

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 novembre 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/090620 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C25B**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/01546

(22) Date de dépôt international : 6 mai 2002 (06.05.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/06070 7 mai 2001 (07.05.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SO-
CIÉTÉ POUR LA CONVERSION DE L'URANIUM
EN MÉTAL ET HEXAFLUORURE (COMURHEX)**
[FR/FR]; Zone Industrielle du Tricastin, F-26701 PIER-
RELATTE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **SAAB,
Waddah** [BE/BE]; 15 place Charles Graux, B-1050

BRUXELLES (BE). **COMBEL, Michel** [FR/FR]; 281
rue du Nivernais, F-84100 ORANGE (FR). **MARTINEZ,
Eric** [FR/FR]; 15 avenue de la Gare, F-84150 JON-
QUIERES (FR). **NICOLAS, François** [FR/FR]; 795
Boulevard Daladier, F-84100 ORANGE (FR).

(74) Mandataire : **AUDIER, Philippe**; c/o BREVATOME, 3,
rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : CA, CN, KR, RU, US, ZA.

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING NITROGEN TRIFLUORIDE NF₃ BY ELECTROLYSIS AND INSTALLATION THEREFOR

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DE TRIFLUORURE D'AZOTE NF₃ PAR ELECTROLYSE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE.

(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing nitrogen trifluoride by electrolysis comprising NH₄F and hydrofluoric acid HF (NH₄F, xHF) with at least a carbon anode of such quality as to prevent passivation and disintegration thereof or a nickel anode, wherein, when the anode is made of carbon: the electrolytic solution NH₄F, xHF is such that x ranges between 0.95 and 1.45, that is 34 to 44 % of free HF mass; the temperature of the solution ranging between 115 and 140 °C ; the current density being 5 to 15 A/dm²; the electrolysis voltage being 5.8 to 9.0 volts ; and when the anode is made of nickel: the electrolytic solution NH₄F, xHF is such that x ranges between 1.4 and 1.6, that is 43 to 46 % of free HF mass; the temperature of the solution between 105 and 125 °C; the current density is between 6 and 12 A/dm²; the electrolysis voltage between 5.5 and 8.5 volts.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de trifluorure d'azote par électrolyse d'un bain électrolytique comprenant du NH₄F et de l'acide fluorhydrique HF, (NH₄F, xHF), avec au moins une anode en carbone d'une qualité telle qu'elle évite sa passivation et son délitage ou une anode en nickel dans lequel, lorsque l'anode est en carbone :- le bain électrolytique NH₄F, xHF est tel que x est compris entre 0,95 et 1,45, soit de 34 à 44 % en masse de HF libre :- la température du bain est de 115 à 140°C :- la densité de courant est de 6 à 15 A/dm² :- la tension d'électrolyse est de 5,8 à 9,0 Volts ;et lorsque l'anode est en nickel :- le bain électrolytique NH₄F, xHF, est tel que x est compris entre 1,4 et 1,6, soit de 43 à 46 % en masse de HF libre :- la température du bain est de 105 à 125°C :- la densité de courant est de 6 à 12 A/dm² :- la tension d'électrolyse est de 5,5 à 8,5 volts.



WO 02/090620 A2

PROCEDE DE PREPARATION DE TRIFLUORURE D'AZOTE NF₃
PAR ELECTROLYSE
ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE

5

DESCRIPTION

L'invention a trait à un procédé de préparation de trifluorure d'azote NF₃ par électrolyse.

L'invention a également trait à
10 l'installation pour la mise en œuvre de ce procédé.

Le trifluorure d'azote (NF₃) est, à la température ambiante un gaz, car son point de fusion est de -206,8°C et son point d'ébullition est de -128,8°C.

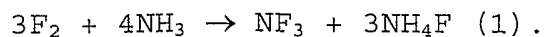
15 Le trifluorure d'azote a été notamment utilisé comme comburant avec l'hydrogène pour la propulsion des fusées, et comme agent de gravure.

Il trouve à l'heure actuelle une application croissante, d'une part, en tant qu'agent nettoyant des
20 chambres de fabrication, notamment par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition, CVD, en anglais), des circuits intégrés et des écrans plats et, d'autre part, en tant qu'agent de gravure à sec pour les circuits intégrés.

25 Dans ces dernières applications, on utilise un NF₃ de très haute pureté qui doit en particulier être exempt de CF₄.

De nombreux procédés de préparation du NF₃ sont répertoriés dans la littérature.

30 Ainsi, le NF₃ peut-il, tout d'abord, être produit par fluoration de NH₃, selon la réaction :



Le rendement théorique est de 50 % en fluor
5 transformé, mais le rendement expérimental n'est que de
30 %.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir
être réalisé à température ambiante.

En revanche, ce procédé comporte au moins
10 trois inconvénients majeurs : il est d'une exploitation
laborieuse, car le sous-produit essentiel de la
réaction, NH_4F , est solide, des sous-produits explosifs
sont générés, et enfin beaucoup d'azote est produit.

Le trifluorure d'azote peut également être
15 préparé par fluoration chimique du protoxyde d'azote
 N_2O , selon la réaction :

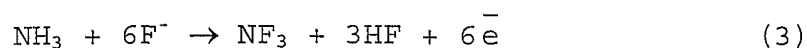


20 Cette réaction aurait un rendement théorique
de 75 %. En pratique, le rendement maximum atteint est
de 50 %. Ce procédé présente l'avantage d'avoir un
meilleur rendement que la fluoration de NH_3 , de
produire pas ou peu de produits explosifs et de donner
25 des sous-produits, tels que N_2 et O_2 .

Ce procédé présente toutefois l'inconvénient
majeur de produire également du fluorure de nitrosyle
(NOF) qui est très corrosif pour l'ensemble de
l'installation et en particulier pour les réacteurs et
30 garnissages, ainsi que de nécessiter une température de
réaction très élevée, à savoir 720°C.

Le procédé qui semble le plus intéressant est basé sur l'électrolyse de NH_3 et HF contenus dans le sel fondu NH_4F , $x\text{HF}$ avec x tel que $1,50 < x < 2,00$ (soit également un sel fondu de teneur massique en HF non lié à NH_3 comprise entre 45 et 52 %). Le sel fondu est porté à des températures comprises entre 105°C et 135°C , on utilise soit une anode en nickel, soit une anode en carbone.

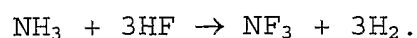
Il est produit du NF_3 à l'anode suivant la demi-réaction :



et de l'hydrogène à la cathode suivant la demi-réaction :



La réaction globale d'électrolyse s'écrit donc :



Les sous-produits, mis en évidence, sont notamment N_2 , F_2 , NHF_2 , N_2F_4 et N_2F_2 , en l'absence totale de traces d'eau dans le sel fondu.

