



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

205 934

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 10 05 79

(21) PV 3194-79

(51) Int. Cl.³ A 23 K 1/16

(40) Zverejnené 29 08 80

(45) Vydané 01 10 83

(75)

Autor vynálezu MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY

KNOTEK STANISLAV ing. CSo., BANSKÁ BYSTRICA a

KOMORA LADISLAV ing. CSo.,

SLAŽANSKÝ JÁN, PRIEVIDZA

PÁTEK VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA

(54)

Spôsob výroby silážneho čínidla a/alebo krmiva

Vynález rieši spôsob výroby silážneho čínidla a/alebo krmiva na báze petrochemických surovín a prípadne tiež prírodných uhl'ovodanov, ktoré má spravidla synergický účinok a možno ho navyše využiť ako pojidlo pri výrobe granulovaných krmív, kombinovať so známymi krmivami a silážnymi čínidlami, na konzervovanie krmív a výživu polygastrických zvierat.

Výroba silážneho čínidla a/alebo krmiva sa uskutočňuje autokondenzáciou formaldehydu a/alebo kondenzáciou, resp. polykondenzáciou formaldehydu s organickými hydroxylzlučeninami tak, že sa na formaldehyd pôsobí zlučeninami vápnika a/alebo horčíka pri pH väčšom ako 7, spravidla vo vodnom roztoku, v suspenzii a/alebo emulzii, pričom vytvorený produkt autokondenzácie a/alebo kondenzácie sa s výhodou neutralizuje a v ďalšom sa buď z reakčného prostredia izoluje, prípadne zahusťuje, a/alebo ako celkový reakčný produkt je silážnym čínidlom a/alebo krmivom.

Vynález rieši výrobu silážneho čínidla a/alebo krmiva na báze petrochemických surovín a prípadne tiež prírodných uhl'ovodanov, ktoré má spravidla synergický účinok a možno ho navyše využiť ako pojidlo pri výrobe granulovaných krmív, kombinovať so známymi krmivami a silážnymi čínidlami, na konzervovanie krmív a výživu polygastrických zvierat.

Reakciou formaldehydu v alkalickom prostredí, najmä pôsobením zásad na báze alkalických zemín vzniká zmes hydroxyaldehydov a hydroxyketónov, označované ako formózové cukry [Mizuno Takoshi, Weiss A. H.: Adv. Carbohyd. Chem. Biochem. 29, 173 (1974)]. Okrem hydroxidu vápenatého je známy celý rad anorganických zásad, ako hydroxidy - bárnatý, strontnatý, horečnatý, olovnatý, ceričitý, draselný, sodný, lítový, tálny, ďalej uhličitan bárnatý, uhličitan vápenatý, uhličitan horečnatý, uhličitan strieborný, uhličitan zinočnatý, aj organické zásady (pyridín, morfolín a ich deriváty, aniónaktívne iónomenné ap.).

V produktoch sa našiel celý rad aldehydov, alkoholov a ketoalkoholov, ako glykolaldehydy, dihydroxyacetón, glycerinaldehydy, ketóny, pentózy, hexózy a heptózy. Vzniknuté látky sú v D- a L-formách a obsahujú celý rad jednak v prírode známych, ako aj len synteticky pripravených L-formiem cukrov [Mayer R., Renegé K., Drechsel H.: Z. Chem. 3, 134 (1963)]. Podľa množstva látok s rovnakým počtom uhlíkov sa stanovilo v produktoch okolo 10 % C_4 uhl'ovodanov, 30 % C_5 , 50 % C_6 a 5 % vyšších cukrov [Weiss A. H., La Pierra R. B., Shapira J.: J. Catal., 16, 322 (1970)]. Z uvedeného zloženia by sa mohlo zdať, že aplikácia týchto zlúčenín bude vhodná ako zdroj energetických komponentov krmív vo výžive. Pokusy na potkanoch však preukázali toxicitu formóz. Podľa pôvodných predstáv sa predpokladalo, že toxicitu spôsobuje voľný formaldehyd, ktorý ostáva ako zvyšok v produktoch kondenzácie, resp. autokondenzácie formaldehydu, prípadne, že sa jedná o viazaný formaldehyd, ktorý sa môže uvoľňovať v zažívacom trakte zvierat počas tráviaceho cyklu.

