

# INFLUENCE DE L'OXYDE NITRIQUE ET D'AUTRES INHIBITEURS SUR L'OXYDATION LENTE DE L'ÉTHÉR<sup>1</sup>

ANDRÉ LEMAY<sup>2</sup> ET CYRIAS OUELLET

## RÉSUMÉ

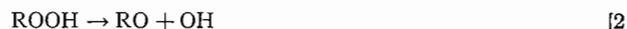
L'action de petites quantités d'oxyde nitrique sur l'oxydation lente de l'éther diéthylique en phase gazeuse dépend essentiellement du moment où l'on injecte cet inhibiteur. L'hypothèse d'une initiation secondaire des chaînes par décomposition d'un hydroperoxyde insensible à NO explique les faits observés: inhibition puissante et durable au début de la réaction, puissante mais brève durant la baisse de pression, nulle au moment où l'oxygène est épuisé, faible après la disparition de l'oxygène. Dans les conditions où il ne s'accumule pas d'hydroperoxyde, on n'observe qu'une inhibition simple. Le propylène exerce les mêmes effets mais est 10 fois moins actif. Le formaldéhyde n'inhibe la réaction que s'il est injecté avant les réactifs. L'inhibition par l'acide bromhydrique se complique d'une activation de la surface.

## INTRODUCTION

Le présent mémoire contient une description des phénomènes provoqués en ajoutant de petites doses d'inhibiteurs à diverses époques d'une oxydation lente en phase gazeuse. Dans une telle réaction, on peut envisager deux modes d'initiation des chaînes. Au début, l'attaque par l'oxygène donne lieu à une initiation du type



processus rare mais donnant naissance à des chaînes longues. Lorsque la réaction est assez avancée pour qu'il y ait accumulation appréciable d'un produit peroxydique, la décomposition de ce dernier



fait apparaître un nouveau mode d'initiation de chaînes du type



qui peut devenir prépondérant. Un mécanisme de ce genre a été postulé par Niclause (8) ainsi que McDowell et Farmer (6) pour l'oxydation de l'acétaldéhyde. On peut supposer qu'un inhibiteur agira différemment suivant que la réaction est plus ou moins avancée. Par exemple, l'action de l'oxyde nitrique pourrait être puissante sur les chaînes longues et rares initiées suivant [1], mais nulle sur la décomposition [2] et faible sur les chaînes nombreuses mais courtes initiées par [3].

Dans le but de vérifier ces hypothèses, nous avons injecté des inhibiteurs à diverses époques, au cours de l'oxydation lente de l'éther diéthylique en phase gazeuse, réaction étudiée par Eastwood et Hinshelwood (2) et par Lemay et Ouellet (4). Ces derniers ont montré qu'on peut effectuer cette réaction dans des conditions où elle présente deux phases nettement séparées: une phase initiale de consommation d'oxygène, avec baisse de la pression totale et accumulation d'un hydroperoxyde, et une seconde phase caractérisée par la décomposition de l'hydroperoxyde et un accroissement de pression. Cette seconde phase se révèle le plus clairement après la disparition complète de l'oxygène. La montée de pression qui l'accompagne a été prise à tort comme mesure de la vitesse

<sup>1</sup>Manuscrit reçu le 1 octobre 1956.

Contribution du Département de Chimie, Université Laval, Québec. Travail subventionné par un octroi (DRB-5001-09) du Comité de Recherches pour la Défense.

<sup>2</sup>Boursier du Conseil National de Recherches. Adresse actuelle: Canadian Armament Research and Development Establishment, Valcartier, Qué.

d'oxydation (2). L'oxydation de l'éther, parce qu'elle a lieu à des températures relativement basses où les peroxydes ont une vie assez longue, a été choisie comme objet de cette étude.

#### MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

L'appareil et le mode opératoire employés pour étudier la réaction d'oxydation ont été décrits précédemment (3, 4); la chambre à réaction est un cylindre en Pyrex de  $4.4 \times 14$  cm. et les variations de pression sont enregistrées électriquement. Pour injecter au moment choisi une petite quantité d'un gaz étranger, on se sert d'un tube capillaire qui pénètre jusqu'au centre de la chambre. De cette façon, le gaz ajouté se répand rapidement dans tout le mélange en réaction. La quantité injectée se lit directement sous forme d'un saut brusque enregistré par le manomètre. On tient compte, lorsqu'il y a lieu, du gaz emprisonné dans l'injecteur, dont le volume est 1% de celui de la chambre. Cet injecteur capillaire sert aussi à aspirer des échantillons du mélange gazeux dans un analyseur magnétique servant au dosage de l'oxygène résiduel.

L'éther est débarrassé de l'eau et des peroxydes par passage à travers une colonne d'alumine activée (1). L'oxygène provient d'un cylindre et les autres gaz, de marque Mathieson, sont prélevés directement des cylindres. Le formaldéhyde est préparé par chauffage de paraformaldéhyde.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sur les figures, un trait pointillé indique la pression au cours d'une réaction témoin, tandis qu'un trait plein représente la pression au cours de la réaction étudiée, avant et après l'injection d'inhibiteur. Le moment où a lieu l'injection est marqué par une flèche. Ces variations de pression sont enregistrées de façon continue à 0.1 mm. Hg près.

##### *Addition d'oxyde nitrique*

L'oxyde nitrique a été ajouté de trois façons: (a) en l'injectant dans la chambre à réaction évacuée, immédiatement avant d'y introduire les réactifs, (b) en l'injectant après les réactifs, à divers moments au cours de la réaction et (c) en l'incorporant au mélange froid de réactifs avant l'introduction de ces derniers dans la chambre. On verra que les effets produits sont très différents.

Au début de la réaction, il n'y a pas d'hydroperoxyde dans le système; l'oxydation est initiée uniquement suivant le mode [1]. L'injection de 0.3 mm. d'oxyde nitrique dans la chambre à réaction avant l'introduction des réactifs ou immédiatement après cette dernière (figure 1A) réduit le taux d'abaissement de la pression et de la consommation de l'oxygène (figure 2A) par un facteur de l'ordre de 30, ce qui donne une indication grossière de la longueur des chaînes à cette époque de la réaction. Il en résulte une longue période d'induction durant laquelle l'oxyde nitrique est consommé lentement par les radicaux qu'il attaque.

Lorsque la réaction est plus avancée, il s'est accumulé de l'hydroperoxyde et le second mode d'initiation [3] devient important. On sait (10) que l'oxyde nitrique n'inhibe pas la décomposition de l'hydroperoxyde de butyle tertiaire. Par analogie, on peut prévoir que cet inhibiteur n'empêchera pas la décomposition [2], mais bloquera seulement les chaînes qui en résultent, tarissant ainsi la source de régénération de l'hydroperoxyde. On constate, en effet, que l'injection d'environ 3 mm. d'oxyde nitrique arrête temporairement la consommation d'oxygène (figure 2B), démasquant ainsi l'accroissement de pression (figure 1B) provenant de la décomposition de l'hydroperoxyde et peut-être

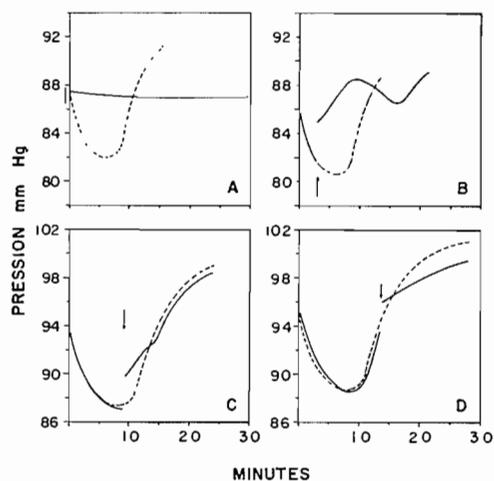


FIG. 1. Courbes de pression de réactions normales (en pointillé) de mélanges équimoléculaires d'éther et d'oxygène à 168° C. et de réactions inhibées (traits pleins) par l'injection d'oxyde nitrique aux moments indiqués par des flèches.

