

Received: April 28, 1981

MISE AU POINT D'UN APPAREILLAGE DE PREPARATION ET DE MANIPULATION DE
MELANGES ANHYDRES HF-NH₃-MF (M ALCALIN) - TENSION DE VAPEUR TOTALE
AU-DESSUS DE SOLUTIONS HF-NH₃ RICHES EN HF

J. CARRE, G. PERACHON, G. POURCELLE* et J. THOUREY

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale associé au C.N.R.S. N° 116

Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A.

Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle de l'I.N.S.A.*

20, avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

SUMMARY

An apparatus for preparing and handling HF-NH₃-MF mixtures (M alkali metal) has been designed and constructed. The vacuum line made of plastic materials (PVF₂, PTFCE, PTFE) allows the purification of anhydrous hydrogen fluoride, preparation and analysis of HF-NH₃ or HF-NH₃-MF mixtures and their handling for further study or destruction.

Total vapour pressures above HF-NH₃ binary mixtures rich in HF have been measured and are described as a function of ammonia concentration and temperature (-10 to +20°C).

RESUME

Un appareillage de préparation et de manipulation de mélanges anhydres HF-NH₃-MF a été réalisé. La rampe de travail en matériaux plastiques (PVF₂, PTFCE, PTFE) permet :

- le prélèvement et la purification du fluorure d'hydrogène
- la préparation des solutions HF-NH₃ ou HF-NH₃-MF et leur dosage
- le prélèvement pour études et la destruction ultérieure.

Les résultats des mesures de pression totale au-dessus des solutions binaires HF-NH₃ diluées en ammoniac, sont donnés au voisinage de l'ambiante (-10 à +20°C).

INTRODUCTION

Les solutions HF-NH₃ et HF-NH₃-MF (M alcalin) peuvent avoir des applications industrielles importantes. De ce fait, notre groupe a entrepris une étude de ces milieux afin d'en avoir une meilleure connaissance. Ces travaux ont nécessité la réalisation d'une rampe permettant la préparation, la manipulation et l'étude de mélanges anhydres HF-NH₃ et HF-NH₃-MF. La préparation des mélanges ternaires comprenant celle des binaires, la mise au point des différentes techniques utilisées a été effectuée sur les solutions HF-NH₃. L'appareillage réalisé permet (tout en évitant une modification de la composition de la solution étudiée) des mesures de calorimétrie, de densité, de tension de vapeur, de conductivité...

Le but du présent mémoire est d'une part de présenter l'appareillage de réalisation et d'étude des mélanges anhydres HF-NH₃ et d'autre part d'exposer les résultats concernant les mesures de tension de vapeur au-dessus de ces solutions.

APPAREILLAGE DE REALISATION ET D'ETUDE DES MELANGES HF-NH₃Réalisation de la rampe de manipulation (figure 1)

Afin d'éviter tout contact avec le fluorure d'hydrogène et les risques de cumul par inhalation de petites doses, l'étude est réalisée dans un laboratoire placé sous extraction constante. Toute la rampe de manipulation est construite sous une hotte en P.V.C. soumise à aspiration permanente. Les parois avant transparentes de cette hotte sont munies de gants de manipulation. Un compartiment annexe sous aspiration séparée mais en relation directe avec la rampe renferme la bouteille de 5 kg de fluorure d'hydrogène.

L'appareillage décrit dans cette communication permet le prélèvement du fluorure d'hydrogène, sa purification, l'addition d'ammoniac, le dosage de la solution obtenue, le prélèvement pour étude sans modification de la composition, la destruction des produits après manipulation. HF étant très réactif, afin d'éviter la dissolution d'ions métalliques dans les solutions, toute la rampe (sauf le premier pot de piégeage de HF en monel) est réalisé en matériaux plastiques : polytétrafluoroéthylène (PTFE), polytrifluoroéthylène (PTFCE) et polyfluorure de vinylidène (PVF2). Le choix du matériau utilisé dépendra surtout des qualités mécaniques demandées à la pièce de plastique et des possibilités de réalisation offertes (par exemple collage pour PVF2). Les canalisations, les pots de stockage, les vannes d'arrêt sont en PTFCE. Les parties supérieures des

