

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 037

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C01G 3/00 (2006.01)
C22B 3/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2015-302**
(22) Přihlášeno: **30.04.2015**
(40) Zveřejněno: **07.07.2016**
(Věstník č. 27/2016)
(47) Uděleno: **25.05.2016**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **07.07.2016**
(Věstník č. 27/2016)

(56) Relevantní dokumenty:

US 3878071 A; CA 1153896 A; JP 06149039 A; CN 102091526 A.

(73) Majitel patentu:

Mendelova univerzita v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:

Ing. Pavel Híc, Ph.D., Devičany, SK

Ing. Miroslav Horák, Brno, CZ

doc. Ing. Josef Balík, Ph.D., Lednice, CZ

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby dihydrátu siřičitanu
měďnato-měďného**

(57) Anotace:

Způsob výroby dihydrátu siřičitanu měďnato-měďného, kde se při standardní teplotě a tlaku, za nepřístupu kyslíku a stálého míchání podrobí zásaditý uhličitan měďnatý $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ reakci s oxidem siřičitým za vzniku dihydrátu siřičitanu měďnato-měďného, přičemž rovnice reakce je následující: $3\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + 6\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}_2(\text{SO}_3) \cdot \text{Cu}(\text{SO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

CZ 306037 B6

Způsob výroby dihydrátu siřičitanu měďnato-měďného

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby dihydrátu siřičitanu měďnato-měďného $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

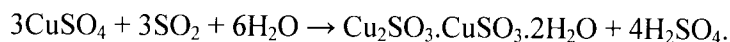
Dosavadní stav techniky

10

Vícevalenční siřičitan mědi je známý již z 19. století, kdy jej jako první vytvořil Chevreul, po kterém sůl dostala i název Chevreulova sůl. Jedná se o chemickou sloučeninu se vzorcem $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Její strukturu se podařilo popsat až v roce 1965 (KIERKEGAARD and NYBERG, 1965). Jedná se o molekulu, ve které je přítomen kation mědi v jednomocné i dvojmocné formě. Výzkumu vlastností této látky a látkám podobným se stále věnuje pozornost z důvodů perspektivy využití v průmyslu, protože její chování není jen součtem vlastností dvojmocné a jednomocné mědi (SILVA *et al.*, 2001). Výzkum se věnuje i možnostem výroby těchto sloučenin nebo vzniku při chemických čištění odpadních vod (SILVA *et al.*, 1998; ZHENG *et al.*, 2009). Její výroba je v současnosti založena na probublávání roztoku síranu měďnatého plyným oxidem siřičitým, přičemž dochází k částečné redukci mědi a zároveň oxidaci siřičitanu na síran, podle rovnice:

15

20



25

Rovnovážná koncentrace této reakce je silně posunuta doleva, protože velké množství vzniklé kyseliny sírové má tendenci vytěšňovat siřičitan. Zároveň reakce probíhá za zvýšené teploty (78 °C) a po ukončení zdlouhavé aplikace SO_2 se vzniklý produkt neutralizuje na vyšší pH, případně se probublává dusíkem nebo odplyňuje pomocí ultrazvuku.

30

Literatura:

35

SILVA, L. A. ANDRADE, J. B. DE. MOYSÉS ARAÚJO, C. NAKAMURA, O. FERREIRA DA SILVA, A. MASSUNAGA, M. S. O. VARGAS, H. 2001. Characterization of the double sulfites $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu, Fe, Mn or Cd) by photothermal techniques. The Owner Societies.

40

KIERKEGAARD, P.; NYBERG, B.; *Acta Chem. Scand.* 1965, 19, 2189.

SILVA, L. A. CORREIA, S. J. MARTINS, C. R. ANDRADE, J. B. 1998. Sulfitos duplos ceontendo cobre (I) e um metal de transicao M(II) tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Cd(II)]: Preparacao e seletividade na incorporacao deM(II) *Quim Nova*, 21(2), 151.

45

ZHENG Ya-jie, WANG Yong, XIAO Fa-xin, LUO Yuan. 2009. Recovery of copper sulfate after treating As-containing wastewater by precipitation method. *J. Cent. South Univ. Technol.* 16: 0242–0246.

50

SILVA, L. A.; CORREIA, S. J.; MARTINS, C. R.; ANDRADE, J. B. Sulfitos duplos ceontendo cobre (I) e um metal de transicao M(II) tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) e Cd(II)]: Preparacao e seletividade na incorporacao deM(II) *Quim Nova*, 1998, 21(2), 151.

Podstata vynálezu

5 Uvedené nedostatky stavu techniky odstraňuje způsob výroby dihydrátu siřičitanu měďnato-
 měďného ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) podle vynálezu, při kterém se zásaditý uhličitan měďnatý,
 s výhodou ve formě vodné suspenze, uvede do reakce s oxidem siřičitým za vzniku
 $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Oxid siřičitý může být do reakce uváděn v plynné formě (SO_2) nebo ve
 formě vodného roztoku kyseliny siřičité (H_2SO_3).