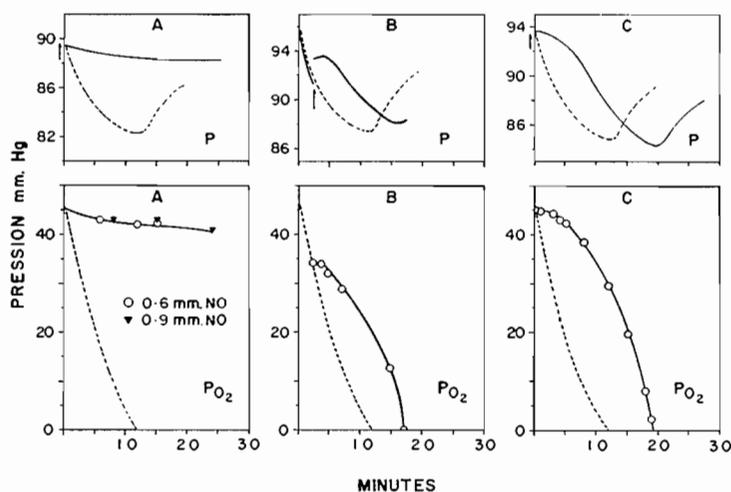


FIG. 2. A et B—Influence de l'oxyde nitrique ajouté avant ou pendant la réaction sur la pression totale  $P$  et la pression partielle  $P_{O_2}$  de l'oxygène.

C—Influence du peroxyde d'azote (0.7 mm.) ajouté avant les réactifs. Mélanges équimoléculaires à 168° C. Les courbes pointillées se rapportent aux réactions normales.

aussi d'autres réactions secondaires. Cependant, l'inhibiteur est consommé assez rapidement par les radicaux provenant de [2] et [3], de sorte qu'après un arrêt temporaire, les chaînes d'oxydation reprennent leur cours et la pression se met de nouveau à baisser jusqu'à épuisement de l'oxygène. A partir de ce moment, la pression s'élève de nouveau par suite de la décomposition, tout comme elle le faisait durant la période d'inhibition. Les amplitudes totales des deux baisses et des deux hausses de pression sont sensiblement les mêmes que si ces variations n'avaient pas été interrompues, comme on peut s'en rendre compte en les comparant avec celles de la réaction témoin (courbe pointillée).

A l'époque du minimum de pression, c'est-à-dire au moment où il ne reste plus d'oxygène, la réaction devient insensible à 3 mm. d'oxyde nitrique (figure 1C). On voit, de plus,

que ce gaz est consommé, probablement par des radicaux provenant de la décomposition de l'hydroperoxyde, puisque la courbe ascendante de pression rejoint bientôt celle de la réaction témoin.

Un peu plus tard (figure 1D) l'oxyde nitrique (2.5 mm.) inhibe partiellement la hausse de pression. Ceci porte à croire qu'à cette époque avancée de la réaction, l'accroissement de la pression ne résulte plus uniquement de la décomposition d'un hydroperoxyde, mais aussi de la décomposition en chaîne, sensible à l'oxyde nitrique, d'un autre produit. Il s'agit peut-être, dans notre cas, d'une pyrolyse de l'acétaldéhyde induite par des traces d'oxygène (5) ou par les radicaux provenant de la réaction [2]. Nous avons constaté que l'importance relative de cette inhibition tardive croît avec la proportion d'éther dans le mélange initial.

Les résultats décrits ci-dessus ont été obtenus à 168° C. avec des mélanges équimoléculaires d'éther et d'oxygène. On observe des effets semblables (3) en se servant de mélanges contenant un excès de l'un ou l'autre réactif, soit 33% et 67% d'éther en volume. Pour les mélanges riches en éther, on trouve que l'inhibition par injection d'oxyde nitrique avant les réactifs est un peu moins forte que pour les mélanges équimoléculaires; par contre, l'inhibition par injection après le minimum de pression est un peu plus forte.