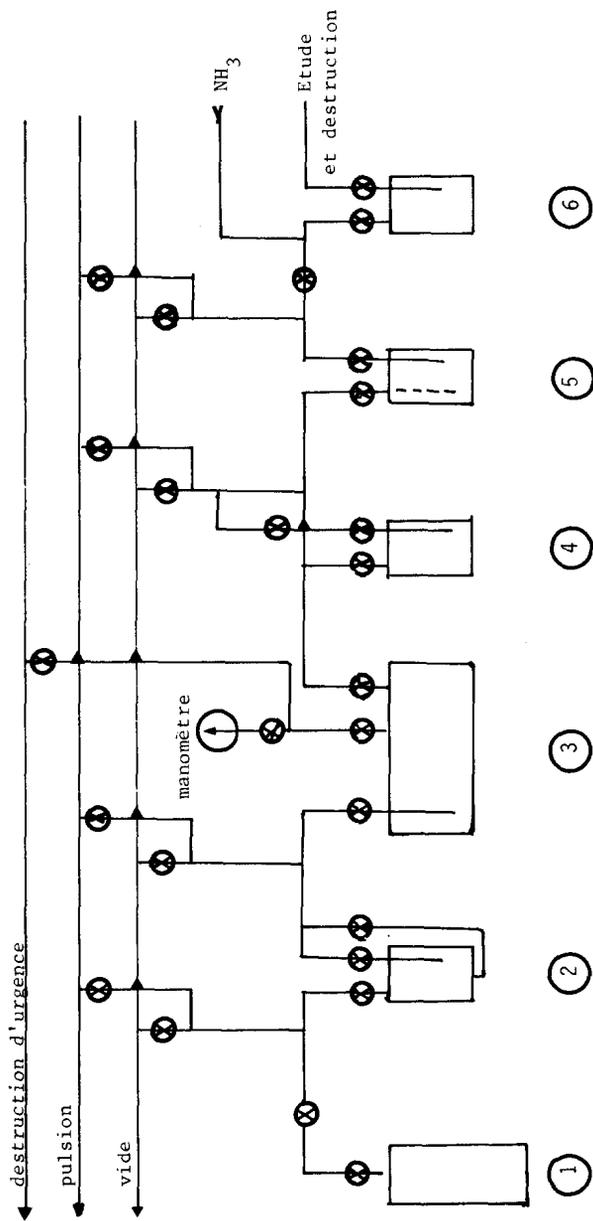


Fig. 1. Rampe de manipulation de melanges MF-HF-NH₃.

- 1 : Bouteille HF
- 2 : Prélèvement HF
- 3 : Electrolyse
- 4 : Conductimétrie
- 5 : Prélèvement HF purifié et addition NH₃ (les entrée - sortie peuvent être inversées)
- 6 : Mélange avec HF

pots commerciaux ont été modifiées au laboratoire pour permettre le montage, d'une part de deux vannes (entré-sortie), d'autre part d'un tuyau plongeur permettant le siphonage du liquide.

Les transferts de solution liquides se font par siphonage (par aspiration mécanique, par dépression due au refroidissement du récipient de prélèvement ou par surpression assurée par de l'argon sec). Les cryopompes ne sont jamais utilisés pour le transfert des solutions HF-NH₃ afin d'éviter une modification de composition du mélange.

Afin d'éviter le dépôt de fluorure d'ammonium solide (ou d'un autre composé défini) dans les canalisations, nous ne soumettons pas au vide les parties de la rampe où séjourne le liquide.

Les raccordements ponctuels d'appareillages d'étude (cellule calorimétrique, densimètre, etc...) sont assurés par des raccords "swagelock" en téflon, deux vannes d'arrêt sont placées en amont et en aval de ce raccord pour éviter toute remise à l'air.

Les appareillages fixes et les circuits de la rampe où un dépôt de NH₄F peut se produire sont également raccordés à l'aide de "swagelock" en téflon. Cette précaution permet un démontage rapide et éventuellement un nettoyage à l'eau suivi d'un séchage.

Avant chaque manipulation, le circuit de la rampe concerné est rincé à l'aide d'un échantillon de la solution étudiée.

Purification de HF

Le fluorure d'hydrogène utilisé est un produit technique PCUK de pureté annoncée supérieure à 99,8 %. La présence d'une très faible quantité d'eau peut fausser l'étude des propriétés et une purification est nécessaire. Elle est réalisée par électrolyse.

La cuve d'électrolyse en PTFE (figure 2) a été réalisée au laboratoire. L'appareil est placé dans un bain de méthanol maintenu à basse température par un serpentin dans lequel circule le méthanol provenant d'un ensemble Ultra Kryostat UK30DL. En travaillant à une température inférieure à 0°C, on limite la tension de vapeur de HF et l'élimination des gaz d'électrolyse par pompage est possible.

Les électrodes sont en nickel, l'électrolyse est effectuée sous 10 Volts. La marche de la purification est suivie par diminution du courant d'électrolyse.