Les avantages de ce procédé sont que le rendement électrochimique théorique résultant de la thermodynamique est de 90 %, ce qui est nettement plus élevé que pour les réactions précédentes, que la réaction se produit à des températures relativement

basses et, enfin, que le procédé est bien adapté à une production en continu.

L'utilisation d'une anode en nickel présente, en outre, l'avantage d'éviter la présence de CF_4 dans le gaz NF_3 , le CF_4 étant une impureté difficile à séparer.

Cependant, les procédés de production du NF_3 par électrolyse mis en œuvre jusqu'à présent n'ont pas permis d'obtenir les rendements théoriques mentionnés plus haut, et s'accompagnent généralement de problèmes électrochimiques à l'anode.

Ces problèmes sont de deux sortes : avec l'anode en carbone, sa passivation peut limiter la densité de courant afin d'éviter l'effet d'anode et donc affecter la productivité de la cellule ; avec l'anode en nickel, la corrosion de l'anode réduit considérablement la durée de fonctionnement de la cellule entre deux réfections.

C'est ainsi que lorsqu'est utilisée une anode en nickel et qu'on décrit que le rendement optimal est obtenu pour une teneur massique en HF de l'électrolyte NH_4F , $x\text{HF}$ de 46 à 51 % et des températures comprises entre 105 et 120° ([1], [2]), il a été constaté par la demanderesse que pour des densités de courant industrielles de l'ordre de 8 à 12 A/dm², la corrosion de l'anode en nickel est très importante. Elle est de l'ordre de 10 à 20 mm/an et elle présente l'inconvénient d'une durée de fonctionnement de l'électrolyseur de seulement 3 à 6 mois entre deux réfections. Pour tenter de minimiser la corrosion de l'anode en nickel, certains auteurs [3] proposent de

réduire la teneur en HF et d'ajouter de l'hydrazine N_2H_2 .

Ce procédé présente l'inconvénient d'apporter une grande difficulté pour maintenir constante la composition de l'électrolyte dans un fonctionnement industriel en continu de l'électrolyse. D'autres auteurs [4], préconisent l'utilisation d'un sel fondu ternaire NH_4F , KF , HF ou NH_4F , CsF , HF . Dans ce cas, outre la difficulté de maintenir l'homogénéité de l'électrolyte, le rendement de production de NF_3 est abaissé à moins de 50 %. D'autres auteurs, enfin, [4] et [3], proposent d'ajouter du LiF dans le sel fondu ou de revêtir l'anode d'un film de $LiNiO_2$, avec pour inconvénient d'abaisser le rendement de production de NF_3 .

L'utilisation d'anodes en carbone s'avère peu répandue. Pour les teneurs en HF, comprises entre 48 et 52 %, et des températures comprises entre 105 et 120° et des densités de courant industrielles de 10 à 12 A/dm², le rendement de production de NF_3 ne dépasse pas 40 % [2].

Il existe donc un besoin pour un procédé de préparation de trifluorure d'azote NF_3 par électrolyse d'un bain comprenant du fluorure d'ammonium NH_4F et de l'acide fluorhydrique HF, qui permette, entre autres, d'obtenir le trifluorure d'azote avec un rendement élevé, allant de pair avec une production très faible de sous-produits tels que le fluor, et avec une corrosion limitée de l'anode.

Le but de la présente invention est, entre autres, de répondre à l'ensemble de ces besoins.

Le but de la présente invention est encore de fournir un procédé de préparation du trifluorure d'azote qui ne présente pas les inconvénients, limitations, défauts et désavantages des procédés de l'art antérieur et qui résolve les problèmes des
5 procédés de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par un procédé de préparation de trifluorure d'azote par électrolyse d'un
10 bain électrolytique comprenant du NH_4F et de l'acide fluorhydrique HF , (NH_4F , $x\text{HF}$), avec au moins une anode en carbone d'une qualité requise c'est-à-dire d'une qualité qui évite sa passivation et son délitement, ou au moins une anode en nickel, dans lequel, lorsque
15 l'anode est en carbone :

- le bain électrolytique NH_4F , $x\text{HF}$ est tel que x est compris entre 0,95 et 1,45 soit de 34 à 44 % en masse de HF libre ;

- la température du bain (qui dépend de la
20 composition du bain), supérieure au point de fusion, est de 115 à 140°C ;

- la densité de courant est de 6 à 15 A/dm^2 ;

- la tension d'électrolyse est de 5,8 à 9,0 Volts ;

25 et lorsque l'anode est en nickel :

- le bain électrolytique NH_4F , $x\text{HF}$, est tel que x est compris entre 1,4 et 1,6, soit de 43 à 46 % en masse de HF libre ;

- la température du bain est de 105 à 125°C ;

- 30 - la densité de courant est de 6 à 12 A/dm^2 ;

- la tension d'électrolyse est de 5,5 à 8,5 volts.

Dans ces conditions, par exemple, avec du nickel de pureté supérieure à 99,95 %, la corrosion
5 reste limitée à 5 mm/an.

La température du bain est fonction du titre en HF pour l'anode en carbone. Elle est réglée de 130 à 135°C pour la plage 34 à 36 % de HF libre et diminue linéairement vers la plage 115 à 120°C pour la plage de
10 43 à 44 % de HF libre.

De préférence, la teneur en eau est maintenue inférieure ou égale à 10 ppm.

Le procédé de l'invention permet de produire du NF_3 à un rendement élevé, voire très élevé, généralement de 60 à 80 %, avec, entre autres, une
15 production très faible de sous-produits, une corrosion très faible du dispositif d'électrolyse, même après une durée de fonctionnement prolongée par exemple supérieure à 1 an, à une température relativement
20 faible, et avec un faible entraînement de poussières.

Il a été mis en évidence que, en se plaçant dans les plages spécifiques ci-dessus, pour chacun des quatre paramètres mentionnés, il était possible, de manière surprenante, de réaliser l'électrolyse avec les
25 excellents résultats décrits plus haut.

L'invention résulte donc de la sélection de plages étroites pour quatre paramètres régissant l'électrolyse, sélection conduisant, de manière surprenante, à tous les effets et avantages énumérés
30 dans ce qui précède.

Aucune de ces plages spécifiques n'est mentionnée ou suggérée dans l'art antérieur.

En outre, le fait de combiner quatre plages spécifiques réduites pour quatre paramètres spécifiques, régissant le procédé, montre que l'invention résulte d'une sélection multiple parmi une infinité de possibilités, qui n'était absolument pas évidente pour l'homme du métier.