Neskorším výskumom sa zistilo [J. Catal. 16, 322 (1970)], že toxicitu látok spôsobujú syntetické L-formy cukrov, ktoré sa nevyskytujú v prirodzenej potrave zvierat.

Z týchto dôvodov sa hľadali možnosti využitia syntetických cukrov z formóz a boli navrhnuté [Weiss A. H., Shapira J.: Hydrocarbon Processing 49, 119 (1970)] spôsoby delenia D-hexóz zo zmesi formóz. Takým je spôsob kontinuálneho delenia cukrov kombináciou rôznych kolón technikou chromatografie.

Iní autori [Tidwell L., Licocq J., Chermiside H. B., Shapira J.: Proc. West Pharmacol. Soc., 13, 30 (1970)] navrhli použiť na delenie enzýmy, napr. hexokinázu, pomocou ktorých sa dajú oddeliť hexózy zo zmesi formóz. Známe je delenie ketóz od aldóz. Spôsob spočíva v oxidácii zmesi formóz, pričom sa aldózy oxidujú na aldonové kyseliny a tieto sa zachytávajú v ionexových vežiach, zatiaľ čo ketózy sa oxidačne nemenia a prechádzajú preto cez kolóny nezachtené.

Nevýhodou týchto postupov sú technicky náročné spôsoby izolácie a obmedzené využitie vedľajších komponentov.

205 934

Známe sú tiež spôsoby s využitím vodných roztokov formaldehydu spolu s organickými a anorganickými kyselinami ako konzervačné, resp. silážne činidlá [franc. pat. 2 010 078 (1970) a 2 161 099 (1973); NSR pat. 2 555 558 (1976); Zafren S. J., Makarova K. G.: Životnovodstvo 1976, 56]. Tieto však prakticky nemajú nutričnú hodnotu a navyše manipulácia s nimi ako pri silážovaní, tak aj pri kŕmení je dosť náročná i z hygienického hľadiska.

Nezanedbateľné sú ani korozívne účinky siláže. Veľmi zaujímavá je ako príprava, tak aj použitie močovinoformaldehýdových živíc, vo výžive hlavne polygastrických zvierat, pri výrobe granulovaných krmív ap. [žs. autorské osvedčenie 181 444]. Avšak, pre niektoré prípady aplikácie na nutričné účely, nie je zapotreby pridávať dusíkatý komponent, keď sa žiada pridávať len energetické zložky.

Výhody známych postupov a aplikácií využíva a nedostatky rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podstata spôsobu výroby silážneho činidla a/alebo krmiva pre polygastrické zvieratá autokondenzáciou formaldehydu a/alebo kondenzáciou, resp. polykondenzáciou formaldehydu s organickými hydroxylzúčeninami pri teplote -20 až 160°C , s výhodou pri teplote 0 až 80°C spočíva v tom, že sa na formaldehyd, s výhodou na vodný roztok formaldehydu pôsobia zlúčeninami vápnika a/alebo horčíka, s výhodou hydroxidom vápenatým a/alebo komplexom hydroxidu vápenatého s organickými hydroxylzúčeninami, pri pH väčšom ako 7, s výhodou pri pH 10 až 12, spravidla vo vodnom roztoku, v suspenzii a/alebo emulzii, s výhodou za spolupôsobenia organických zlúčenín obsahujúcich v molekule aspoň jednu hydroxyllovú a aspoň jednu karbonylovú, resp. formylovú skupinu, pričom vytvorený produkt autokondenzácie a/alebo kondenzácie sa s výhodou neutralizuje a v ďalšom sa buď z reakčného prostredia izoluje, prípadne zahusťuje, a/alebo ako celkový reakčný produkt je silážnym činidlom a/alebo krmivom, s výhodou spolu s inými krmivami.