Après purification, le fluorure d'hydrogène est prélevé dans le pot de mélange par cryopompage afin d'éviter le transfert d'ions métalliques provenant des électrodes. La pureté peut être contrôlée par conductimétrie.

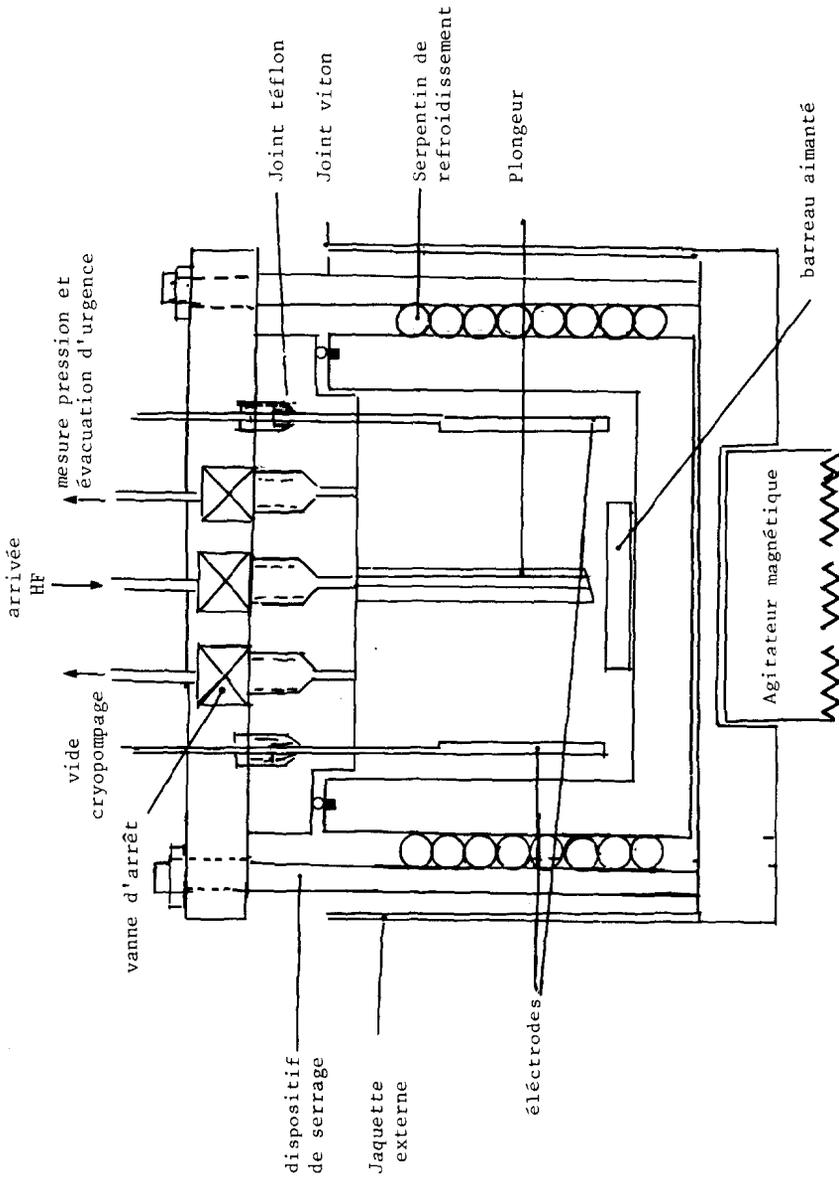


Fig. 2. Schéma de principe de l'électrolyseur de purification.

Préparation des solutions HF - NH₃ et HF - NH₃ - MF

L'ammoniac utilisé est un produit "N 45" de l'Air Liquide de pureté annoncée supérieure à 99,995 % (la teneur en eau étant inférieure à 50 p.p.m. évite toute purification). Le mélange est effectué par des additions successives de petites quantités d'ammoniac gazeux (500 cm³ sous la pression normale) dans le fluorure d'hydrogène maintenu à la température de l'azote liquide. Cette technique opératoire permet d'une part un contact lent et progressif des deux substances et d'autre part d'atteindre approximativement la concentration désirée. Le mélange est ensuite dosé chimiquement. Dans ce but, un prélèvement est effectué par siphonage dans un récipient en PVF2. Ce prélèvement est ensuite dilué dans l'eau froide par pulsion. L'excès de HF (par rapport à NH₃) est dosé par la soude. La connaissance de la masse totale du prélèvement et de l'excès de HF permet de calculer la fraction molaire en NH₃ du mélange. Ce dosage peut être recoupé par un dosage d'ammoniac par la méthode de Kjeldahl. Nous limitant à l'étude de solutions, un examen préalable du diagramme HF-NH₃ [1] nous permet de rester dans les compositions correspondant au domaine d'existence de la phase liquide.

