

(19)



(11)

EP 2 620 422 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

31.07.2013 Bulletin 2013/31

(51) Int Cl.:

C06B 43/00 (2006.01)

C06D 5/08 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **13152595.8**

(22) Date de dépôt: **24.01.2013**

(84) Etats contractants désignés:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

Etats d'extension désignés:

BA ME

(30) Priorité: **27.01.2012 FR 1250794**

(71) Demandeur: **CENTRE NATIONAL D'ETUDES
SPATIALES**

75001 Paris (FR)

(72) Inventeur: **Pelletier, Nicolas**

31410 LE FAUGA (FR)

(74) Mandataire: **Domenego, Bertrand et al**

Cabinet Lavoix

2, place d'Estienne d'Orves

75441 Paris Cedex 09 (FR)

(54) **Nouveaux monergols ioniques à base de N₂O pour la propulsion spatiale**

(57) La présente invention concerne de nouveaux monergols à base de N₂O, leur procédé de préparation et leurs utilisations pour la propulsion spatiale.

EP 2 620 422 A1

Description

[0001] La propulsion chimique des satellites est généralement assurée par la décomposition ou la combustion d'ergols produisant ainsi des gaz à très haute température et très forte pression. Les ergols peuvent être de type monergols ou biergols.

[0002] La propulsion biergol est sans conteste l'une des deux technologies les plus utilisées de nos jours, en particulier sur satellites. Son grand volume d'utilisation s'explique notamment par son adoption sur satellites de télécommunication (marché important), de masses élevées, où les poussées mises en jeu sont de gamme supérieure (10N à 400N). Leurs hautes performances (impulsion spécifique (I_{sp})=320s pour une expansion ε de 330, réelle) sont de plus un paramètre de choix qui réduit la quantité d'ergol embarquée pour les longues manoeuvres de transfert en orbite géostationnaire. En revanche, les biergols nécessitent le stockage de deux composés chimiques (un oxydant et un combustible) dans des réservoirs séparés, et impliquent donc une architecture complexe. Le biergol peroxyde d'azote (NTO)/monométhylhydrazine (MMH) est actuellement la combinaison oxydant/réducteur de choix.

[0003] La propulsion monergol constitue la seconde technologie la plus utilisée sur satellites. Sa forme la plus répandue consiste à utiliser un ergol métastable pouvant se décomposer au passage d'un lit catalytique de façon exothermique, ce qui a pour effet de convertir l'ergol en produits gazeux à haute température et faible masse molaire. La propulsion monergol dans sa généralité s'adresse aux petites poussées (1 N à 10N) et montre des performances assez moyennes. L'hydrazine (N_2H_4) est le monergol le plus courant et affiche une I_{sp} de l'ordre de 210s à $\varepsilon=80$ (réelle). Son avantage majeur est de reposer sur une architecture assez simple en raison de la présence d'un unique ergol. Néanmoins, l'utilisation de l'hydrazine et de ses dérivés méthylés (MMH ou UDMH) présente des risques importants en termes de fabrication, manipulation et opérations du fait de leur sensibilité aux impuretés et, moindrement, à la température et de leur extrême toxicité. Ces contraintes sont génératrices de procédures opératoires lourdes et de coûts de mise en oeuvre élevés. De plus, l'hydrazine figure actuellement sur la liste des composés listés par REACH (Réglementation chimique européenne), en raison de sa dangerosité (substance cancérigène, mutagène ou toxique, persistante, bioaccumulable ou toxique). De fait, une interdiction potentielle progressive de l'hydrazine puis de ses dérivés est à prévoir et sa substitution pourrait être nécessaire dans un futur proche.

[0004] De nombreuses études sont actuellement menées pour identifier des alternatives qualifiées de « vertes » en raison de leur toxicité réduite comparée à celle de l'hydrazine. Les « ergols verts » recherchés, respectant la réglementation REACH, devront également obéir à des exigences spécifiques au domaine spatial, notamment en termes de stockage à long terme, de stabilités thermique et mécanique (vis-à-vis des chocs, détonation, compression adiabatique, etc.), de large compatibilité avec les matériaux des systèmes de propulsion (réservoirs, tuyauteries, vannes...), de compatibilité avec les contraintes spatiales (points de fusion/ébullition, pression de vapeur etc.), de maîtrise des impacts systèmes (encombrement/masse, assemblage, intégration et tests) tout en présentant des performances élevées (I_{sp} , masse volumique).