Výhodou spôsobu výroby silážneho činidla a/alebo krmiva podľa tohto vynálezu je synergizmus účinkov, pričom jedna zlúčenina, resp. zmes zlúčenín je súčasne konzervačným prostriedkom, ďalej pojidlom, pri výrobe granulovaných krmív i krmivom pre polygastrické zvieratá s dobrou nutričnou hodnotou. Ďalej technická jednoduchosť výroby, surovínová dostupnosť i skutočnosť, že ako katalyzátory (napr. zlúčeniny vápnika), tak aj "kokatalyzátory", ako organické zlúčeniny obsahujúce v molekule aspoň jednu hydroxyllovú a aspoň jednu karbonylovú, resp. formylovú skupinu, nie je zapotreby zo surového produktu odstraňovať, lebo spravidla majú tiež nutričnú hodnotu. Výhodou je tiež dobrá voderozpustnosť a skladovateľnosť, možnosť ľahkej aditívácie ďalšími krmivami a doplnkami krmív.

Ako zlúčeniny vápnika a/alebo horčíka, ktoré sú hlavne katalyzátorom autokondenzácie, kondenzácie, resp. polykondenzácie formaldehydu prichádzajú do úvahy hlavne kysličník vápenatý, hydroxid vápenatý, kysličník horečnatý a hydroxid horečnatý, ďalej vápenaté a horečnaté soli s organickými kyselinami, komplexné zlúčeniny vápnika a horčíka.

Ako organické zlúčeniny, obsahujúce v molekule aspoň jednu hydroxylovú a aspoň jednu karboxylovú, resp. formylovú skupinu, prichádzajú do úvahy hlavne glycerolaldehyd, glykolaldehyd, aldoly, ketoalkoholy, glukóza, sacharóza, najmä cukrovarnícka melasa, repné rezky, škrob, múka a iné prírodné glycidy, vrátane parciálne hydrolyzovanej slamy a dreva. Zo syntetických zlúčenín hlavne vedľajšie produkty, tzv. sirupy z výroby pentaerytritolu a ďalších polyolov, produkty kondenzácie a autokondenzácie formaldehydu. Tieto zlúčeniny nielen že majú nutričnú hodnotu, ale sú tiež "kokatalyzátorom" kondenzačných a autokondenzačných reakcií formaldehydu a preto je ich vhodné používať pri výrobe podľa tohto vynálezu, resp. recirkulovať časť surového produktu. Pri kontinuítnej výrobe postačuje pridať uvedené "kokatalyzátory" len pri zabíjaní výroby.

Uvedené reakcie, resp. výrobu silážneho činidla a/alebo krmiva je možné uskutočňovať aj bez pôsobenia týchto organických zlúčenín, ale v tomto prípade sa čiastočne predĺži reakčná doba vinou inhibičnej doby tvorby kondenzátov z formaldehydu, ktorá je napr. pri teplote 50 °C okolo 60 min., zatiaľ čo za prítomnosti kokatalyzátorov, napr. produktov z predchádzajúcej kondenzácie formaldehydu, sa skráti na približne 5 min. Okrem toho, prítomnosť kokatalyzátorov kondenzácie zvýši selektivitu tvorby kondenzátov z formaldehydu zo 60 na 75 až 80 % v diskontinuálnom usporiadaní výroby. Výrobný proces je možné ľahko kontinualizovať za použitia jednoduchej prietočnej aparatury, ktorá umožňuje výrazne skrátiť potrebný reakčný čas na kondenzáciu formaldehydu a ľahko ovplyvňovať reakciu z hľadiska žiadaného zloženia konečného produktu. V tomto usporiadaní selektivita vzrastie na 90 až 95 %.