En d'autres termes, l'invention découle du choix de chaque plage spécifique étroite pour chacun des paramètres et, en outre, de la combinaison, de la conjonction de ces quatre plages spécifiques qui conduit finalement aux résultats surprenants, excellents, obtenus grâce au procédé de l'invention.

De préférence, dans le cas d'utilisation d'une anode en carbone, le bain électrolytique comprend l'électrolyte, de 35 à 40 % en masse de HF libre, de préférence encore environ 38 % en masse de HF libre.

On précise que par HF libre, on entend le HF non lié au NF_3 .

De préférence, la température du bain est de 130°C à 140°C.

De préférence, la densité de courant est de 8 à 12 A/dm², de préférence encore environ 10 A/dm².

De préférence, dans le cas d'utilisation d'une anode en nickel, le bain électrolytique comprend l'électrolyte de 44 à 45 % en masse de HF libre.

De préférence, la température du bain est de 115 à 120°C.

De préférence la densité de courant est de 8 à 12 A/dm², de préférence encore environ 10 A/dm².

Avantageusement, la concentration en HF du bain est régulée par une sonde de conductivité à courant de Foucault.

Avantageusement, la concentration en NH_3 du
5 bain est régulée par une sonde de niveau.

Avantageusement, l'électrolyse est réalisée avec une ou plusieurs cathode(s), par exemple de 1 à 4, de préférence en acier ou en nickel.

L'électrolyse peut être réalisée avec une ou
10 plusieurs anode(s), par exemple de 1 à 64, en carbone ou en nickel.

De préférence, la ou les anode(s) en carbone est(sont) constituée(s) de carbone non graphitique, tel que celui élaboré à partir de granulés de coke de brai
15 de houille, ou de coke de brai de pétrole.

De préférence, la ou les anode(s) en nickel est(sont) constituée(s) d'un nickel de pureté égale ou supérieure à 99,95 %.

Avantageusement, le bain électrolytique est
20 préparé (c'est-à-dire préalablement à la mise en œuvre du procédé proprement dit pour produire NF_3) par mélange de NH_4F anhydre et de HF anhydre, suivi d'une épuration des traces d'eau du bain par électrolyse à faible intensité, à savoir de préférence à une densité
25 de courant inférieure ou égale à 3 A/dm^2 .

Cette épuration est généralement poussée jusqu'à obtention d'une teneur en eau inférieure ou égale à 10 ppm.

Avantageusement, le gaz anodique brut issu de
30 l'électrolyse du bain comprend essentiellement du NF_3 , ainsi que du HF et du N_2 .

Le gaz brut contient également les impuretés mineures suivantes : F_2 , N_2O , O_2 , N_2F_2 , N_2F_4 , NHF_2 , NO , NO_3F , NO_2F , NOF_3 , dans le cas où l'électrolyse est réalisée au moyen d'anodes exemptes de carbone, par exemple en nickel.

Le gaz brut contient, en outre, éventuellement les impuretés mineures supplémentaires suivantes : CF_4 , CO , CO_2 , C_2F_6 , dans le cas où l'électrolyse est réalisée au moyen d'anode(s) en carbone.

Avantageusement, le gaz brut est, dans une première étape, épuré essentiellement du HF et du F_2 et éventuellement de quelques impuretés mineures.

Cette épuration est réalisée dans un premier mode de réalisation par passage sur un agent absorbant, tel que NaF , qui retient HF , suivi d'un passage sur un agent qui réagit avec F_2 , tel que l'alumine.

Ou bien, selon un second mode de réalisation, l'épuration du gaz brut du HF et du F_2 et dans ce mode de réalisation de quelques impuretés mineures est réalisée par lavage et neutralisation avec une solution de potasse concentrée, puis élimination de la vapeur d'eau contenue dans le gaz issu du lavage avec la solution de potasse concentrée par cristallisation dans un piège cryogénique.

Dans ce second mode de réalisation, il peut être avantageux de récupérer le HF contenu dans le gaz pour le recycler.

Cela est réalisé, préalablement au lavage et à la neutralisation par passage du gaz sur un piège

cryogénique, qui retient le HF par condensation, et le HF retenu est recyclé.

Avantageusement, à l'issue de cette première étape, le gaz ainsi épuré du H₂ et du F₂, qui comprend
5 essentiellement NF₃, N₂, O₂, et les impuretés mineures N₂F₂ et N₂F₄, est épuré de ces dernières impuretés - qui sont des produits instables et explosifs - soit par absorption sur un tamis moléculaire, soit par décomposition par passage sur un métal, tel que le
10 cuivre ou le nickel, divisé, chauffé.

Puis le gaz épuré issu de la première étape et avantageusement débarrassé des dernières impuretés citées, est enfin soumis à une distillation cryogénique pour obtenir du NF₃ ultra pur.

15 Le NF₃, ainsi obtenu, a généralement une pureté supérieure à 99,99 %.

Avantageusement, le procédé de l'invention est réalisé en continu.

L'invention a également trait à une
20 installation pour la mise en œuvre du procédé tel que décrit ci-dessus.

Cette installation comprend :

- des moyens pour réaliser l'électrolyse d'un bain électrolytique comprenant du NH₄F et de l'acide
25 fluorhydrique HF, ces moyens comprenant :

- une cuve d'électrolyse, au moins une anode en carbone ou en nickel, et au moins une cathode ;

- des moyens pour maintenir la température du bain électrolytique dans la plage de 105 à 140°C ;

30 - des moyens pour alimenter en électricité la ou lesdites anode(s) et la ou lesdites cathode(s), de

façon à obtenir une densité de courant de 6 à 15 A/dm², et une tension d'électrolyse de 5,8 à 10 Volts.

Avantageusement, l'installation comprend, en outre, des moyens de régulation de la concentration en HF du bain constitués, de préférence, par une sonde à conductivité à courant de Foucault.

Avantageusement, l'installation comprend, en outre, des moyens de régulation de la concentration en NH₃ du bain constitués, de préférence, par une sonde de niveau.

Avantageusement, la ou lesdites cathode(s) sont des cathodes en acier ou en nickel.

La ou lesdites anode(s) est(sont) en carbone ou en nickel.

De préférence, la ou les anode(s) est(sont) constituée(s) par un carbone non graphitique ou par du nickel pur, à savoir d'une pureté supérieure ou égale à 99,95 %.

Avantageusement, l'installation comprend, en outre, des moyens d'épuration et de distillation du gaz brut issu de l'électrolyse qui comprennent, dans un premier mode de réalisation, successivement (en série) :

- une colonne d'absorption contenant un agent absorbant, tel que NaF, qui retient HF ;

- une colonne contenant, un agent qui réagit avec F₂, tel que de l'alumine ; et enfin

- des moyens, tels qu'une colonne, pour distiller cryogéniquement le gaz ainsi épuré.