[0005] Parmi les alternatives étudiées ont été envisagés des monergols basés sur l'ADN (dinitramide d'ammonium), le HAN (nitrate d'hydroxylammonium) ou encore HNF (nitroformate d'hydrazinium). Leur mise en oeuvre est identique à celle de l'hydrazine mais, contrairement à cette dernière, ces monergols ioniques ont la particularité d'entrer en combustion après leur décomposition catalytique en raison de la présence d'espèces oxydantes et réductrices propices à une oxydo-réduction. Ceci permet d'atteindre, sous l'effet de la température, des I_{sp} légèrement supérieures à celle de l'hydrazine ($I_{sp} = 230s$ à $\varepsilon=50$, réelle). La demande de brevet WO0050363 décrit une formulation à base de l'anion dinitramide ($N(NO_2)_2^-$) associé à un cation énergétique - préférentiellement, l'ammonium (NH_4^+), l'hydrazinium ($N_2H_5^+$) ou l'hydroxylammonium ($OHNH_3^+$), l'ammonium étant privilégié - le sel formé étant dissous dans une solution réductrice aqueuse ou non. Le réducteur liquide peut ainsi servir de solvant ou être en équilibre avec une fraction d'eau de manière à former une solution énergétique ionique liquide. Le réducteur peut être notamment choisi parmi les alcools, amines, aldéhydes ou cétones, une polarité importante étant recherchée afin de favoriser la solubilité du sel énergétique. L'augmentation de la polarité du réducteur permet alors de réduire la teneur en eau et d'ainsi accroître l' I_{sp} du mélange. Les I_{sp} théoriques sont comprises entre 245s à 280s (pression chambre de 20 bar et $\varepsilon=50$). Une formulation a reçu une attention particulière pour sa stabilité thermique au stockage : le LMP-103S (60-65% ADN, 15-20% méthanol, 3-6% ammoniacale et complément en eau), démontrant une I_{sp} théorique de 252s. Toutefois, malgré des performances théoriques supérieures à celles de l'hydrazine, de tels monergols possèdent un inconvénient majeur lié à leur mise en oeuvre dans le propulseur : ces ergols sont en effet décomposés par catalyse puis leurs produits de décomposition entrent en combustion en raison de la cohabitation d'agents oxydants et réducteurs et d'une température de décomposition supérieure au seuil d'auto-inflammation. Dès lors, les températures de flamme atteintes sont plus élevées (1800°C) que dans le cas du monergol hydrazine (900°C) et génèrent une contrainte thermique intense pour le lit catalytique. Parmi les problèmes liés à ce stress thermique peuvent être cités : une désactivation du catalyseur par oxydation, l'érosion de la phase active ou encore le frittage des particules support. Cette perte d'activité se traduit par une diminution progressive des performances et une limitation de la durée de vie du propulseur : malgré un niveau supérieur à celui de l'hydrazine en « début de vie », l' I_{sp} peut fortement décroître en cours de mission pour finalement générer de per-

formances globales nettement inférieures. Il apparaît alors que le recours à un dispositif catalytique, historiquement utilisé en propulsion monergol, semble inadapté si l'on tend vers des composés à haute densité énergétique. Une mise en oeuvre alternative de la décomposition/réaction de l'ergol dans laquelle l'énergie d'activation serait atteinte par un procédé non catalytique ouvrirait alors la porte à des composés beaucoup plus énergétiques que l'hydrazine et même que l'ADN.

[0006] D'autres pistes ont été poursuivies en matière à la fois de monergols alternatifs « verts » et de mise en oeuvre de leur réaction. Les demandes de brevet WO01/51433 et WO2009/062183 enseignent à titre de monergols liquides des mélanges de protoxyde d'azote (N_2O) à titre d'oxydant et d'hydrocarbures à titre de combustible, tels que le propane (C_3H_8) ou l'éthane (C_2H_6), l'éthylène (C_2H_4), l'acétylène (C_2H_2). A titre d'exemple, le NOFB34 est un mélange de N_2O

et d'acétylène dans un rapport : $O/F = 4$. Le choix du protoxyde d'azote en tant que comburant est motivé par son