Do surového produktu je možné pridávať ďalšie komponenty s nutričnou hodnotou ako močovinu, fosforečnan močoviny, fosforečnan amónny, uhličitan amónny, hydroxid amónny, amoniak, melasu, repné cukrovarnícke rezky a pochoptiteľne klasioké jadrové a objemové krmivá, doplnky krmív, ako sú minerálne prísady a prípadné zlúčeniny deficitných bio-prvkov.

Ako silážne činidlo a/alebo krmivo je možno aplikovať priamo surový produkt kondenzácie, ale spravidla vhodnejšie je ho neutralizovať, napr. kyselinou fosforečnou, organickými kyselinami, ako kyselinou mravčou, kyselinou octovou, kyselinou propiónovou ap. Ďalej je vhodné surový produkt kondenzácie aspoň zahustiť, s výhodou za zníženého tlaku alebo prefukovaním plynov, pričom by teplota nemala presúpiť 80 °C. Napokon samotné produkty kondenzácie možno zo surových reakčných zmesí izolovať, prípadne vysušiť do sucha, napr. v rozprašovacích sušiarňach ap. Avšak pre väčšinu aplikácií dobre možno vystačiť s vodným, najmä zahusteným roztokom.

Ďalšie podrobnosti spôsobu výroby, ako aj aplikácie a výhody sú zrejmé z príkladov.

205 934

Príklad 1

Do sulfonačnej banky o objeme 6 dm^3 opatrenej spätným chladičom, teplomerom a de-
liacim lievikom sa dá 400 g vodného roztoku formaldehydu (formalínu) o koncentrácii
36 % hmot. a 40 g sacharózy. Obsah banky sa počas 1 h vyhreje na teplotu 50 až 55 °C
a počas 2 h sa pridáva vodný roztok formaldehydu v celkovom množstve 4 000 g a kysli-
č-
ník vápenatý v celkovom množstve 130 g. Po skončení dávkovania vodného roztoku sa ešte
počas ďalších 2 h pridá 25 g kysličníka vápenatého. Za túto dobu doreaguje taktiež
všetok formaldehyd. Roztok sa ďalej neutralizuje 50 g kyseliny trihydrofosforečnej
o koncentrácii 85 % hmot. Získa sa tak sirupovitý nažltlý vodný roztok prevažne auto-
kondenzátov, resp. polykondenzátov formaldehydu, ako aj kondenzátov formaldehydu so sa-
charózou. Z roztoku sa odstráni fosforečnan vápenatý a takto získané "sirupy" sa analy-
zujú. Získaný vodný roztok "sirupov" s obsahom 59,5 % hmot. vody má toto zloženie
(v $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ roztoku): voľný formaldehyd = 0,1; viazaný formaldehyd = 11,0; vápnik = 21,4;
vlastné "sirupy" = 383,4.

Príklad 2

Do sulfonačnej banky o objeme 6 dm^3 špecifikovanej v príklade 1 sa dá 400 g vodného
roztoku formaldehydu (formalín) o koncentrácii 36 % hmot. a 40 g vodného roztoku "sir-
pov" pripravených podľa príkladu 1 a 27 g kysličníka vápenatého.

Pomocou vodného kúpeľa sa obsah banky vyhreje na 65 °C a postupne sa počas 2 h pri-
vádza formalín v množstve 4 000 g a kysličník vápenatý v množstve 156 g tak, aby roztok
bol zakalený málorozpustným hydroxidom vápenatým. Potom počas 1 h sa vodný roztok pro-
duktu autokondenzácie, kondenzácie a polykondenzácie hlavne formaldehydu udržiava pri
teplote 55 °C. Nato sa nezreagovaný hydroxid vápenatý vyzrážal kysličníkom uhličitým.
Vypaďnutý uhličitán vápenatý sa odfiltruje a filtrát, vodný roztok "sirupov" s obsahom
61,2 % hmot. vody má ďalej toto zloženie (v $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ roztoku): voľný formaldehyd = 0,0;
viazaný formaldehyd = 11,0; vápnik = 14,2 a vlastné "sirupy" = 381,6.