L'incorporation préalable de 3% d'oxyde nitrique à un mélange froid quelques minutes avant l'introduction de ce dernier dans la chambre à réaction a pour conséquence une période d'induction d'environ 20 minutes, après laquelle les variations de pression (figure 3) sont celles d'une réaction normale un peu ralentie. L'arrêt initial de la réaction est donc moins prolongé que celui qu'on obtient en injectant ce gaz avant les réactifs. Une partie de l'oxyde nitrique disparaît probablement par réaction avec l'oxygène.

#### *Action de l'oxyde nitrique sur une réaction catalysée par la surface*

S'il est possible d'effectuer la réaction dans des conditions où l'hydroperoxyde ne s'accumule pas, on doit s'attendre à des effets plus simples. Ces conditions ont été réalisées en induisant de chlorure de potassium les parois de la chambre à réaction. On sait déjà (4, 9) qu'une telle surface catalyse la décomposition de l'hydroperoxyde au point de supprimer la baisse initiale de pression et de donner lieu à des courbes de pression telles que les courbes pointillées de la figure 4, pour les réactions non inhibées. Dans ces conditions, l'inhibiteur produit toujours un arrêt simple et prolongé de la réaction, comme on le voit en injectant 1 mm. d'oxyde nitrique avant les réactifs (figure 4A) ou 3 mm. au bout de 4 minutes (figure 4B).

L'inhibition est prolongée parce que la trace d'hydroperoxyde présente n'engendre pas assez de radicaux pour détruire tout l'inhibiteur ajouté et permettre à la réaction de reprendre son cours. On peut dire que l'inhibition sera prolongée toutes les fois qu'il reste un excès d'oxyde nitrique après épuisement de l'hydroperoxyde. Ceci a été vérifié pour une réaction telle que celle de la figure 1, s'effectuant dans un vase à surface non traitée. Il suffit d'ajouter au bout de 4 minutes de l'oxyde nitrique en excès (13 mm.) pour que la hausse de pression semblable à celle de la figure 1B soit suivie, non plus d'une baisse, mais d'un long palier indiquant que la décomposition de l'hydroperoxyde n'a pas suffi à éliminer l'inhibiteur.

On peut rapprocher ces effets de l'inhibition bien connue de la pyrolyse des hydrocarbures par l'oxyde nitrique (13). Ils en diffèrent cependant par plusieurs particularités. L'inhibition de l'oxydation de l'éther obtenue par injection avant les réactifs est beaucoup plus puissante que celle des pyrolyses. Par exemple, on voit sur la figure 5 qu'une

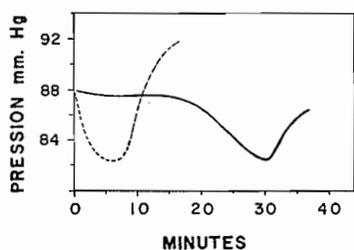


FIG. 3. Courbe de pression totale pour un mélange contenant 3 mm. d'oxyde nitrique incorporé à froid.

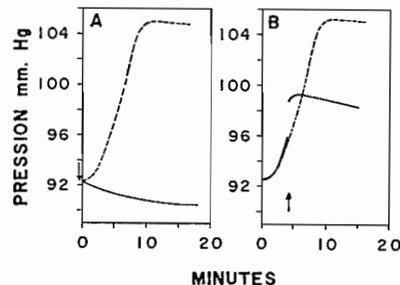


Fig. 4. Réaction d'un mélange équimoléculaire à 168°C., dans un récipient enduit de chlorure de potassium. Réaction normale en pointillé; réaction inhibée en trait plein.

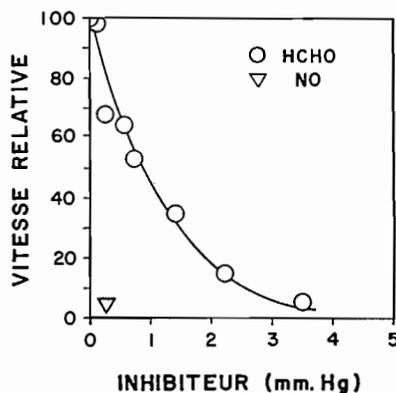


FIG. 5. Vitesses relatives de la réaction dans un mélange équimoléculaire à 168°C., en fonction des quantités de formaldéhyde et d'oxyde nitrique injectées avant les réactifs.

inhibition d'environ 95% est produite par 0.3% d'oxyde nitrique. La réaction dite résiduelle, si intéressante dans le cas des pyrolyses (12, 14), est ici pratiquement inexistante. On ne sait pas dans quelle mesure l'atténuation du pouvoir inhibiteur de l'oxyde nitrique au cours d'une pyrolyse est susceptible d'être expliquée par un mécanisme d'initiation secondaire analogue à celui que nous postulons.

