

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49615

Patent dodatko-
wy do patentu: _____

KI. 12i, 7/08

Zgłoszono: 11. VI. 1962 (P 99 033)

MKP C 01 b

Pierwszeństwo: _____

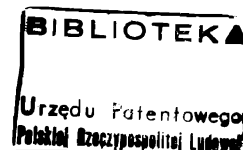
UKD

Opublikowano: 12. VII. 1965

Współtwórcy wynalazku: inż. Tadeusz Białas, mgr Wiesława Górską,
mgr inż. Jan Milianowicz, mgr Stanisław Że-
bracki

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. Feliksa Dzierżyńskiego, Tar-
nów (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu solnego spektralnie czystego



1

W nowoczesnej technice kwas solny o czystości spektralnej znajduje szerokie zastosowanie, na przykład przy otrzymywaniu półprzewodników, w technice jądrowej, w przemyśle elektrotechnicznym, przy otrzymywaniu związków chemicznych o wysokiej czystości, w analizie spektrochemicznej i wielu innych dziedzinach.

Dotychczas znane są przemysłowe metody otrzymywania kwasu solnego odczynnikowego o stopniach czystości: czysty, czysty do analiz i chemicznie czysty. Metody te polegają na uzyskiwaniu technicznych roztworów kwasu solnego przez absorpcję gazowego chlorowodoru w wodzie i destylację tych roztworów w aparaturze szklanej.

Znane są również laboratoryjne sposoby otrzymywania kwasu solnego według Hönigschmidta, gdzie kwas laboratoryjny rozcieńcza się wodą do 20% HCl, gotuje się z niewielką ilością nadmanganianu potasu dla usunięcia bromu i jodu, a następnie destyluje przez chłodnicę kwarcową.

Bardziej stężony kwas solny uzyskuje się metodą laboratoryjną przez wysycanie wody gazowym chlorowodorem w aparaturze według Seidla. W urządzeniu tym stosuje się wypełnienie w postaci krzemionki lub perełek szklanych i 20% kwasem solnym działa się na stężony kwas siarkowy, a utworzony w ten sposób gazowy chlorowódor przepuszcza się przez płuczkę ze stężonym kwasem siarkowym i wykrapla go w wymrażal-

2

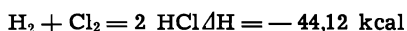
niku przy użyciu ciekłego powietrza. Po odtopieniu wymrażalnika prowadzi się frakcjonowaną destylację roztworu chlorowodoru w wodzie z wykorzystaniem frakcji środkowej. Kwas solny otrzymywany wyżej wymienioną metodą przemysłową wykazuje stopień czystości: czysty, czysty do analiz i chemicznie czysty, w których rząd czystości wynosi 1.10⁻⁴% wagowych. Natomiast kwas solny otrzymany opisaną metodą laboratoryjną wykazuje rząd czystości 1.10⁻⁵% wagowych. W metodzie laboratoryjnej używanie stężonego kwasu siarkowego do syntezy chlorowodoru ma tę niedogodność, że kwas siarkowy pozostawia w produkcie zanieczyszczenia szczególnie metale ciężkie oraz związki siarki, co daje niski rząd czystości kwasu solnego. Również wprowadzenie nadmanganianu potasu wykazuje niedogodność, gdyż wprowadza usuwa brom i jod, ale wprowadza zanieczyszczenia manganu i potasu. Ponadto stosowanie krzemionki lub perełek szklanych powoduje przejście zanieczyszczeń sodu, wapnia, krzemionki, potasu i innych do kwasu solnego.

Obecny wzrost wymagań odnośnie czystości kwasu solnego stosowanego w nowej technice, przesunął się znacznie poza granice 1.10⁻⁴ do 1.10⁻⁵% wagowych, a wymagania, stawiane dla kwasu solnego spektralnie czystego, żądają, aby śladowe zanieczyszczenia wynosiły 1.10⁻⁷ do 1.10⁻⁸% wagowych.

Zanieczyszczenia śladowe rzędu 1.10^{-7} do $1.10^{-8}\%$ wagowych, zawarte w kwasie solnym spektralnie czystym oznacza się specjalnymi metodami, jak na przykład metodą spektrograficzną lub aktywacyjną z zachowaniem ochrony przed zanieczyszczeniami przypadkowymi.