Príklad 3

Do prietokového trubkového reaktora sa dávkuje násadová zmes obsahujúca 68,7 % hmot.
formalínu o koncentrácii 36 % hmot. formaldehydu, 22,9 % hmot. suspenzie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo vode
o koncentrácii 15,0 % hmot. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 8,4 % recyklovaného produktu. Pri reakčnej teplo-
te 75 °C je kontaktný čas 6,5 min. Z reaktora vyteká produkt, ktorý po schladnutí
obsahuje 26,5 % hmot. cukornatých látok, 3,7 % hmot. mravčanu vápenatého a 0,15 % hmot.
vodného formaldehydu. Takto získaný produkt sa už môže použiť k nutričným aplikáciám.
Je však lepšie, keď sa produkt po neutralizácii vhodnou kyselinou zahustí na sušinu
50 až 60 % hmot. pri teplote do 80 °C a za zníženého tlaku.

Príklad 4

"Sirupy" - produkty autokondenzácie a kondenzácie formaldehydu pripravené podľa príkladu 2, kde sú tiež špecifikované, sa použili ako silážne, resp. konzervačné činidlo na silážovanie prirodzeného trávneho porastu z prvej kosby, hnojeného týmito dávkami minerálnych hnojív: 50 kg N.ha⁻¹, 35,2 kg P.ha⁻¹ a 66,4 kg K.ha⁻¹. Hnojenie minerálnymi hnojivami sa realizovalo v jarnom období. Porasty sa zberali v období metania prevládajúcich druhov tráv (*Dactylis glomerata*, *Festuca pratensis*).

Jemne porezaný trávny porast (0,5 až 1 cm) sa silážoval, resp. konzervoval v typových silách (n = 5) a to tak, že u kontrolného variantu sa nepoužilo žiadne konzervačné činidlo. V ďalších sa použilo 1 % hmot. a 2 % hmot. "sirupov" špecifikovaných v príklade 2. Dosiahnuté výsledky silážovanej, resp. zakonzervovanej trávnej hmoty sú v tabuľke 1. Výsledky v tabuľke 1 dokazujú priaznivý vplyv "sirupov" na priebeh fermentačného procesu u trávnej hmoty. Použité silážne činidlá v plnej miere zabezpečili požadované okyslenie zakonzervovanej hmoty, čo pri uvedenej sušine je možno považovať za optimálne hodnoty. Vďaka glycidickej zložke silážneho činidla toto okyslenie zrejme prebehlo v krátkom čase, o čom svedčia vysoké hodnoty obsahu kyseliny mliečnej a pomerne nízke zastúpenie kyseliny octovej. Vo variantoch so "sirupmi" ako silážnym, resp. konzervačným činidlom sa zaznamenali nízke hodnoty amoniaku, čo dokumentuje, že v priebehu fermentačného procesu došlo len k obmedzenému celkovému rozkladu bielkovín. Proteolýza prebehla len do fázy rozkladu na aminokyseliny, čo z hľadiska výživy prežúvavcov možno hodnotiť kladne.

Tabuľka 1

Obsah konzervačného činidla (% hmot.)	sušina (%)	pH	NH ₃ (%)	Organické kyseliny (%)			Kyslosť vodného výluhu mg KOH/100 g siláže	Voľné aminokyseliny (%)	Počet bodov	Akostná trieda siláže
				kyselina mliečna	kyselina octová	kyselina maslová				
0,0 (kontrola)	25,31	4,32	0,125	0,83	0,75	0,09	1067,92	0,0903	42,4	II.
1	25,78	3,97	0,075	1,49	0,53	0,00	1131,51	0,1217	81,8	I.
2	24,95	4,11	0,083	1,13	0,58	0,00	1026,77	0,1103	72,6	I.

