



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 259

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 69/60

(21) PV 1705-87.A
(22) Přihlášeno 13 03 87

(40) Zveřejněno 10 02 89
(45) Vydáno 1.10.1990

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

Způsob výroby fumaranu železnatého, fumaranu
amonného a síranu amonného

(57) Způsob výroby fumaranu železnatého, fumaranu amonného a síranu amonného, vycházející z hydratace malein-anhydridu, z přesmyku kyseliny maleinové za přítomnosti thiomocoviny, ze separace vyloučené kyseliny fumarové, a ze sycení suspenze, vzniklé novým rozmícháním kyseliny fumarové ve vodě, plyným čpavkem až do úplného vyčištění. Jeho podstatou je, že se vodný roztok fumaru amonného, získaný předcházejícími operacemi z malein-anhydridu, ochladí na 15 až 20 °C, vykrystalizovaný fumaran amonný se oddělí a vysuší. Matečný loup se přidá za teploty 95 až 100 °C ve stechiometrickém poměru k přípravnému roztoku síranu železnatého a při stejné teplotě se směs míchá po dobu 0,2 až 2 hodiny. Následně po ochlazení na 40 až 55 °C oddělí od roztoku síranu amonného sraženina fumaranu železnatého, promyje vodou a vysuší.

Vynález řeší způsob výroby fumaranu železnatého, fumaranu amonného a síranu amonného, vycházející z hydratace maleinanhydridu, z přesmyku kyseliny maleinové za přítomnosti thiomochoviny, ze separace vyloučené kyseliny fumarové, a ze sycení suspenze, vzniklé novým rozmícháním kyseliny fumarové ve vodě, plyným čpavkem až do úplného vyčištění.

Fumaran železnatý je jednou z přísad přidávaných do krmiv hospodářským zvířatům. Vyrábí se dosud přesmykem kyseliny maleinové na fumarovou, převedením této kyseliny na sůl alkalického kovu a vysrážením fumaranu železnatého roztokem vhodné železnaté soli. Přesmyk kyseliny maleinové je možno provést několika způsoby, a to varem jejího vodného roztoku s kyselinou chlorovodíkovou, acylchloridy nebo Lewisovými kyselinami obsahujícími halogenové ionty. Fumaran železnatý je v těchto výrobcích získán ve výtěžku mezi 75 až 79 % teorie. Průmyslová výroba fumaranu železnatého je komplikována vznikem značného množství odpadních vod s vysokým obsahem technicky neupotřebitelných solí anorganických i organických kyselin. Jejich zpracování značně prodražuje výrobu, navíc dochází ke ztrátám výchozích surovin i konečného produktu. Problematiku recyklace matečného louhu v přesmykovém stupni (kyselina maleinová na fumarovou) i odstraňování zbytkových železnatých iontů z roztoku síranu amonného čpavkem řeší způsob výroby fumaranu železnatého podle československého autorského osvědčení 243 823. Jeho nevýhodou je však skutečnost, že na daném zařízení se vyrobí pouze dva technicky využitelné produkty a rovněž odstranění železnatých iontů není úplné.

Uvedené nedostatky odstraňuje do značné míry způsob výroby fumaranu železnatého, fumaranu amonného a síranu amonného podle

vynálezu. Jeho podstatou je, že se vodný roztok fumaranu amonného, získaný předcházejícími operacemi z maleinanhydridu, ochladí na 15 až 20 °C, vykrytalizovaný fumaran amonný se oddělí a vysuší. Matečný louh se přidá za teploty 95 až 100 °C ve stechiometrickém poměru k připravenému roztoku síranu železnatého a při stejné teplotě se směs míchá po dobu 0,2 až 2 hodiny. Následně se po ochlazení na 40 až 55 °C oddělí od roztoku síranu amonného sraženina fumaranu železnatého, promyje vodou a vysuší. Matečný louh po vysrážení fumaranu železnatého je možné opakovně použít jako rozpouštědlo síranu železnatého. Výhodná je pětinásobná recyklace, neboť se tak získá nasycený roztok síranu amonného při 50 °C jako třetí výrobek, důležité ale je, aby při poslední recyklaci neklesla teplota v průběhu srážení a odlučování fumaranu železnatého pod 50 °C. K roztoku fumaranu amonného před smícháním s roztokem síranu železnatého je možné přidat 0,01 až 0,5 % hmotnostních redukčního aditiva, jehož použití je vhodné v potravinářském průmyslu, např. glukózy nebo kyseliny askorbové. Množství aditiva je vztaženo na sušinu reagujících komponent. Vhodné je rovněž použití vody odpadající při promývání fumaranu železnatého pro rozpouštění síranu železnatého. K odstranění zbytkového obsahu železnatých iontů v matečném louhu po odstranění sraženiny fumaranu železnatého je možno použít přísadku stechiometrického množství sulfidů a polysulfidů amonných v roztoku, jako je například čpavkový destilát z frakční destilace dehtu. Vzniklé sulfidy železa se oddělí od vodného roztoku síranu amonného.