10 Probíhá následující reakce:



15 Podle reakce vzniká jeden mol kyseliny sírové na jeden mol produktu Chevreulovy soli, což je
 efektivnější způsob oproti doposud používaným reakcím. Zároveň SO_2 při reakci nevytěsňuje
 silný síranový anion, ale jen slabší uhličitanový, který se zároveň uvolňuje z reakční směsi jako
 plynný oxid uhličitý. Tím dál posouvá rovnovážnou konstantu směrem k produktu a urychluje re-
 akci. Vzniklá kyselina sírová ihned reaguje se zásaditým uhličitanem měďnatým za vzniku modré
 20 skalice. Ta je však rozpustná a při filtrování se oddělí od produktu. Není nutné provádět reakci za
 zvýšené teploty. V produktu zůstává malé množství zásaditého uhličitanu měďnatého.

Po aplikaci oxidu siřičitého je důležité omezit přístup vzduchu, protože měď katalyticky oxiduje
 siřičitan na síran. S výhodou se tedy reakce provádí v inertní atmosféře např. dusíku či argonu.

25

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

30

Oxid siřičitý je probublávaný přes suspenzi, která obsahuje 5 g zásaditého uhličitanu měďnatého
 a 95 g vody. Suspenze je uvnitř 500 ml Erlenmeyerovy baňky a je zamezeno přístupu vzduchu.
 Během 15 minutové aplikace se suspenzí za stálého míchání probublá 10,3 g SO_2 . Protože SO_2 je
 ve dvojnásobném přebytku ke stechiometrickému množství zásaditého uhličitanu měďnatého, je
 35 vhodné nezreagovaný plyn zpětně zachytávat. Vzniklý $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je následně oddělen
 filtrací. Promyje se deionizovanou vodou, metanolem a suší na vzduchu.

Při dosavadních způsobech výroby (SILVA, L. A. et al. 1998) je výtěžnost reakce okolo 15 %.
 Získaný produkt dosahoval čistotu 98 %. Při našem způsobu výroby vícevalenčního siřičitanu
 40 mědi je výtěžnost nad 65 %. Získaný produkt má však nižší čistotu (85 %). Výtěžnost značně zá-
 leží na podmínkách reakce, proto se může značně lišit.

Příklad 2

45

K 900 g vody se přidá 100 g zásaditého uhličitanu měďnatého. Suspenze je uvnitř 2500ml Erlen-
 meyerovy baňky s možností míchání a je zamezeno přístupu vzduchu. Vzduch, který je nad hla-
 dinou suspenze je vytěsněný pomocí plynného dusíku, který suspenzi probublává 3 minuty. Ná-
 sledně proběhne 25 minutová aplikace plynného SO_2 v množství 150 g za stálého míchání. Proto-
 že SO_2 je v přebytku ke stechiometrickému množství zásaditého uhličitanu měďnatého, je vhodné
 50 nezreagovaný plyn zpětně zachytávat. Vzniklý $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je následně oddělen filtrací.
 Promyje se deionizovanou vodou, metanolem a suší na vzduchu. Při dosavadních způsobech vý-
 roby (SILVA, L. A. et al. 1998) je výtěžnost reakce okolo 15 %. Získaný produkt dosahoval čis-
 totu 98 %. Při našem způsobu výroby vícevalenčního siřičitanu mědi je výtěžnost nad 65 %.

Získaný produkt má však nižší čistotu (85 %). Výtěžnost značně závisí na podmínkách reakce, proto se může značně lišit.

5 Příklad 3

K 200 g vody se přidá 10 g zásaditého uhličitanu měďnatého. Suspenze je uvnitř 1000 ml Erlenmeyerovy baňky s možností míchání a je zamezeno přístupu vzduchu. Do baňky je přivedeno 140 g 5% roztoku kyseliny siřičité v průběhu 5 minut za stálého míchání. Vzniklý $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je oddělen filtrací. Následně se promyje deionizovanou vodou, metanolem a suší na vzduchu.

Při dosavadních způsobech výroby (SILVA, L. A. et al. 1998) je výtěžnost reakce okolo 15 %. Získaný produkt dosahoval čistotu 98 %. Při našem způsobu výroby vícevalenčního siřičitanu mědi je výtěžnost nad 65 %. Získaný produkt má však nižší čistotu (85 %). Výtěžnost značně závisí na podmínkách reakce, proto se může značně lišit.

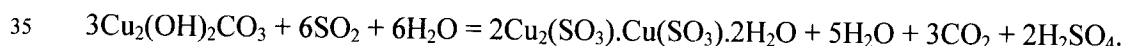
20 Průmyslová využitelnost

Uvedený způsob výroby zjednodušuje a zrychluje proces výroby $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bez potřeby ohřevu. Zároveň zvyšuje výtěžnost produktu.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

30 **1.** Způsob výroby dihydrátu siřičitanu měďnato-měďného, **v y z n a ě n ý t í m**, že při standardní teplotě a tlaku, za nepřístupu kyslíku a stálého míchání, se zásaditý uhličitan měďnatý $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ podrobí reakci s oxidem siřičitým za vzniku dihydrátu siřičitanu měďnato-měďného, přičemž rovnice reakce je následující:



2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě n ý t í m**, že se oxid siřičitý uvádí do reakce v plynné formě nebo ve formě vodného roztoku kyseliny siřičité.

40

45

Konec dokumentu