Kwas solny spektralnie czysty o stężeniu 20,5% do 38%, w którym zawartość poszczególnych śladowych zanieczyszczeń Al, B, Mn, K, Fe, Cu, As, Ni i Pb wynosi 1.10^{-7} do $1.10^{-8}\%$ wagowych, otrzymuje się sposobem według wynalazku, w którym jako surowce wyjściowe stosuje się gazowy chlor i wodór z elektrolizy wodnych roztworów chlorków sodowego lub potasowego metodą przeponową. Gazowy chlor i wodór z elektrolizy rtęciowej nie nadają się do tego celu, gdyż niosą zawsze zanieczyszczenia rtęci, sodu lub potasu z rozkładu amalgamatu.

Syntezę gazowego chlorowodoru prowadzi się według reakcji



w palniku karbowym lub kwarcowym, przy czym ustala się objętościowy stosunek wodoru do chloru $\text{H}_2 : \text{Cl}_2 = 1,5$. Taki nadmiar wodoru potrzebny jest po to, aby w chlorowodrze nie otrzymywać wolnego chloru.

Otrzymywany gazowy chlorowódor oczyszcza się kolejno w filtrze porolitymowym i filtrze z polichlorku winylu wypełnionym watą szklaną, w celu uwolnienia go od zanieczyszczeń, jak krzemionka, związki żelaza i inne.

Oczyszczony chlorowódor absorbuje się w wodzie dejonizowanej, uzyskując kwas solny odczynnikowy o stężeniu około 38%. W kwasie tym zawartość zanieczyszczeń wynosi:

pozostałość nielotna	5.10—40% wagowych
siarczany	2.10—40% „
wolny chlor	5.10—40% „
metale ciężkie	2.10—40% „
żelazo	1.10—40% „
arsen	1.10—50% „

Odczynnikowy kwas solny rozcieńcza się wodą dejonizowaną wysokiej czystości do stężenia około 25% HCl najkorzystniej 21,5% HCl i poddaje destylacji frakcjonowanej z zastosowaniem refluksu pod zmniejszonym ciśnieniem 100 do 650 mm Hg, najkorzystniej 500 mm Hg w aparaturze z poli-

tetrafluoroetyleny i odbiera frakcję II w ilości około 75% jako kwas solny 20,5%-owy o czystości spektralnej zawierający śladowe zanieczyszczenia w granicach 1.10^{-7} do $1.10^{-8}\%$ wagowych. Frakcje pozostałe, I przedgon i III pogon, odrzuca się jako kwas solny odczynnikowy.

W przypadku produkcji kwasu solnego spektralnie czystego o stężeniu 38%, produkt z destylacji frakcjonowanej o stężeniu 20,5% HCl wysyca się pod ciśnieniem zmniejszonym do około 150 mm Hg, gazowym chlorowodorem, otrzymywanym przez termiczny przeponowy rozkład 38%-owego HCl odczynnikowego w aparaturze z politetrafluoroetyleny w temperaturze około 30°C. Uzyskany kwas solny spektralnie czysty 38%-owy zawiera śladowe zanieczyszczenia w granicach 1.10^{-7} do $1.10^{-8}\%$ wagowych.

Kwas solny spektralnie czysty przechowuje się w naczyniach z politetrafluoroetyleny. Przy braku takich naczyń — można stosować zastępczo naczynia wykonane z białego wysokociśnieniowego polietylenu.

Naczynia, tak politetrafluoroetylenowe, jak i polietylenowe muszą być uprzednio wytrawione.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania kwasu solnego spektralnie czystego, **znamienny tym**, że jako surowce wyjściowe stosuje się gazowy chlor i wodór z elektrolizy wodnych roztworów chlorku sodowego lub potasowego metodą przeponową, łączy się wodór w nadmiarze z chlorem na chlorowódor w palniku karbowym lub kwarcowym, oczyszcza się go w filtrze porolitymowym i filtrze z polichlorku winylu z watą szklaną, następnie oczyszczany chlorowódor absorbuje się w wodzie dejonizowanej na kwas solny odczynnikowy, kwas ten rozcieńcza się wodą dejonizowaną wysokiej czystości i prowadzi destylację frakcjonowaną pod zmniejszonym ciśnieniem od 100—600 mm Hg w aparaturze z politetrafluoroetyleny, odbierając tylko frakcję II, przy czym wysokoprocenowy kwas solny spektralnie czysty uzyskuje się przez wysycanie spektralnie czystego HCl 20,5%-owego pod zmniejszonym do 150 mm Hg ciśnieniem gazowym chlorowodorem, uzyskanym przez termiczny przeponowy rozkład 38%-owego HCl odczynnikowego w aparaturze z politetrafluoroetyleny w temperaturze 30°C.