très bon pouvoir oxydant et par son caractère volatil offrant la possibilité d'une auto-pressurisation du réservoir. En revanche, les hydrocarbures utilisés, très volatils, conduisent dans l'intervalle de température d'utilisation à une phase gazeuse contenant à la fois le protoxyde d'azote et l'hydrocarbure. Ce mélange gazeux est sensible et présente des risques de détonation élevés en réponse à des stimuli thermiques ou mécaniques. On peut à ce titre mentionner les travaux portant sur l'étude de la détonabilité des mélanges N_2O /hydrocarbures, de M. Kaneshige et al. (Hydrocarbon-Air-NitrousOxideDetonations, Western States Section/The Combustion Institute, Spring Meeting, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, April 14 and 15 1997). En outre, le mélange binaire N_2O /hydrocarbure formé possède une pression de vapeur saturante élevée (38 bar à 10°C pour le monergol NOFB34) et très sensible à la température (48 bar à 20°C pour ce même monergol), ce qui, d'une part, nécessite un équipement qualifié pour une pression de service supérieure à celles rencontrées actuellement et, d'autre part, rend son contrôle thermique en continu délicat. De plus, la densité énergétique de ces mélanges reste à améliorer en particulier en raison de leur masse volumique parfois inférieure à 700 kg.m⁻³.

[0007] La présente invention a donc ainsi pour objet un monergol à base de protoxyde d'azote ne présentant pas les désavantages énoncés ci-avant, et notamment l'instabilité. En premier lieu, le problème lié à la sensibilité du mélange a été résolu en générant un monergol dans lequel le combustible est, sous sa forme isolée, un sel énergétique. Sa mise en solution dans le protoxyde d'azote génère une phase liquide ionique. De par sa pression de vapeur saturante réduite, le combustible est fixé en phase liquide, de sorte que la phase vapeur cohabitant avec le liquide contienne uniquement du protoxyde d'azote. En second lieu, la masse volumique des monergols ainsi formés est élevée grâce à l'apport du sel, garantissant ainsi une densité énergétique élevée. Les sels mis en oeuvre possèdent des enthalpies de formation et des structures telles que leur association au protoxyde d'azote fournit des Isp théoriques comprises entre 300s et 350s selon les candidats.

[0008] Selon un premier objet, la présente invention concerne donc un monergol formé par un mélange comprenant :

- du protoxyde d'azote (N_2O) à titre d'oxydant au moins partiellement sous forme liquide, et
- un combustible sous forme de sel dans la phase liquide du N_2O .

[0009] Le protoxyde d'azote N_2O , de masse molaire 44,013 kg.mol⁻¹, est aussi appelé oxyde nitreux, monoxyde de diazote, oxyde d'azote, oxyde de diazote. Son point critique est à situé à $P_c=72,51$ bar et $T_c=36,42^\circ C$. Sa pression de vapeur saturante (pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec sa phase liquide) varie dans l'intervalle [0 +20]°C entre 31,3 bar et 50,6 bar. Sur ce même intervalle, la masse volumique de sa phase liquide passe de 907,4 kg.m⁻³ à 786,6 kg.m⁻³, tandis que celle de sa phase gazeuse croît de 84,9 kg.m⁻³ à 158,1 kg.m⁻³. Le protoxyde d'azote est donc un composé fortement volatil. Selon les conditions de température et de pression, le N_2O peut exister sous forme diphasique (équilibre thermodynamique liquide/gaz) ou monophasique au-delà de son point critique. Dans les conditions normales de température et de pression, le protoxyde d'azote est en équilibre liquide/gaz.

[0010] Selon l'invention, le protoxyde d'azote est sous forme liquide. Il peut être partiellement sous forme de gaz.

[0011] La présence de N_2O sous forme liquide est particulièrement avantageuse en ce qu'elle permet de solubiliser le combustible et de jouer ainsi le rôle de solvant. Le protoxyde d'azote est alors en solution avec la phase liquide de combustible.

[0012] La phase liquide du N_2O est alors en mélange avec le combustible. De fait, les espèces oxydantes et combustibles sont dans une même phase.

[0013] La présence d'une phase gazeuse constituée de N_2O en équilibre dans le monergol est également intéressante en ce que le N_2O gazeux joue le rôle de gaz de pressurisation.

[0014] On appelle « gaz de pressurisation » un gaz neutre - c'est-à-dire n'étant pas destiné à participer à la réaction chimique - utilisé dans les réservoirs pour mettre sous pression les monergols et permettre leur refoulement dans les lignes fluidiques en direction des propulseurs. Le système associé à ce mode de fonctionnement est alors dit « à expulsion

positive ». L'hélium (He) et le diazote (N₂) sont les gaz de pressurisation les plus courants. Le recours à un gaz additionnel induit certains inconvénients tels que la perte de volume efficace dans le réservoir et la présence de traces de gaz dans le monergol par absorption.