Les solutions HF-NH₃-MF sont préparées par addition (par soutirage) d'une quantité connue (par pesée) d'un mélange HF-NF₃ préalablement dosé, dans un récipient en PTFCE contenant déjà l'échantillon de fluorure alcalin introduit en boîte à gants.

Élimination des produits après étude

Après étude les produits de réaction sont traités de deux manières différentes selon leur tension de vapeur :

- si la tension de vapeur est faible (de l'ordre de 50 torrs) les produits de réaction sont éliminés au moyen d'une trompe à eau dans un bac où l'addition de soude entraîne la neutralisation de la solution
- si la tension de vapeur est élevée, le mélange est refroidi à la température de l'azote liquide et l'aspiration a lieu comme précédemment lors du réchauffage de la solution.

ETUDE DES SOLUTIONS HF-NH₃ DANS LE DOMAINE DE COMPOSITION RICHE EN HF : MESURE DE LA TENSION DE VAPEUR TOTALE

Outre l'aspect corrosif et dangereux des bains anhydres de HF-NH₃, la manipulation de ces solutions est délicate. Un problème important est de chercher à éviter la variation de la concentration du bain par dépôt de composés définis (NH₄F ou NH₄F,xHF). En raison de ces difficultés, la

détermination des pressions de vapeur a été réalisée grâce à un appareillage et une technique simples, le but de ce travail n'étant d'ailleurs pas d'obtenir une précision poussée sur ces mesures (précision de toute façon illusoire dans ce genre de manipulation).

Appareillage (figure 3) et technique opératoire

La cellule et le dispositif de mesure de pression sont directement adaptable à la rampe grâce à des raccords "swagelock".

(a) La cellule

Il s'agit d'un pot commercial (Viennot) de volume 60 cm^3 en polytétrafluoroéthylène où la solution est introduite par siphonage. La cellule contenant le bain à étudier est refroidie à la température de l'azote liquide et alors placée sous vide dynamique (pompe à palettes) pour éliminer les éventuels incondensables (traces d'air par exemple) qui pourraient fausser par la suite la mesure de pression. La régulation de la température de la solution (à une température inférieure ou au plus égale à celle de l'ensemble de l'installation) est effectuée soit, à l'aide d'un bain de glycol refroidi par un serpentín en cuivre dans lequel circule du méthanol provenant d'un Ultra Kryostat soit, à l'aide d'une régulation à air pulsé qui maintient tout l'ensemble de l'installation à une même température (comprise entre 0 et 25°C). Une agitation homogénéise la température du bain.

(b) Dispositif de mesure de pression

La mesure de pression est réalisée à l'aide d'un manomètre différentiel en acier inoxydable. La contre-pression dans cet instrument est ajustable grâce à une sortie sur un groupe de pompage à palettes où à une entrée d'azote, elle est mesurée grâce à un vacuomètre étalonné à l'aide d'une colonne de mercure. L'utilisation d'un manomètre différentiel consiste donc à retenir la pression d'équilibre déduite du palier d'enregistrement. Alors que les vannes et canalisations sont réalisées en P.T.F.C.E., il n'a pas été possible dans le cas du manomètre différentiel de s'affranchir de l'emploi du métal. Mais le contact a lieu uniquement avec la phase vapeur ce qui limite la corrosion. Afin d'atténuer la durée de contact, à l'issue de chaque mesure de pression, la vapeur est condensée par refroidissement de la cellule à la température de l'azote liquide et isolée du dispositif de mesure.

Après chaque cycle d'étude la solution est détruite par aspiration à la trompe à eau dans une solution de soude. L'installation est rincée à l'eau, séchée puis remontée.