#### *Addition de peroxyde d'azote*

On doit se demander dans quelle mesure l'inhibition peut être attribuable au peroxyde d'azote formé par réaction de l'oxyde nitrique avec l'oxygène. On sait que ce gaz inhibe l'oxydation de l'acétaldéhyde (7). Un certain nombre des expériences décrites ci-dessus ont été répétées en remplaçant l'oxyde par le peroxyde (3). Ajouté avant ou durant la réaction, cet inhibiteur ne provoque qu'un bref ralentissement (de 2 à 5 minutes) de la variation de pression et de la consommation d'oxygène, comme on le voit sur la figure 2C. Son action est beaucoup plus faible que celle de l'oxyde, n'est pas fonction de l'époque de l'injection et ne semble pas être accompagnée de la consommation du gaz ajouté. Ces différences suffisent à montrer que, dans l'ensemble, les effets décrits dans la section précédente sont attribuables directement à l'oxyde nitrique.

L'oxydation des hydrocarbures par le peroxyde d'azote est bien connue. Dans quelques expériences à 189°C. avec des mélanges équimoléculaires d'éther et de peroxyde d'azote,

nous avons observé des augmentations de pression de l'ordre de 10% en 30 minutes. Nous avons vérifié que, vers 170° C., cette réaction est trop lente pour intervenir dans les effets décrits plus haut, surtout aux faibles pressions partielles de peroxyde d'azote employées. Nous n'avons pas encore étudié cette réaction en détail.

#### *Addition de propylène*

Le propylène exerce, sur les divers stages de la réaction, une action sélective (3) semblable à celle de l'oxyde nitrique; cependant, les quantités de propylène requises pour produire les mêmes effets sont environ 10 fois plus grandes. Il est à noter que ce rapport est le même que pour l'inhibition des pyrolyses par ces deux gaz.

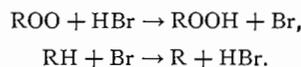
#### *Addition de formaldéhyde*

Le comportement du formaldéhyde est singulier; il n'agit que s'il est injecté avant les réactifs. Dans ce cas, il provoque une période d'induction semblable à celle de la figure 3, d'autant plus longue que la quantité injectée est plus grande, et suivie d'une réaction à peu près normale. Cette inhibition initiale est représentée sur la figure 5. Par contre, si le formaldéhyde est ajouté durant la baisse ou la hausse de pression, il ne modifie pas le cours de la réaction. La courbe de pression rejoint en moins d'une minute celle de la réaction témoin, montrant que le gaz ajouté est rapidement consommé et reste sans effet sur le cours de la réaction.

On peut donc dire que le formaldéhyde inhibe fortement l'oxydation initiée par le processus [1], mais non celle initiée par [3] et qu'il n'affecte ni la décomposition ni la régénération de l'hydroperoxyde. Il se peut que le formaldéhyde s'attaque à un porteur de chaînes qui intervient uniquement dans l'oxydation primaire, ou qu'il détruit aussi un porteur des chaînes secondaires, mais par une réaction telle que  $\text{OH} + \text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$  qui engendre un nouveau radical capable de propager la chaîne. Dans ce cas, le fait que cet inhibiteur devient inactif quelques instants après le début de la réaction indiquerait que l'initiation secondaire devient très tôt prépondérante. Un autre type d'explication consiste à supposer que le formaldéhyde est rapidement éliminé du système par réaction avec un produit, par exemple un peroxyde ou un alcool. Dans ce cas, cependant, on s'attendrait à ce qu'il ne devienne inactif qu'après un temps assez long.