Dans un second mode de réalisation desdits moyens d'épuration et de distillation, ceux-ci comprennent successivement (en série) :

- une colonne de lavage, par exemple par pulvérisation, par une solution de potasse concentrée ;
- un piège cryogénique qui refroidit le gaz pour éliminer la vapeur d'eau par cristallisation ;
- des moyens, tels qu'une colonne, pour distiller cryogéniquement le gaz ainsi épuré.

Avantageusement, dans ce second mode de réalisation, il est prévu, en outre, en amont de la colonne de lavage, un piège cryogénique pour retenir le HF par condensation et des moyens de recyclage du HF ainsi retenu.

Dans le premier ou dans le second mode de réalisation, l'installation peut avantageusement comprendre, en outre, immédiatement en amont de la colonne pour distiller cryogéniquement le gaz, une colonne contenant un agent qui absorbe N_2O , N_2F_4 et N_2F_2 , par exemple un tamis moléculaire, tel qu'une zéolithe ; ou bien

- un réacteur chauffé garni d'un métal divisé, tel que Cu ou Ni.

L'invention va maintenant être décrite en détail dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective d'une cellule d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 2 est une vue latérale en coupe d'un exemple d'installation de purification du gaz issu de l'électrolyse d'un bain de NH_4F , HF .

On décrit sur la figure 1 un électrolyseur,
5 ou cellule électrolytique, pour la production de trifluorure d'azote NF_3 , conformément au procédé de l'invention.

Il est bien évident que cette cellule n'est décrite qu'à titre d'exemple, et, qu'en particulier
10 d'autres matériaux, dimensions, formes, structures, etc., peuvent être envisagés par l'homme du métier.

La cuve d'électrolyse (1) de la figure 1 est généralement parallélépipédique.

Elle est généralement réalisée en acier. On y
15 insère un placage intérieur en monel, appelé « chaussette », d'autres matériaux qui pourraient être utilisés pour la cuve, sont, par exemple, le monel massif ou le PVDF (Poly(fluorure de vinylidène)).

Les dimensions de la cuve ou cellule de la
20 figure 1, qui ne comporte qu'une anode, sont, par exemple, les suivantes : 1 m x 0,5 m x 0,5 m, mais d'autres dimensions pourraient être envisagées, par exemple jusqu'à 1 m x 1,8 m x 2 m, pour une cellule comportant jusqu'à 64 anodes. De telles cuves peuvent
25 contenir un volume de 100 à 2 000 litres d'électrolyte.

Cette cuve est pourvue d'un couvercle (2) qui est en acier, mais muni d'une jupe (11) en monel.

Le couvercle est percé de plusieurs orifices (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) dans lesquels peuvent être
30 introduits, de façon étanche, c'est-à-dire à travers

des presses-étoupes, les éléments ou dispositifs suivants :

- une anode (10) qui est, par exemple, en carbone, et entourée de la jupe (11) du couvercle dans sa partie supérieure. Sur la figure 1, la cuve représentée ne comprend qu'une seule anode, mais la cellule peut comprendre plusieurs anodes, par exemple jusqu'à 64 anodes.

On choisit, de préférence, pour l'anode du carbone non graphitique, on peut également utiliser du nickel de pureté supérieure à 99,95 %. Le nickel présente l'avantage de ne pas produire du CF_4 , mais présente l'inconvénient de subir une usure par corrosion. En tant que sous-produit de l'électrolyse, dans le cas d'anode(s) en carbone, le CF_4 est très difficile à séparer du NF_3 , en particulier par distillation.

L'anode, par exemple en carbone, a généralement une forme parallélépipédique, les dimensions dudit parallélépipède étant, par exemple, de 540 x 205 x 50 mm et le tiers supérieur se trouve dans la jupe cylindrique en monel ;

- une cathode (12) qui est, par exemple, en acier, qui se présente également sous la forme d'une plaque parallélépipédique, qui entoure l'anode sur quatre faces. Cette plaque a les dimensions suivantes 540 x 285 x 130 mm.

A titre d'exemple, d'autres matériaux qui peuvent convenir pour la cathode, on peut citer, par exemple le nickel.

La distance entre les électrodes est, par exemple, de 35 à 45 mm, de préférence de 38 mm.

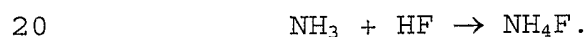
L'installation d'électrolyse selon l'invention comprend également des moyens pour
5 alimenter en courant électrique continu la cellule d'électrolyse et maintenir la densité de courant et donc la tension dans les plages de l'invention.

Ces moyens sont connus de l'homme du métier.

Le couvercle est également traversé par :

- 10 - un tube plongeur (13), par exemple en monel ou en PVDF, d'alimentation en HF ;
- un tube plongeur (14), par exemple en PVDF, d'alimentation en NH₃.

Il est à noter que lorsque le flux
15 d'alimentation d'ammoniac dans le bain est coupé, l'ammoniac restant dans le tube plongeur réagit avec l'acide fluorhydrique dû à la tension de vapeur du bain, suivant la réaction :



Le fluorure d'ammonium formé se dépose dans le tube et provoque progressivement son bouchage. Ces bouchages obligent à arrêter l'électrolyse.

25 Afin d'éviter ce phénomène, un balayage permanent d'azote, de préférence à faible débit (5 à 10 l/h), dans le tube plongeur est assuré. Ce balayage permet de pousser l'ammoniac restant hors du tube plongeur et évite son bouchage.

30 Le couvercle est, en outre, traversé par :

- une sonde de température pour mesurer la température du bain ;

- des moyens de régulation qui comprennent une sonde de conductivité (15) et une sonde de mesure
5 du niveau du bain (16).

La sonde de conductivité (15) comporte généralement également une sonde de température incorporée avec un revêtement de PTFE résistant jusqu'à 140°C.

10 La sonde de mesure du niveau du bain (16) peut être une sonde réalisant la mesure du niveau par insufflation, mais il peut s'agir aussi, par exemple, d'une électrode à contact.

La cuve comporte, en outre, des orifices (9,
15 5) pour l'évacuation des gaz anodiques constitués principalement de NF_3 et pour l'évacuation des gaz cathodiques constitués principalement de H_2 .

Ces orifices sont reliés à des collecteurs (18, 19), par exemple en acier, pour acheminer les gaz
20 produits.

Des moyens de maintien en température du bain sont également prévus.

Ils peuvent prendre la forme d'un serpentín intérieur ou d'une chemise alimentée en eau ou en
25 vapeur d'eau et ils sont munis de moyens de régulation de la température, dans la gamme définie par l'invention.

Afin de réaliser le procédé de l'invention, on commence, tout d'abord, par préparer le bain
30 d'électrolyse.