[0015] Selon l'invention, le combustible est un composé ionique introduit dans la phase liquide du monergol.

[0016] La phase liquide peut être constituée :

1) du combustible sous forme de sel solide lorsque isolé à température ambiante et solubilisé dans le N₂O au moins partiellement présent sous forme liquide, ou

2) du sel fondu du combustible en mélange binaire avec le N₂O au moins partiellement présent sous forme liquide, ou

3) d'une solution ionique du combustible dissous dans un solvant énergétique organique ou ionique, en mélange binaire avec le N₂O au moins présent sous forme liquide. Si un solvant ionique est utilisé, il s'agit d'un sel fondu.

[0017] On appelle solution ionique un liquide contenant des ions parmi le solvant.

[0018] Selon le mode de réalisation 1), le sel est généralement polaire, est solide dans les conditions standard de température, et est soluble dans le N₂O.

[0019] A titre illustratif, on peut citer l'azoture de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium.

[0020] Selon le mode de réalisation 2), le sel est généralement présent sous forme de liquide pur à température ambiante (RTIL : Room Temperature Ionic Liquid), présente une température de fusion inférieure à -20°C, et forme un mélange binaire avec le N₂O.

[0021] A titre illustratif, on peut citer le 5-nitro-tétrazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium.

[0022] Selon le mode de réalisation 3), le sel, solide à l'état standard, est dissous dans un solvant pour former une solution ionique elle-même en mélange avec le N₂O présent sous forme liquide. Le solvant est avantageusement un solvant énergétique, tel que le méthanol par exemple.

[0023] A titre illustratif, on peut citer le dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium en mélange dans le méthanol.

[0024] Lorsque le N₂O est au moins partiellement présent sous forme liquide, la phase liquide contient cette part de N₂O en solution.

[0025] Le combustible sous forme liquide permet de garantir une stabilité avancée du monergol face aux stimuli thermo-mécaniques, notamment d'origine détonique (chocs, compression adiabatique, etc.) et électrostatiques.

[0026] Le combustible est tel qu'il est compatible avec N₂O et de volatilité réduite de par sa nature ionique. En particulier, dans les conditions de stockage du monergol, le combustible peut être considéré comme non volatil.

[0027] Le terme « compatible » signifie ici que le combustible est, suivant sa phase dans les conditions standard :

- soluble ou miscible et apte à former des mélanges binaires solide-liquide ou liquide-liquide respectivement avec le N₂O liquide ;

- donne lieu à un mélange thermodynamiquement stable avec le N₂O liquide dans les conditions standard.

[0028] Le combustible doit être une espèce réductrice de N₂O mais peut éventuellement comporter certains groupes oxydants.

[0029] Pour répondre aux exigences de densité énergétique nécessaire à la propulsion spatiale, le combustible est choisi parmi les sels des composés énergétiques.

[0030] On appelle composés énergétiques les molécules ou associations de molécules présentant une densité d'énergie et une densité de matière élevées. Ceci se traduit par une enthalpie standard de formation positive et élevée, pouvant atteindre plusieurs milliers de kJ.kg⁻¹ - typiquement 2000 à 3000 kJ.kg⁻¹ - et par une masse volumique élevée, généralement supérieure à 1000 kg.m⁻³. On parle alors de HEDM (High Energy Density Materials). Certains HEDM démontrent des performances hors du commun mais présentent des limites d'utilisation en raison de leur instabilité (libération non contrôlée d'énergie) et sont classés dans la catégorie des matières explosives. C'est notamment le cas des dérivées du pentazole. En outre, une caractéristique supplémentaire propre à la propulsion spatiale concerne la masse molaire des produits issus de la combustion de ces composés énergétiques. Cette dernière doit être la plus faible possible -

généralement inférieure à 30 g.mol⁻¹ - afin de garantir un rapport température de flamme sur masse molaire ($\frac{T_{ad}}{M}$)

élevé, gage d'impulsion spécifique élevée.