#### *Addition d'acide bromhydrique*

On sait que l'acide bromhydrique peut catalyser un transfert d'hydrogène (11) par un mécanisme tel que



Il était donc intéressant d'étudier son action sur notre réaction (3). Au lieu de l'accélération prévue de la phase initiale, on observe une période d'induction d'environ 4 minutes suivie d'une réaction normale, quand on injecte 0.5 mm. de ce gaz avant les réactifs. Si on l'ajoute après les réactifs, il n'y a plus de période d'induction, mais la baisse et la hausse de pression sont ralenties. Il n'a pas été possible d'étudier en détail les effets de ce gaz, car il altère l'activité de la surface de telle façon que les réactions effectuées subséquentement ressemblent en tous points à celles que l'on obtient lorsque la surface est enduite de chlorure de potassium (courbes pointillées de la figure 4). Il semble donc agir à la fois comme inhibiteur des chaînes d'oxydation et comme catalyseur de la décomposition hétérogène du peroxyde.

## CONCLUSION

Les effets très complexes produits par l'injection de petites doses d'inhibiteurs à diverses étapes de l'oxydation lente de l'éther s'expliquent dans l'hypothèse d'un double mode d'initiation des chaînes. En variant la dose et le moment de l'injection, on peut contrôler le cours de la réaction. L'application de cette méthode à d'autres oxydations révélerait sans doute des particularités intéressantes susceptibles d'aider à en élucider le mécanisme.

## REMERCIEMENTS

Les auteurs adressent leurs remerciements au Conseil national de Recherches pour les bourses accordées à l'un d'eux (A.L.) et au Comité des Recherches pour la Défense, par lequel ce travail a été subventionné (octroi DRB-5001-09; Projet D44-5001-09).

## SUMMARY

The effect of small quantities of nitric oxide upon the slow, gas-phase oxidation of diethyl ether depends essentially upon the moment at which this inhibitor is injected. By assuming that the decomposition of a hydroperoxide, not sensitive to nitric oxide, acts as a secondary chain-initiating process, it is possible to account for the observed effects. The inhibition is strong and lasting in the early reaction, strong but of short duration during the pressure drop, non-existent at the moment when the oxygen disappears, and weak in the later stages. Under conditions where no hydroperoxide builds up, straight inhibition is observed at all stages. Propylene acts as nitric oxide but is 10 times less potent. Formaldehyde inhibits the reaction only if it is injected before the reactants. Inhibition by hydrobromic acid is complicated by surface activation.

## RÉFÉRENCES

1. DASLER, W. et BAUER, C. D. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **18**, 52 (1946).
2. EASTWOOD, T. A. et HINSHELWOOD, C. N. *J. Chem. Soc.* 733 (1952).
3. LEMAY, A. Thèse, Université Laval, Québec, Qué. (1955).
4. LEMAY, A. et OUELLET, C. *Can. J. Chem.* **33**, 1316 (1955).
5. LETORT, M. *Compt. rend.* **200**, 312 (1935).
6. McDOWELL, C. A. et FARMER, J. B. Fifth symposium on combustion. The Williams & Wilkins Company, Baltimore, Md. 1955. p. 453.
7. McDOWELL, C. A. et THOMAS, J. H. *J. Chem. Soc.* 2217 (1949).
8. NICLAUSE, M. *J. chim. phys.* **49**, 157 (1952).
9. OUELLET, L. et MENARD, C. Communication privée.
10. RALEY, J. H., RUST, F. F. et VAUGHAN, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2767 (1948).
11. RUST, F. F., VAUGHAN, W. E. *et al.* *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2597, 2604, 2609, 2612 (1949).
12. STEACIE, E. W. R. *Atomic and free radical reactions.* Reinhold Publishing Corporation, New York. 1954.
13. STUBBS, F. J. et HINSHELWOOD, C. N. *Proc. Roy. Soc. A*, **200**, 458 (1950).
14. TROTMAN-DICKENSON, A. F. *Gas kinetics.* Butterworth Scientific Publications, London. 1955.