Le bain d'électrolyse peut être préparé dans un réacteur refroidi ou réchauffé, par exemple, par une double enveloppe, dans laquelle circule respectivement de l'eau ou de la vapeur.

5 Dans ce réacteur, porté à une température d'environ 40°C, des pastilles de NH_4F sont dissoutes dans du HF anhydre introduit à faible débit (5 à 20 l/h).

10 Le HF et le NH_4F ont généralement une pureté de 99,9 %. On utilise, de préférence, des réactifs quasi-anhydres.

Le mélange est ensuite épuré de l'eau - à savoir, jusqu'à obtention d'une teneur inférieure ou égale à 10 ppm - par une électrolyse à faible intensité, à savoir avec généralement une densité de courant inférieure ou égale à 3 A/dm² dans un électrolyseur comportant une ou des anode(s) en nickel.

15 Puis, le mélange est ensuite transféré dans la cuve d'électrolyse et la concentration finale dans la cuve est ajustée par ajouts d'HF et de NH_3 par les tubes plongeurs, mentionnés plus haut, tandis que la concentration en HF est contrôlée par l'intermédiaire de la sonde de conductivité.

20 De même, au fur et à mesure du fonctionnement, on reconstitue le bain en injectant périodiquement ou en continu du HF et du NH_3 dans la cuve.

Conformément à l'invention, la concentration en HF, dit « libre », est de 34 à 44 %, dans le cas de l'utilisation d'une anode en carbone et, de préférence, 30 de 35 à 40 %, la concentration optimale étant de 38 %

en masse (soit une concentration de 71,5 % en HF total). En effet, au-dessus de 40 % de HF en masse, on constate que la production de N_2 et de F_2 est plutôt favorisée, tandis qu'au dessous de 35 %, l'anode en
5 carbone se passive et devient résistive avec pour conséquence une montée de la tension d'électrolyse. La concentration en HF, dit « libre », est de 43 à 46 % dans le cas de l'utilisation d'une anode en nickel et, de préférence, de 44 à 45 %. En effet, de part et
10 d'autre de cette plage, le rendement de génération de NF_3 diminue. De plus, la corrosion du nickel est favorisée vers les teneurs élevées de HF.

Conformément à l'invention, on peut avantageusement préalablement à la mise en route de
15 l'électrolyse proprement dite, procéder à une épuration des traces d'eau se trouvant dans le bain préparé comme décrit plus haut, par électrolyse à faible intensité, par exemple à une densité de courant inférieure ou égale à 3 A/dm².

20 En effet, le bain d'électrolyse est préparé par mélange d'HF et de NH_4F anhydres. Il contient donc en théorie très peu d'eau avant électrolyse (généralement moins de 500 ppm). Toutefois, étant donné que le bain est très hygroscopique et que
25 l'installation n'est pas parfaitement étanche, une prise d'humidité par le bain est prévisible.

Il est donc, de préférence, réalisé une épuration de l'eau par électrolyse, par exemple, dans les conditions suivantes :

30 Tension d'électrolyse = 4 à 5 V - densité de courant = 1 à 3 A/dm².

Compte tenu du fait que la présence d'eau dans (NH_4F , HF) peut conduire, par électrolyse, à la formation de composés très instables, tels que NOF , NO_2F , NO_3F et F_2O , les gaz anodiques formés pendant la
5 période d'épuration de l'eau sont largement dilués dans l'azote, afin d'éliminer tout risque d'explosion.

L'épuration de l'eau est généralement d'une durée de 1 à 3 semaines, par exemple de 350 heures.

Une fois que les analyses donnent des teneurs
10 en eau inférieures à 10 ppm, il est alors décidé de produire du NF_3 , en augmentant la tension et le courant d'électrolyse, et d'arrêter la dilution des gaz anodiques dans l'azote.

Conformément à l'invention, certains
15 paramètres régissant l'électrolyse du bain, en vue de produire le NF_3 , se situent dans des plages spécifiques, étroites pour lesquelles on obtient des résultats excellents, notamment en termes de rendement en NF_3 et de corrosion de l'anode.

20 La concentration en HF se situe dans la plage mentionnée plus haut pour les raisons déjà détaillées ci-dessus.

La température est régulée dans les deux plages préférées de 115 à 120°C pour l'anode en nickel
25 et de 130 à 140°C pour l'anode en carbone, en utilisant les moyens de chauffage précités, tels que des serpentins intérieurs.

En pratique, lorsque l'électrolyse se produit dans les conditions normales (par exemple, à environ
30 10 A/dm²), l'effet Joule est très important et suffit par lui-même à maintenir la température au centre de

l'électrolyseur au moins à 115°C. Pour maintenir la température, par exemple, en dessous de 115°C, il peut s'avérer nécessaire de refroidir l'électrolyseur en faisant circuler de l'eau froide (au lieu de la vapeur)
5 dans les serpentins intérieurs et la double enveloppe ou chemise extérieure.

La densité de courant et la tension d'électrolyse se situent également dans des plages spécifiques.

10 La densité de courant est calculée comme le rapport de l'intensité de courant sur la surface active de l'anode. En faisant l'hypothèse que seule la partie de l'anode se trouvant sous la jupe est active, la densité de courant varie généralement de 8 A/dm² à
15 12 A/dm², de préférence elle est de 10 A/dm². La tension d'électrolyse va généralement de 5,8 V à 9 V.

Il n'est pas souhaitable généralement de dépasser 12 A/dm² avec des anodes en nickel, car il a été mis en évidence une croissance exponentielle de la
20 vitesse de corrosion au-delà de cette valeur.

Il est, d'autre part, apparu qu'une densité de courant de 12 A/dm² donnait une concentration de NF₃ plus élevée qu'à 8 A/dm². Toutefois, dans le cas de l'utilisation d'anode(s) en nickel, il est préférable
25 de travailler à 8 A/dm², pour éviter une corrosion élevée des anodes. En revanche, dans le cas de l'utilisation d'anodes en carbone, celles-ci ne se corrodent pas et la valeur de 12 A/dm² est plus avantageuse.

Il n'est pas souhaitable de dépasser une densité de courant de 12 A/dm^2 , de façon à maintenir un rendement Faraday élevé, supérieur à 90 %.

En conclusion, les conditions permettant
5 d'obtenir les meilleurs résultats, notamment en ce qui concerne le rendement en NF_3 et le comportement de l'anode sont dans le cas de l'anode en nickel une température de 118°C , une concentration en HF libre de 44 à 45 % et une densité de courant de 8 A/dm^2 , et dans
10 le cas de l'anode en carbone, une température de 135°C , une concentration en HF libre de 38 % et une densité de courant pouvant aller jusqu'à 12 A/dm^2 .