[0031] Selon l'invention, le combustible (aussi appelé « réducteur ») est toute association d'un cation linéaire ou hétérocyclique et d'un anion linéaire ou hétérocyclique répondant aux critères présentés ci-avant. L'anion et/ou le cation comprennent généralement un ou plusieurs groupes énergétiques azotés et/ou insaturés tels que amino, azido, cyano, propargyl, tripropargyl et guanidyl.

[0032] Le combustible est généralement un dérivé azoté, sous forme de sel. Ainsi, l'anion et/ou le cation dudit sel

peuvent contenir un ou plusieurs atomes d'azote.

[0033] Ledit cation peut être choisi parmi les dérivés azotés tels que les amines aliphatiques, cycliques, ou aromatiques, quaternaires.

[0034] Ledit cation peut notamment être choisi parmi :

- les cations linéaires, tels que les ions ammonium, hydroxylammonium, hydrazinium, et leurs dérivés ;
- les cations hétérocycliques saturés tels que pipéridinium, pipérazinium, et leurs dérivés ; et
- les cations hétérocycliques aromatiques ou non, tels que les azinium, azolium, diazolum, triazolium et tétrazolium, notamment pyridinium, pyrrolium, isoxazolium, pyrazolium, oxazolium, pyrazolium, imidazolium, oxadiazolium, triazolium, oxatriazolium, tétrazolium, pyrrolidinium, triazinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium, pipéridinium, 1,2,3- ou 1,2,4-triazolium, 1,4,5- ou 2,4,5- tétrazolium, ainsi que leurs analogues -inium et -idinium, et leurs dérivés.

[0035] Plus particulièrement, ledit cation peut être choisi parmi les ions ammonium, imidazolium, triazolium, tétrazolium et leurs dérivés.

[0036] L'expression « dérivés d'ion » fait référence aux composés possédant un atome d'azote sous forme dudit ion.

[0037] Les analogues -inium et -idinium des composés hétérocycliques insaturés ci-dessus font référence aux analogues partiellement saturés (-inium) et saturés (-idinium) correspondant résultant d'une hydrogénation partielle respectivement complète, comme par exemple le pyrrolinium à titre d'analogue partiellement insaturé et le pyrrolidinium à titre d'analogue saturé du pyrrolium.

[0038] A titre de dérivés ammonium, on peut notamment citer les ammonium substitués, tel que l'éthylènediammonium, l'éthanolammonium, le propylammonium, le monopropargylammonium, le tripropargylammonium, le tétraéthylammonium, le N-tributyl-N-méthylammonium, le N-triméthyl-N-butylammonium, le N-triméthyl-N-hexylammonium, le N-triméthyl-N-propylammonium.

[0039] A titre de dérivés de pyrrolium, on peut par exemple citer les pyrrolium substitués, notamment par un groupe alkyle, tels que le N-méthylpyrrolium.

[0040] A titre de dérivés d'imidazolium, on peut citer les imidazolium substitués, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles, et/ou hydroxyalkyles, tels que le 1-butyl-2,3-diméthylimidazolium, le 1-butyl-3-méthylimidazolium, le 1,3-diméthylimidazolium, le 1-éthanol-3-méthylimidazolium, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le 1-héxyl-3-méthylimidazolium, le méthylimidazolium, le 1-octyl-3-méthylimidazolium, le 1-propyl-2,3-diméthylimidazolium, le 1-propyl-2,3-diméthylimidazolium.

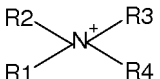
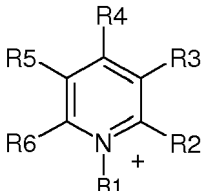
[0041] A titre de dérivés de pyrrolidinium, on peut citer les pyrrolidinium substitués, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles, tels que le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium, le 1-éthyl-1-méthylpyrrolidinium, le N-propyl-N-méthylpyrrolidinium.

[0042] A titre de dérivés de pipéridinium, on peut citer les pipéridinium substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, tels que le 1-méthyl-1-propylpipéridinium.

