0,96 metylformiát, 0,25 akroleín, 3,6 metylacetát, 1,1 acetón, 0,6 etylacetát, 4,2 metyletylketón, 0,45 metanol, 0,37 etanol, 0,62 terc-butylalkohol. Číslo kyslosti je 718,9 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 863,5 mg KOH/g. Táto frakcia sa v ďalšom charakterizuje ako konzervačné či silážne činidlo 1.

Príklad 6

Z 80 hmot. častí surového oxidačného produktu charakterizovaného v príklade 1 a 20 hmot. častí surového oxidačného produktu, pripraveného podľa príkladu 2 sa vydestiluje frakcia o teplote varu 112 až $116,5^\circ\text{C}/101,3 \text{ kPa}$. Jej zloženie (v % hmot.) je takéto: 93 kyseliny octovej, 3 kyseliny mravčej, 0,1 propylénglykolu, 0,34 metylacetátu, 0,14 acetónu, 0,1 etylacetátu, 0,7 metyletylketónu, 0,2 metanolu, 0,1 etanolu a 0,28 terc-butylalkoholu. Číslo kyslosti je 819 mg KOH/g a číslo zmydelnenia 903,5 mg KOH/g. Táto frakcia sa v ďalšom charakterizuje ako konzervačné a silážne činidlo 2.

Príklad 7

Na konzerváciu sa použije prirodzený trávny porast z druhej kosby, hnojený dávkou $240,0 \text{ kg } \delta.\delta.ha^{-1}$. V poraste prevláda reznáčka laločnatá (*Dactylis glomerata*), kostrava lúčna (*Festuca pratensis*) a lipnica lúčna (*Poa pratensis*). Z vikovitých sa vyskytuje ďatelina plazivá (*Trifolium repens*). Na konzerváciu sa použijú konzervačné činidlá (konzervanty), resp. silážne činidlá 1 a 2, charakterizované v príkladoch 5 a 6. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 1. Výsledky v tab. 1 dokazujú, že použité látky majú pozitívny

vplyv na priebeh a výsledné kvalitatívne ukazovatele konzervačného procesu. Zatiaľ čo v kontrolnom variante (bez konzervantov) sú dorobené siláže nezdarilé, vyznačujúce sa clostridiálnym typom fermentačného procesu, sprevádzaným silnou proteolýzou (podstatne vyššie hodnoty amoniaku), ako aj vysokým obsahom kyseliny maslovej, pri overovaných konzervantoch, resp. silážnych činidlách, priebeh fermentačného procesu prebehne uspokojivo. To potvrdzujú optimálne hodnoty pH ako aj kyseliny mliečnej a žiadne alebo minimálne hodnoty kyseliny maslovej. U vzorky 2 pri dávke 0,2 % hmot. sa zrejme jedná o nízku koncentráciu použitého konzervantu, ktorá neeliminovala dostatočne činnosť baktérií maslového kvasenia, čo sa prejavilo v pomerne vysokom obsahu kyseliny maslovej v zakonzervovanej hmote. Zvýšený obsah kyseliny octovej oproti požadovaným optimálnym hodnotám bol zrejme spôsobený chemickým charakterom použitých konzervantov.

Tabuľka 1 - Zhodnotenie zakonzervovanej trávnej hmoty (n = 5)

Variant	pH	NH ₃ (% hmot.)	% kyselín			Farba	Vôňa	Štruktúra	Akostná trieda
			mliečna	octová	maslová				
kontrola (bez konzervantu)	4,27	0,151	1,03	1,26	0,21	hnedá	zápach.	narušená	IV
konzervant 1 0,2 % hm.	3,87	0,044	1,38	0,76	0,00	olivo-vozele-ná	aromat.	zachovalá	I
konzervant 1 0,4 % hm.	3,80	0,075	1,76	1,03	0,00	olivo-voze-lená	aromat.	zachovalá	I
konzervant 2 0,2 % hm.	3,98	0,072	1,68	1,01	0,14	tmavo zelená	kyslá	zachovalá	II
konzervant 2 0,4 % hm.	3,91	0,038	1,34	0,97	0,05	olivo-voze-lená	kyslá	zachovalá	I

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby konzervačného prostriedku a/alebo silážneho činidla na báze zmesi aspoň dvoch alifatických monokarboxylových kyselín C₁ až C₅ a/alebo ich esterov s jednomočnými a/alebo dvojmocnými alkoholmi, vyznačujúci sa tým, že nasýtený alebo olefinicky nenasýtený uhlíkovodík alebo zmes nasýtených a/alebo olefinicky nenasýtených uhlí-

vodíkov C_1 až C_7 , prípadne tiež s prímiesami nafténov a arómatov C_6 až C_7 , sa parciálne oxiduje kyslíkom alebo kyslík obsahujúcim plynom, s výhodou vzduchom, pri celkovom tlaku 0,1 až 8 MPa, s výhodou 0,12 až 4,5 MPa, pri teplote 100 až 240 °C, s výhodou 140 až 190 °C, v plynnej a/alebo kvapalnej fáze, spravidla za prítomnosti rozpúšťadiel a/alebo inertných látok, s výhodou za katalytického účinku oxidačných katalyzátorov na báze prechodných kovov V. až VIII. skupiny periodického systému, pričom zo surového produktu oxidácie sa izolujú jednak neskonvertované východiskové suroviny a nasýtené a/alebo olefinicky nenasýtené uhľovodíky sa s výhodou recirkulujú a jednak ako konzervačný prostriedok a/alebo silážne činidlo sa oddelí celý zvyšok produktu oxidácie a/alebo zmes najmenej dvoch kyselín C_1 až C_5 a/alebo ich esterov.