Ces conditions assurent, en outre, un fonctionnement stable, continu et sans incident sur des
15 durées prolongées, par exemple pouvant aller jusqu'à 4 000 heures, lorsque sont utilisées des anodes en nickel, et jusqu'à 15 000 h, lorsque sont utilisées des anodes en carbone.

Les gaz anodiques ont généralement la
20 composition suivante (en volume) :

- NF_3 = 55 à 75 % ;
- HF = 10 à 15 % ;
- N_2 = 15 à 25 % ;
- N_2O = 0,2 à 1 % ;
- 25 - F_2 = 0,2 à 1 %.

Les gaz comportent, en outre, d'autres impuretés à l'état de traces (10 à 500 ppm), tels que F_2O , NO, N_2F_2 , N_2F_4 , NHF_2 , O_2 , NO_3F , NO_2F , NOF_3 , dans le cas où l'électrolyse, est réalisée au moyen d'anodes en
30 nickel et, de plus, les impuretés supplémentaires suivantes : CF_4 , CO, CO_2 , C_2F_6 , dans le cas ou

l'électrolyse est réalisée au moyen d'anodes en carbone.

Dans les conditions optimales définies plus haut ($[HF] = 45 \%$, $T = 118^\circ C$, et $dI = 8 \text{ A/dm}^2$), on a obtenu, par exemple, sur une anode en nickel, les résultats suivants :

- $NF_3 = 67,15$ (79 %, après séparation du HF) ;
- $N_2 = 17$ (20 %, après séparation du HF) ;
- $N_2O = 0,85$ (1 %, après séparation du HF) ;
- $F_2 = 0,5$ (0,6 %, après séparation du HF) ;
- $HF = 15 \%$.

Les autres impuretés présentes sont F_2O (20 ppm), NO (50 ppm), N_2F_2 (< 10 ppm), NHF_2 (< 5 ppm), N_2O < 200 ppm, NO_2F < 50 ppm, NOF_3 < 50 ppm, NO_3F < 50 ppm.

Dans tous les cas, avec une anode en nickel, la teneur en CF_4 est très faible, inférieure à 10 ppm.

Toutefois, avec des anodes en carbone, la teneur en CF_4 est plus élevée, et varie selon la qualité du carbone, de 100 à 1 500 ppm.

Les rendements du procédé peuvent être définis de la manière suivante :

$$\text{Rendement en fluor} = \frac{\text{fluor contenu dans } NF_3}{\text{fluor contenu dans HF consommé}} = R_F (\%)$$

$$\text{Rendement en azote} = \frac{\text{azote contenu dans } NF_3}{\text{azote contenu dans } NH_3 \text{ consommé}} = R_N (\%)$$

Pour calculer ces rendements durant une période donnée, on mesure la production et la consommation d'HF et de NH_3 .

Dans ces conditions, le rendement en fluor, sans prendre en compte les pertes en HF par évaporation, est généralement : $R_F = 96$ à 99% , par exemple 98% .

Le rendement en azote R_N est généralement de 50 à 80% , par exemple 65% .

Par ailleurs, la corrosion de l'anode (ou des anodes) en nickel, dans le procédé de l'invention, est très faible, par exemple voisine de 5 mm/an (ce qui correspond à une durée de vie de 1 an), de ce fait, la corrosion de l'anode ou des anodes en nickel n'est pas un élément trop limitant pour la production de NF_3 par le procédé de l'invention.

Il est avantageux d'utiliser des anodes en nickel pour éviter la présence de CF_4 dans le gaz anodique, impureté très difficile à éliminer du NF_3 . Toutefois, la corrosion des anodes en nickel a pour conséquence de limiter la durée de vie des cellules électrolyses à quelques mois, par exemple 12 mois .

Le procédé de l'invention permet aussi d'utiliser des anodes en carbone qui procurent des durées de vie de cellules pouvant aller jusqu'à 3 ans . La qualité du carbone peut être optimisée pour limiter la teneur en CF_4 du gaz anodique à des valeurs inférieures à 500 ppm , par exemple 100 ppm .

Dans tous les cas, le procédé de l'invention permet de réaliser l'électrolyse du bain de $\text{NH}_4\text{F}, \text{HF}$ sur une longue durée, de façon continue, en se plaçant dans

les plages spécifiques des paramètres définis plus haut et, en particulier, en régulant la composition et le niveau du bain d'électrolyse. Le rendement du procédé défini par les rendements en azote et en fluor est, dans les gammes de l'invention très élevé et s'accompagne d'une faible corrosion.

Le gaz brut issu de l'électrolyse du bain comprend essentiellement du NF_3 , c'est-à-dire, par exemple, de 60 à 70 % et HF , N_2 , O_2 , F_2 , N_2O , N_2F_4 , NO_2F , NOF_3 , NO_3F et N_2F_2 . Typiquement, un gaz brut sortant de l'électrolyseur a approximativement la composition suivante (% en volume).

- NF_3 = 65 % ;
- HF = 10 % ;
- N_2 = 22 % ;
- F_2 = entre 0,5 % et 1 % ;
- N_2O = 0,2 % à 0,03 % ;
- N_2F_2 = traces ;
- NO_3F , NOF_3 , NO_2F = traces.

Afin d'être purifié, le gaz passe, par exemple, successivement par les étapes suivantes :

1. passage sur un piège cryogénique : régulé à $-80^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, qui retient HF par condensation, l' HF récupéré est recyclé ;
2. passage sur une colonne de lavage à la potasse concentrée, par exemple à une concentration de 120 à 350 g/l, qui retient la dernière trace de HF , et F_2 et quelques impuretés mineures, telles que CO_2 , F_2O , NO , NHF_2 , NO_3F , NOF_3 , NO_2F , suivi d'un séchage cryogénique (~ -70 , -80°C) ;

3. passage pendant 30 à 90 secondes, sur un métal divisé, tel que Ni ou Cu, porté à une température comprise entre 175 et 250°C dans un réacteur chauffé garni de ce métal pour décomposer N_2F_2 et N_2F_4 , qui sont
5 des produits instables et explosifs ; ou bien passage dans une colonne contenant un agent qui absorbe N_2F_2 , N_2F_4 et CF_4 , par exemple un tamis moléculaire, tel qu'une zéolithe ;

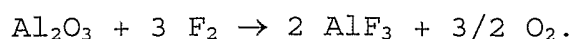
4. distillation cryogénique entre -170 et
10 -160°C pour séparer les impuretés restantes, telles que N_2 , N_2O et, éventuellement, CF_4 .

Une alternative aux étapes 1 et 2 consiste en les étapes suivantes (voir par exemple la Fig. 2) :

1bis. passage sur un absorbeur à pastilles de
15 NaF, qui retient HF, par formation d'un complexe stable : $NaF + HF \rightarrow NaF \cdot HF$.