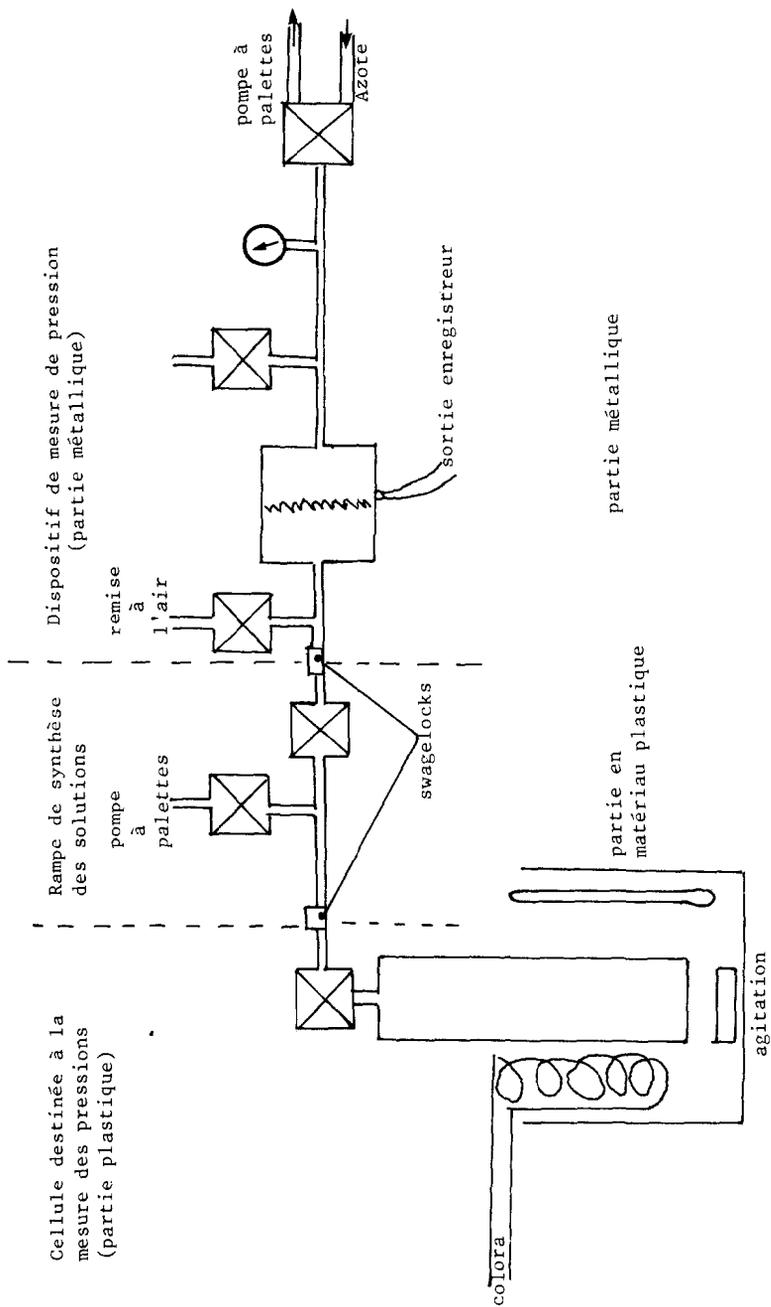


Fig. 3 Appareillage de mesure de pression de vapeur totale

(c) Test de l'installation

Des mesures de pressions de vapeur ont été effectuées sur le diéthyléther, la cellule dans ce cas est un pot en monel, ce afin d'éviter une altération du plastique par le solvant organique. Les valeurs obtenues recourent celle de la littérature (tableau I).

Tableau I

Pression de vapeur du diéthyléther

Température (°C)	Pression (torr) nos résultats	littérature [2]
- 10	105	110
0	200	190
18	410	400

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Bréda et Rolin [3] ont effectué des mesures de pressions de vapeur au-dessus de bains de composition comprise entre NH_3 , 2HF et NH_3 , 4HF. Nous avons complété ces mesures en les étendant à des solutions plus diluées en ammoniac, les fractions molaires correspondantes se situent entre $x_{\text{NH}_3} = 0$ et $x_{\text{NH}_3} \approx 14\%$. Les résultats sont consignés dans le tableau II et permettent le tracé de courbes de pression de vapeur en fonction de la température (figure 4).

A partir de cette représentation, il est possible de tracer un réseau de courbes $\text{Log } P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ figure 5. Enfin sur la figure 6 sont présentés les trois isothermes $+20^\circ\text{C}$, $+10^\circ\text{C}$ et 0°C . Sur cette figure sont portées les pressions de vapeur au-dessus de HF pur aux trois températures considérées, ces valeurs sont celles trouvées dans la littérature [4,5,6]. Il y a concordance entre ces dernières valeurs et nos mesures.