Způsob výroby fumaranu železnatého podle vynálezu přináší zvýšení výtěžku za současného snížení výrobních nákladů i nákladů na pořízení a udržování výrobního zařízení, možnost vyrábět tři technicky významné produkty současně na jednom zařízení. Současně je komplexně vyřešena problematika odpadů, neboť ve srovnání s dosud používanými postupy vzniká podstatně menší množství odpadních vod s nižším obsahem anorganických solí. V první řadě recyklace matečného louhu ze druhého výrobního stupně umožňuje získat nasycený roztok síranu amonného při 50 °C a minimalizuje tak množství odpadních vod z celé výroby. Další výhodou této výroby je izolace krystalického fumaranu amonného,

který je pro následné použití výhodnější než vodné roztoky.

Praktické provedení způsobu výroby fumaranu železnatého a amonného a síranu amonného podle vynálezu je zřejmé z následujících příkladů.

Příklad 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem a topným hadem se napustilo 463,9 kg vody a přidalo se 98 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 2,9 kg thiomočoviny a směs se míchala, dokud se thiomočovina 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 16 kg vody. Promývací voda se spojila s matečným louhem. Do dalšího reaktoru opatřeného míchadlem, chladicím hadem, zpětným chladičem a přívodem čpavku se napustilo 233,8 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, naznačujícím ukončenou neutralizaci kyseliny fumarové na její amonnou sůl. Teplota během této reakce stoupla vlivem uvolňujícího se neutralizačního tepla na 98 °C. Za míchání byl roztok fumaranu amonného ochlazen na 15 °C a při této teplotě míchán ještě další 2 hodiny. Vykřystalovaný fumaran amonný byl odsát na nuči a vysušen při teplotě 50 až 60 °C. Jeho množství činilo 65,46 kg. Matečný louh obsahující 75,54 kg fumaranu amonného byl zahřát na 95 °C a byl přidán roztok 140 kg heptahydrátu síranu železnatého v 92,9 kg vody. Reakční směs byla při této teplotě míchána ještě 1 hodinu a potom ochlazená na 40 °C. Cihlově červená sraženina fumaranu železnatého byla odsáta na nuči a promyta 69 kg vody k odstranění stop síranu amonného a fumaranu amonného. Produkt - bezvodý fumaran železnatý se vysušil v sušárně při 105 až 120 °C. Jeho výtěžek činil 56,65 kg, tj. 85 % teorie, vztaženo na fumaran amonný zbylý v matečném louhu po oddělení krystalického fumaranu amonného.

Příklad 2

Fumaran železnatý se vyrobil postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že k rozpouštění 93 kg maleinanhydridu bylo použito veškerého matečného louhu z přesmyku z prvního reakčního stupně a k rozpouštění heptahydrátu síranu železnatého bylo použito matečného louhu po srážení fumaranu železnatého z příkladu 1, jenž obsahoval 13 % hmotnostních síranu amonného. Výtěžek fumaranu železnatého byl 56,65 kg, tj. 85 % teorie, vztaženo na fumaran amonný zbylý v matečném louhu po oddělení krystalického fumaranu amonného.

Příklad 3

Fumaran železnatý se vyrobil postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že k rozpouštění heptahydrátu síranu železnatého byl použit matečný loup po srážení fumaranu železnatého, který byl již použit čtyřikrát ke stejnému účelu. Teplota při odsávání fumaranu železnatého byla udržována na 55 °C, aby nedošlo k vykrytalizování síranu amonného. K matečnému louhu po oddělení fumaranu železnatého bylo přidáno 35 litrů roztoku sulfidu a polysulfidu amonného (čpavkový destilát z destilace dehtu), vysrážené sulfidy železa se oddělily a roztok síranu amonného se použil k dalším účelům.

Příklad 4

Fumaran železnatý se vyrobil způsobem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že k roztoku kyseliny maleinové se přidalo 0,05 % hmotnostních organického antioxidantu používaného v potravinářství (Kurasan) a že k rozpouštění heptahydrátu síranu železnatého byly použity veškeré promývací vody ze srážení fumaranu železnatého v pěti předchozích výrobních šaržích této látky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

265 259

1. Způsob výroby fumaranu železnatého, fumaranu amonného a síranu amonného, vycházející z hydratace maleinanhydridu, z přesmyku kyseliny maleinové za přítomnosti thiomčoviny, ze separace vyloučené kyseliny fumarové, a ze sycení suspenze, vzniklé novým rozmícháním kyseliny fumarové ve vodě, plynným čpavkem až do úplného vyčištění, vyznačující se tím, že se získaný roztok fumaranu amonného ochladí na 15 až 20 °C, vykrystalizovaný fumaran amonný se oddělí, vysuší a matečný louh se přidá za teploty 95 až 100 °C ve stechiometrickém poměru k připravenému roztoku síranu železnatého, při uvedené teplotě se směs míchá po dobu 0,2 až 2 hodiny, načež se po ochlazení na 40 až 55 °C oddělí sraženina fumaranu železnatého, promyje vodou a vysuší.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že se matečný louh po vysrážení fumaranu železnatého opakovaně použije jako rozpouštědlo síranu železnatého.

3. Způsob výroby podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se k roztoku fumaranu amonného před smícháním s roztokem síranu železnatého přidá 0,01 až 0,5 % hmotnostních redukčního aditiva, například glukosy nebo kyseliny askorbové, vztaženo na sušinu reagujících komponent.