Deux colonnes d'absorption (21 et 22) sont disposées en parallèle, de façon à pouvoir régénérer, par chauffage à 30°C environ, une des colonnes, pendant
20 que l'autre fonctionne.

2bis. Passage sur une colonne (23) de billes d' Al_2O_3 activée, qui réagit avec le fluor en libérant O_2 :



25

Les étapes 3 et 4, qui suivent, sont analogues à celles décrites plus haut avec par exemple passage dans une colonne (24) contenant un agent qui absorbe N_2F_4 , N_2F_2 et CF_4 , par exemple un tamis
30 moléculaire, tel qu'une zéolithe puis distillation cryogénique (25).

A l'issue de ces étapes, on récupère du NF_3 de pureté supérieure à 99,9 %, typiquement : 99,95 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de trifluorure d'azote par électrolyse d'un bain électrolytique
5 comprenant du NH_4F et de l'acide fluorhydrique HF ,
(NH_4F , $x\text{HF}$), avec au moins une anode en carbone d'une
qualité qui évite sa passivation et son délitement, ou
au moins une anode en nickel dans lequel, lorsque
l'anode est en carbone :
- 10 - le bain électrolytique NH_4F , $x\text{HF}$ est tel
que x est compris entre 0,95 et 1,45, soit de 34 à 44 %
en masse de HF libre ;
- la température du bain, supérieure au point
de fusion, est de 115 à 140°C ;
- 15 - la densité de courant est de 6 à 15 A/dm² ;
- la tension d'électrolyse est de 5,5 à
9,0 Volts ;
- et lorsque l'anode est en nickel :
- le bain électrolytique NH_4F , $x\text{HF}$, est tel
20 que x est compris entre 1,4 et 1,6, soit de 43 à 46 %
en masse de HF libre ;
- la température du bain est de 105 à 125°C ;
- la densité de courant est de 6 à 12 A/dm² ;
- la tension d'électrolyse est de 5,5 à
25 8,5 volts.
2. Procédé selon la revendication 1, dans
lequel l'anode est en carbone et l'électrolyte comprend
de 35 à 40 % en masse de HF libre, de préférence
environ 38 %.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'anode est en carbone et la température du bain est de 130°C à 140°C.

5 4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'anode est en carbone et la densité de courant est de 8 à 12 A/dm², de préférence de 10 A/dm².

5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'anode est en carbone et la température du bain est réglée de 130 à 135°C pour la plage de 34 à 36 % de
10 HF libre et diminue linéairement vers la plage 115 à 120°C pour la plage de 43 à 44 % de HF libre.

6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'anode est en nickel et l'électrolyte comprend de 44 à 45 % en masse de HF libre.

15 7. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'anode est en nickel et la température du bain est de 115 à 120°C.

8. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'anode est en métal et la densité de courant
20 est de 8 à 12 A/dm², de préférence de 10 A/dm².

9. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en HF du bain est régulée par une sonde de conductivité à courant de Foucault.

10. Procédé selon la revendication 1, dans
25 lequel la concentration en NH₃ du bain est régulée par une sonde de niveau.

11. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'électrolyse est réalisée avec une ou plusieurs cathode(s), en nickel, ou en acier.

30 12. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la ou les anode(s) en carbone est(sont)

constituée(s) de carbone non graphitique, tel que celui élaboré à partir de granulés de coke de brai de houille, ou de coke de brai de pétrole.

13. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la ou les anode(s) en nickel est(sont) constituée(s) d'un nickel de pureté égale ou supérieure à 99,95 %.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le bain électrolytique est préparé par mélange de NH_4F anhydre et de HF anhydre, suivi d'une épuration des traces d'eau du bain par électrolyse à faible densité.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel l'épuration est poussée jusqu'à obtention d'une teneur en eau inférieure ou égale à 10 ppm.

16. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz brut issu de l'électrolyse du bain et comprenant essentiellement du NF_3 , ainsi que du HF et du N_2 , et contenant également les impuretés mineures suivantes : F_2 , N_2O , O_2 , NHF_2 , N_2F_2 , N_2F_4 , NO , NO_2F , NO_3F , NOF_3 , et éventuellement, en outre, les impuretés mineures supplémentaires suivantes : CF_4 , CO , CO_2 , C_2F_6 , est épuré essentiellement du HF et du F_2 dans une première étape, par un passage sur un agent absorbant, tel que NaF , qui retient HF , suivi par un passage sur un agent qui réagit avec F_2 , tel que l'alumine.

17. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le gaz brut issu de l'électrolyse du bain et comprenant essentiellement du NF_3 , ainsi que du HF et du N_2 , et contenant également les impuretés mineures suivantes : F_2 , N_2O , O_2 , NHF_2 , N_2F_2 , N_2F_4 , NO , NO_2F , NO_3F ,

NOF₃, et éventuellement, en outre, les impuretés mineures supplémentaires suivantes : CF₄, CO, CO₂, C₂F₆, est épuré essentiellement du HF et du F₂, ainsi que de quelques impuretés mineures, dans une première étape, par lavage et neutralisation avec une solution de potasse concentrée, puis élimination de la vapeur d'eau continue dans le gaz issu du lavage par cristallisation dans un piège cryogénique.

18. Procédé selon la revendication 17, dans lequel préalablement au lavage et à la neutralisation avec une solution de potasse concentrée, on fait passer le gaz sur un piège cryogénique qui retient le HF par condensation, et le HF retenu est recyclé.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans lequel le gaz épuré du HF et du F₂, issu de la première étape, qui comprend essentiellement NF₃, N₂, O₂ et les impuretés mineures N₂F₂, CF₄, et N₂F₄ est épuré de ces dernières impuretés par absorption sur un tamis moléculaire.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, dans lequel le gaz épuré du HF et du F₂, issu de la première étape, qui comprend essentiellement NF₃, N₂, O₂ et les impuretés mineures N₂F₂ et N₂F₄ est épuré de ces dernières impuretés par décomposition par passage sur un métal, tel que le cuivre ou le nickel, divisé, chauffé.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, dans lequel le gaz issu de la première étape, éventuellement épuré des dernières impuretés est soumis à une distillation cryogénique pour obtenir du NF₃ ultra pur.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le NF_3 ultra pur a une pureté supérieure à 99,99 %.

23. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 1 à 22, qui est réalisé en continu.

24. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, qui comprend :

- des moyens pour réaliser l'électrolyse d'un
10 bain électrolytique comprenant du NH_4F et de l'acide fluorhydrique HF , lesdits moyens comprenant une cuve d'électrolyse, au moins une anode en carbone ou en nickel, et au moins une cathode ;

- des moyens pour maintenir la température du
15 bain électrolytique dans la plage de 105 à 140°C ;

- des moyens pour alimenter en électricité la ou lesdites anode(s) et la ou lesdites cathode(s), de façon à obtenir une densité de courant de 6 à 15 A/dm², et une tension d'électrolyse de 5,8 à 10 V.

20 25. Installation selon la revendication 24, comprenant, en outre, des moyens de régulation de la concentration en HF du bain, constitués, de préférence, par une sonde à conductivité à courant de Foucault.

25 26. Installation selon la revendication 24 ou 25, comprenant, en outre, des moyens de régulation de la concentration en NH_3 du bain, constitués de préférence, par une sonde de niveau.

27. Installation selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, comprenant une ou des
30 cathode(s) en acier ou en nickel.

28. Installation selon la revendication 24, dans laquelle la ou les anode(s) en carbone est(sont) constituée(s) de carbone non graphitique, tel que celui élaboré à partir de granulés de coke de brai de houille, ou de coke de brai de pétrole.

29. Installation selon la revendication 24, dans laquelle la ou les anode(s) en nickel est(sont) constituée(s) d'un nickel de pureté égale ou supérieure à 99,95 %.

30. Installation selon la revendication 24, comprenant, en outre, des moyens d'épuration et de distillation du gaz brut issu de l'électrolyse qui comprennent successivement :

- une colonne d'absorption contenant un agent absorbant, tel que NaF, qui retient HF ;

- une colonne contenant un agent qui réagit avec F₂, tel que de l'alumine ;

- des moyens pour distiller cryogéniquement le gaz ainsi épuré.

31. Installation selon la revendication 24, comprenant, en outre, des moyens d'épuration et de distillation du gaz brut issu de l'électrolyse qui comprennent successivement :

- une colonne de lavage, par exemple par pulvérisation, par une solution de potasse concentrée ;

- un piège cryogénique qui refroidit le gaz pour éliminer la vapeur d'eau par cristallisation ;

- des moyens, tels qu'une colonne, pour distiller cryogéniquement le gaz.

32. Installation selon la revendication 31, dans laquelle il est prévu, en outre, en amont de la

colonne de lavage, un piège cryogénique pour retenir le HF par condensation, et des moyens de recyclage du HF ainsi retenu.

33. Installation selon l'une quelconque des
5 revendications 30 à 32, comprenant, en outre, immédiatement, en amont de la colonne pour distiller cryogéniquement le gaz, une colonne contenant un agent qui absorbe N_2F_4 , et N_2F_2 , et CF_4 par exemple un tamis moléculaire, tel qu'une zéolithe.

10 34. Installation selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, comprenant, en outre, immédiatement en amont de la colonne pour distiller cryogéniquement le gaz, un réacteur chauffé, garni d'un métal divisé, tel que Cu ou Ni.

1 / 2

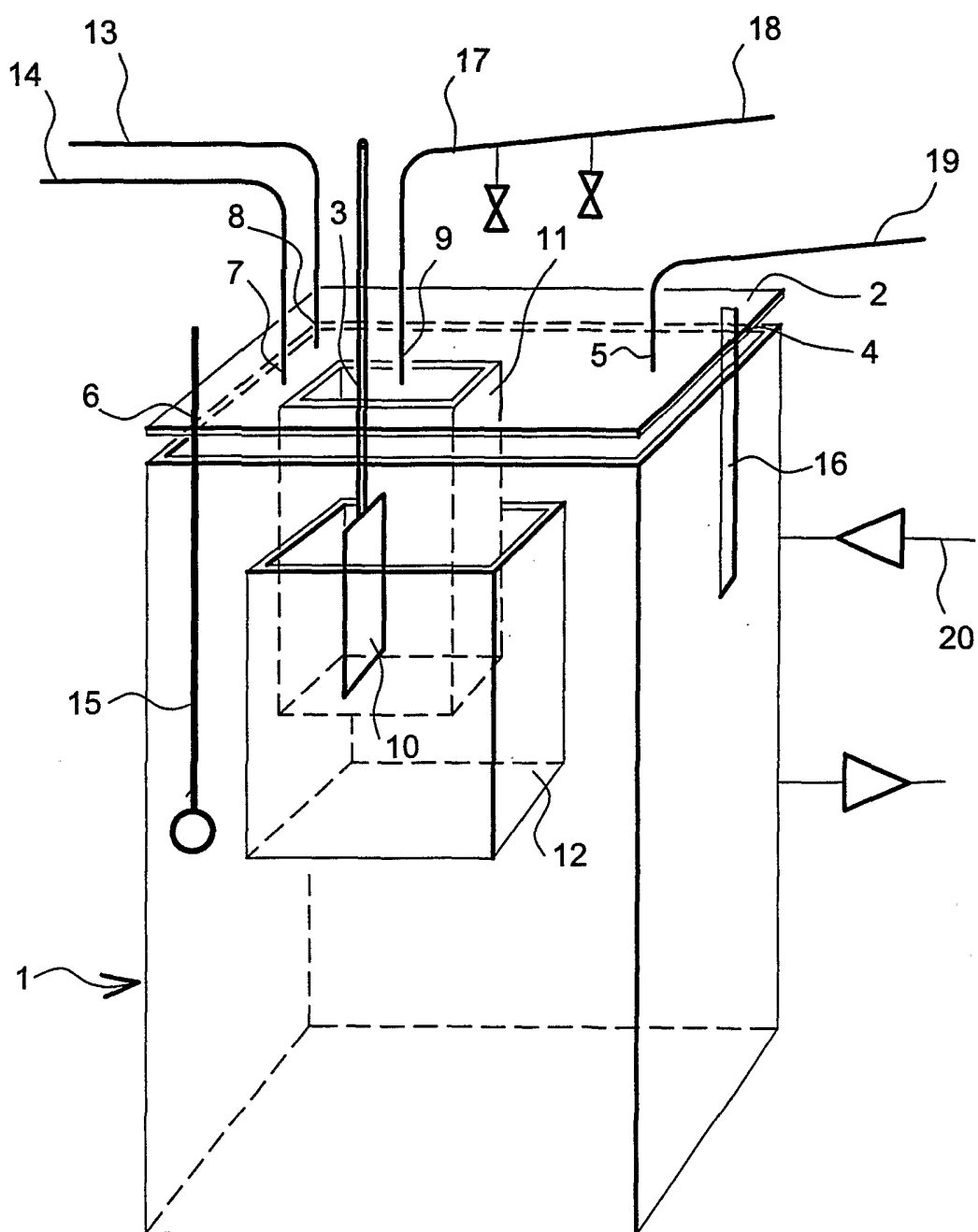


FIG. 1

FIG. 2