L'examen des isothermes montre une variation linéaire de la pression totale en fonction de la concentration (à la précision des mesures), il en est de même de la variation de la pente de ces isothermes en fonction de la température et ce, entre 0 et 20°C . Ceci nous amène à proposer une relation permettant, dans le domaine de température considéré, d'évaluer la pression de vapeur totale en fonction de la fraction molaire x_{NH_3} et de la température θ (degrés C) de la solution envisagée.

$$p(\text{torr}) = (-1,34 \theta - 19,5) x_{\text{NH}_3} + p_0$$

p_0 étant la tension de vapeur de HF anhydre à la température θ .

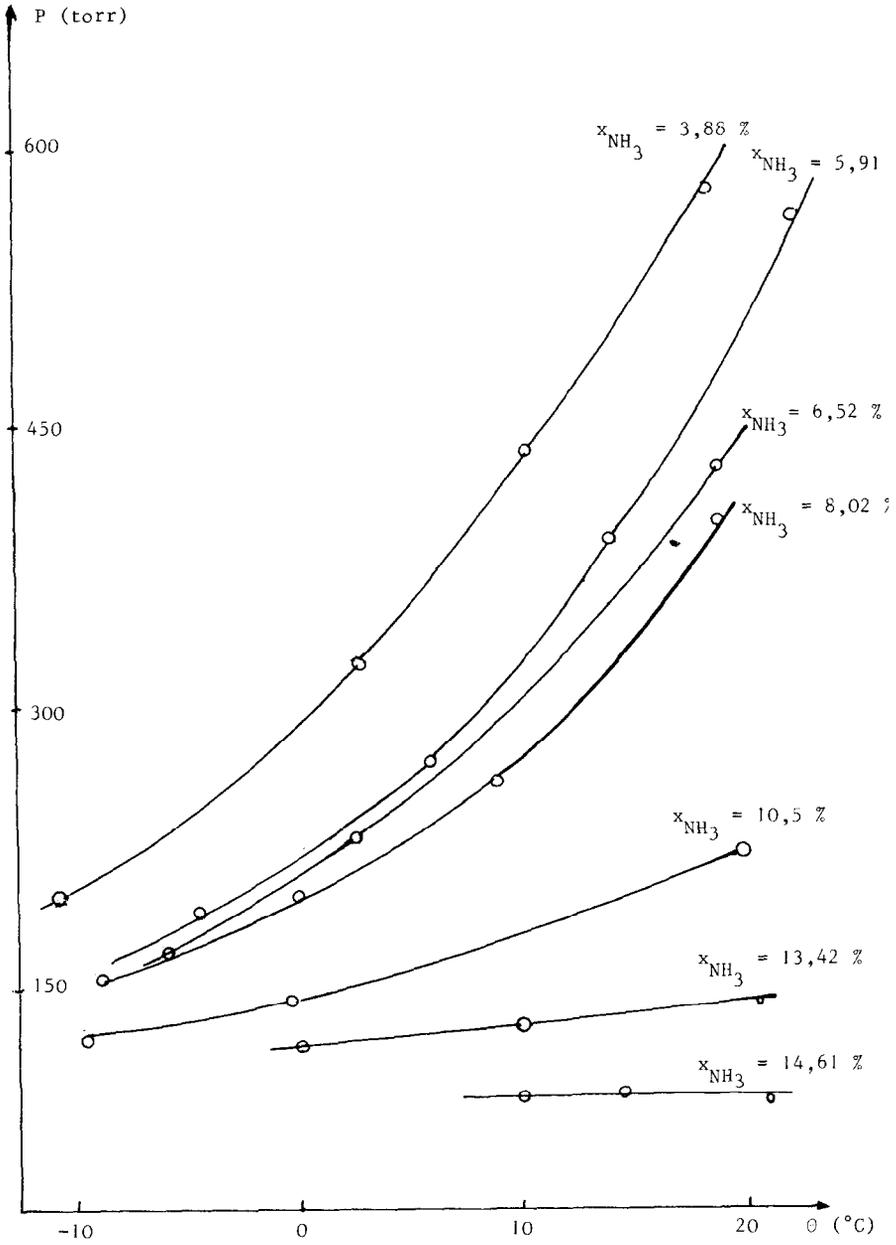


Fig. 4 Pressions de vapeur totale en fonction de la température

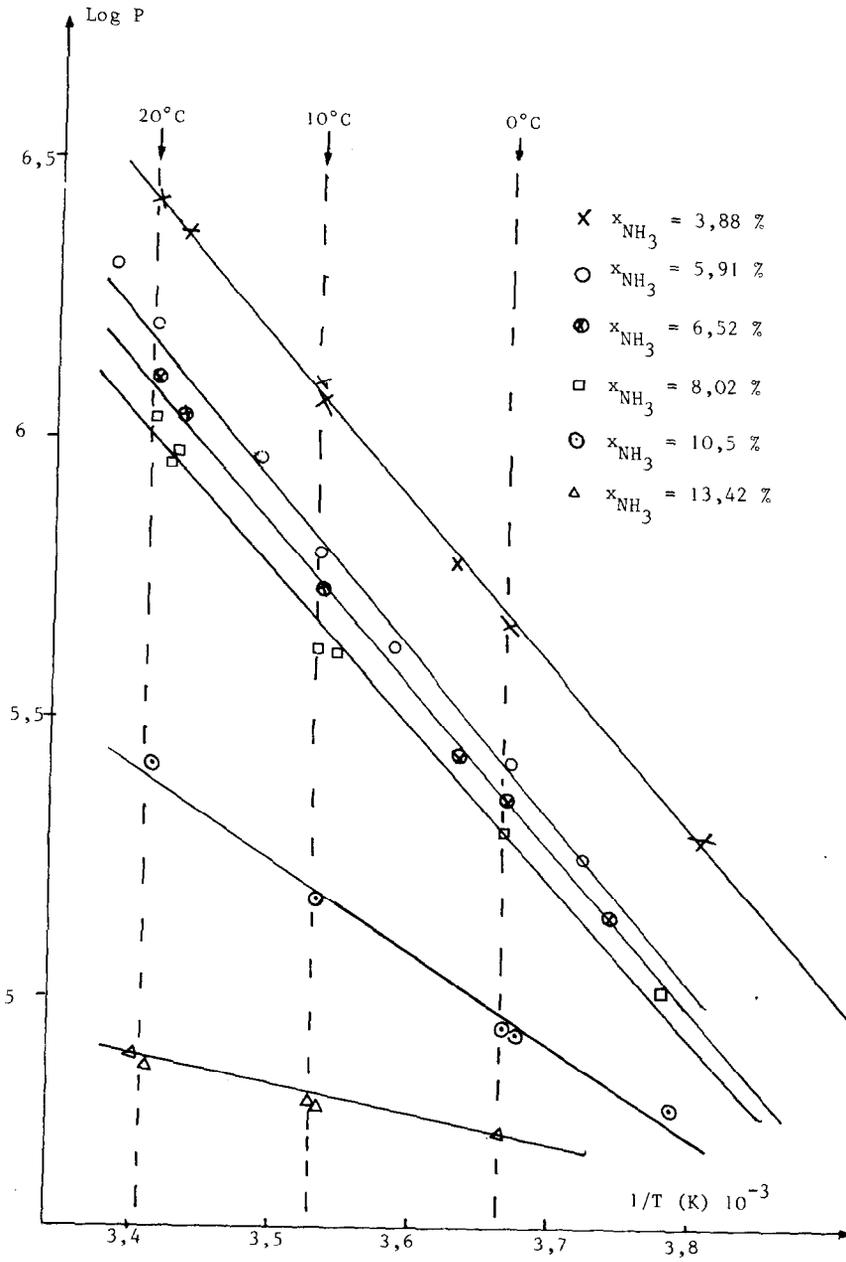


Fig. 5 Réseau de courbes $\text{Log } P = f(1/T)$

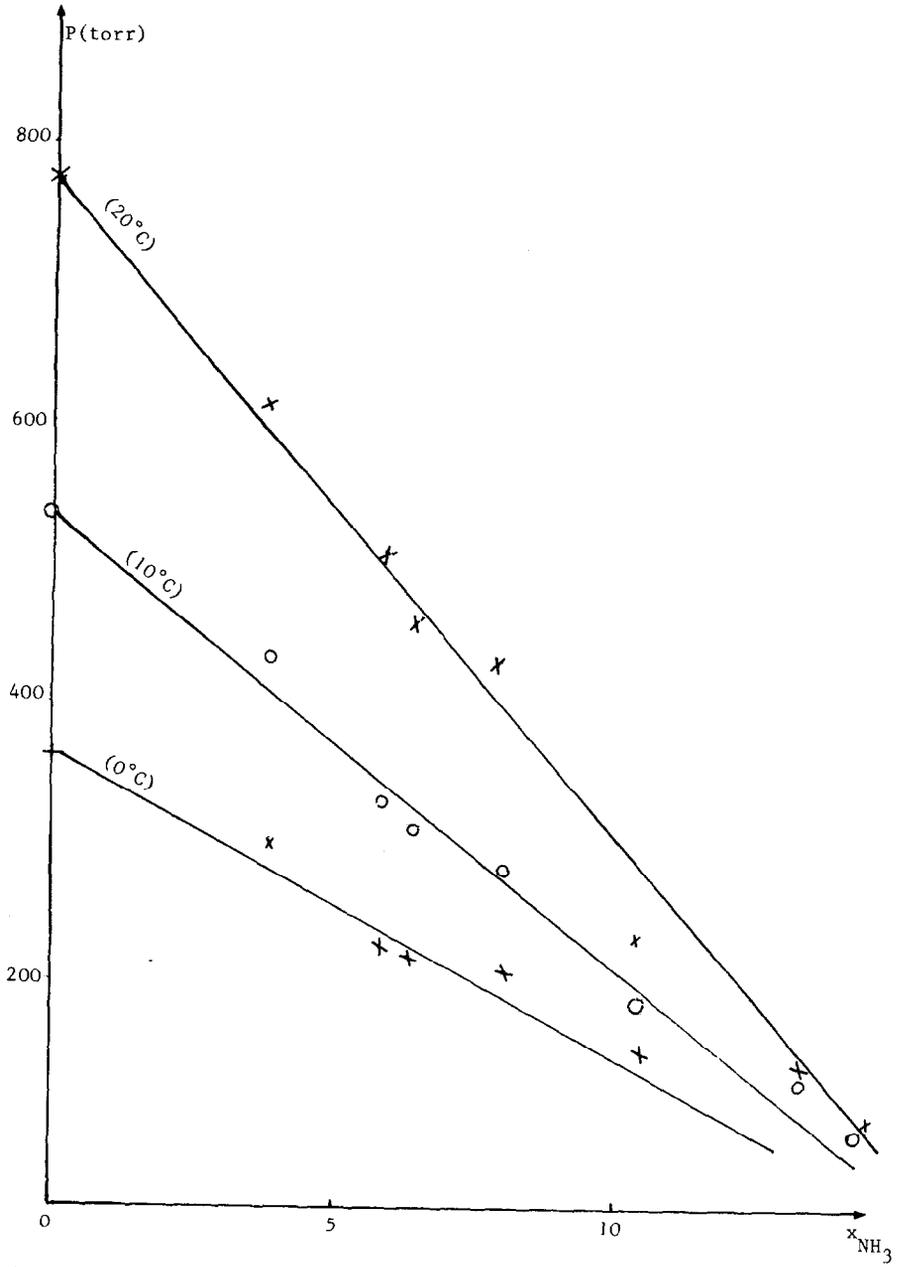


Fig. 6 Pression de vapeur totale en fonction de la fraction molaire x_{NH_3}

Tableau II