205 934

Príklad 5

Zloženie kŕmnej dávky granulovanej za použitia "sirupov", pripravených podľa príkladu 1 s obsahom sušiny 43,5 % hmot. je takéto:

pšeničná slama	30,0 % hmot.
lucernová múčka	20,0 % hmot.
sušené cukrovarnícke rezky	15,0 % hmot.
pšeničný šrot	30,0 % hmot.
MKP - 3	2,0 % hmot.
"sirupy" (ako sušina)	3,0 % hmot.

Denná dávka je 8 kg pre výkrmový dobytok o živej hmotnosti približne 300 kg. Prírastky výkrmného dobytka sú podobné ako pri použití 3 % hmot. (počítané ako sušina) cukrovarníckej melasy namiesto "sirupov" ako pojiva a energetickej zložky na prípravu granulovaných kŕmnych dávok.

Príklad 6

Postupuje sa podobne ako v príklade 2, len s tým rozdielom, že miesto 40 g vodného roztoku "sirupov" pripravených podľa príkladu 1 sa použije 45 g vedľajších produktov z výroby pentaerytritolu o hustote pri 20 °C 1 176 kg.m⁻³ s obsahom 32,62 % hmot. tzv. sirupov; 5,91 % hmot. mravčanu vápenatého, 0,003 % hmot. voľného formaldehydu a 56,52 % hmot. vody. Po neutralizácii roztoku kyselinou fosforečnou sa suspenzia fosforečnanu vápenatého z roztoku neoddeľovala.

Rýchlosť autokondenzácie formaldehydu je takisto vysoká ako v príklade 2. Získa sa vodný roztok "sirupov" s obsahom sušiny 40,8 % hmot. Pri aplikačných skúškach sa dosahujú podobné výsledky ako v príklade 3 a 4. Nutričná hodnota "sirupov" sa môže zvýšiť prídavkami močoviny, fosforečnanu močoviny a fosforečnanu amónneho.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby silážneho činidla a/alebo krmiva pre polygastrické zvieratá autokondenzáciou formaldehydu a/alebo kondenzáciou, resp. polykondenzáciou formaldehydu s organickými hydroxyzlúčeninami pri teplote -20 až 160 °C, s výhodou pri teplote 0 až 80 °C, vyznačujúci sa tým, že sa na formaldehyd, s výhodou na vodný roztok formaldehydu pôsobia zlúčeninami vápnika a/alebo horčíka, s výhodou hydroxidom vápenatým a/alebo komplexom hydroxidu vápenatého s organickými hydroxyzlúčeninami, pri pH väčšom ako 7, s výhodou pri pH 10 až 12, spravidla vo vodnom roztoku, v suspenzii a/alebo emulzii, s výhodou za spolupôsobenia organických zlúčenín obsahujúcich v molekule aspoň jednu hydroxylovú a aspoň jednu karbonylovú, resp. formylovú skupinu, pričom vytvorený pro-

dukt autokondenzácie a/alebo kondenzácie sa s výhodou neutralizuje a v ďalšom sa buď z reakčného prostredia izoluje, prípadne zahusťuje, a/alebo ako celkový reakčný produkt je silážnym činidlom a/alebo krmivom, s výhodou spolu s inými krmivami.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako spolupôsobiace organické zlúčeniny, obsahujúce v molekule aspoň jednu hydroxylovú a aspoň jednu karbonylovú, resp. formylovú skupinu sú glycerolaldehyd, glykolaldehyd, produkty autokondenzácie formaldehydu, produkty kondenzácie formaldehydu s acetaldehydom a prírodné uhľovodany.

3. Spôsob výroby krmiva podľa bodu 1 a/alebo 2, vyznačujúci sa tým, že na udržanie pH nad 7, s výhodou na pH 10 až 12, sa do reakčného prostredia pridáva látka alebo zmes látok regulujúcich pH prostredia, s výhodou močovina.