Pressions de vapeur totale au-dessus des solutions HF-NH₃

Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 3,88 \%$				
Température (°C)	-10,5	2,8	10,5	18,5
Pression (torr)	200	325,5	446	582
Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 5,91 \%$				
Température (°C)	-4,5	6	14	22,5
Pression (torr)	193	272	390,8	567
Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 6,52 \%$				
Température (°C)	-6	2,5	18,9	
Pression (torr)	174	236	431,8	
Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 8,02 \%$				
Température (°C)	-9	0	9	19
Pression (torr)	158,6	204	269	397,8
Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 10,5 \%$				
Température (°C)	-9,5	-0,5	12	20
Pression (torr)	123	144	163	226,5
Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 13,42 \%$				
Température (°C)	0	10	20,5	
Pression (torr)	120	126	138	
Fraction molaire $x_{\text{NH}_3} = 14,61 \%$				
Température (°C)	10	14,5	21	
Pression (torr)	90	92	88	

CONCLUSIONS

L'appareillage réalisé pour la manipulation des bains anhydres HF-NH₃ a permis de mesurer les pressions de vapeur totale au-dessus des solutions diluées en ammoniac aux températures 0, 10 et 20°C. Les courbes obtenues permettent de déterminer la pression de vapeur au-dessus d'un mélange HF-NH₃ dans ce domaine de température, connaissance importante pour les bains destinés à la fabrication du fluor. D'autres déterminations sont en cours sur ce type de solutions, en particulier les mesures de densité, conductivité, chaleurs de vaporisation. L'étude de l'influence de l'addition d'un fluorure alcalin est aussi envisagée.

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour son aide (contrat n° 77.7.2004).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.D. EULER et E.F. WESTRUM Jr. J. Phys. Chem. 65 (1961) 1291
- 2 Handbook of Chemistry and Physics 58th Edition
- 3 F. BREDI et J. ROLIN Bull. Soc. Chim. 5 (1972) 1749
- 4 R.L. JARRY et W.F. DAVIS J. Phys. Chem. 57 (1953) 600