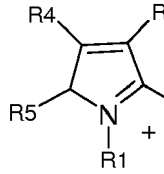
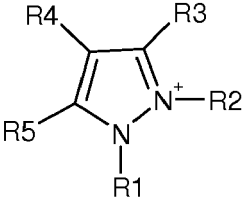
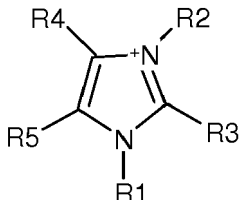
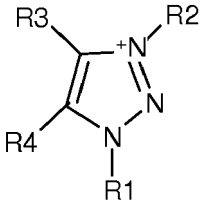
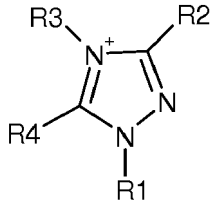
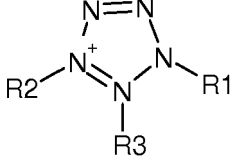
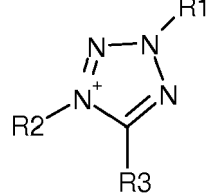
[0043] A titre de dérivés de triazolium, on peut citer le 1-méthyl-1,2,4-triazolium, le 3-azido-1,2,4-triazolium, le 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium, le 4-amino-1,2,4-triazolium.

[0044] A titre de dérivés de tétrazolium, on peut citer le 1-amino-4,5-diméthyltétrazolium, le 2-amino-4,5-diméthyltétrazolium, le 1,5-diamino-4-méthyltétrazolium.

[0045] A titre illustratif, on peut mentionner les familles de cations suivantes :

Famille	Composé	Structure générique
Ammonium		
Azinium (6 atomes)	Pyridinium	

(suite)

Famille	Composé	Structure générique
Azolium	Pyrrolium	
Diazolium	Pyrazolium	
	Imidazolium	
Triazolium	1,2,3-Triazolium (à g.) 1,2,4-Triazolium (à d.)	
		
Tétrazolium	1,4,5-Tétrazolium (à g.) 2,4,5-Tétrazolium (à d.)	
		

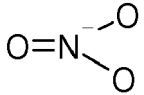
où chacun des R1, R2, R3, R4, R5 et R6, identiques ou différents, représentent indépendamment un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle ; CN ; alkyle substitué par CN ; NRR' ; azido-(-N₃) ; nitro ; propargyl ; tripropargyl et guanidyl ; où RR' représente indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle...

[0046] Le contre-ion (anion) du combustible peut être tout anion présentant une charge négative, azoté ou non. Il peut notamment être choisi parmi

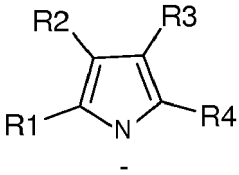
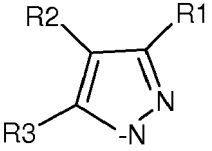
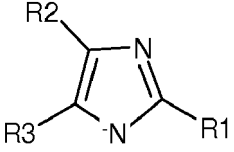
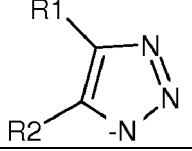
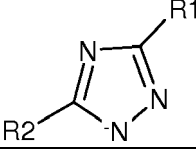
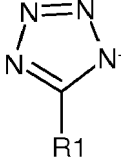
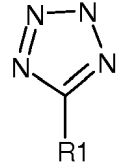
- les anions linéaires tels que les ions azoture, nitrate, nitramide, nitroformiate, dinitramide, nitrite, acétate, cyanamide, dicyanamide, phosphate, méthylphosphonate, éthylphosphonate ; et
- les anions hétérocycliques insaturés tels que les azolates (tels que pyrrolate), diazolate (tel que pyrazolate, imidazolate), triazolate (1,2,3- et 1,2,4-triazolate) et tétrazolate (tel que nitrotétrazolate),

et leurs dérivés, tels que le 4,5-dinitroimidazolate, le 5-nitrotétrazolate.

[0047] A titre illustratif, on peut citer les familles d'anions suivantes :

Famille	Composé	Structure générique
	Nitrate	

(suite)

Famille	Composé	Structure générique
Nitramide	Nitramide	$\text{HN}-\text{N}(\text{O})_2$
	Dinitramide	$\text{O}=\text{N}-\text{N}^--\text{N}(\text{O})_2$
Azoture		$\text{N}=\text{N}=\text{N}$
Cyanamide	Cyanamide	$\text{HN}-\text{C}\equiv\text{N}$
	Dicyanamide	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$
Azolate	Pyrrolate	
Diazolate	Pyrazolate	
	Imidazolate	
Triazolate	1,2,3-Triazolate (à g.)	
	1,2,4-Triazolate (à d.)	
Tétrazolate	3-Tétrazolate (à g.)	
	2-Tétrazolate (à d.)	

où chacun des R1, R2, R3, R4, R5 et R6, identiques ou différents représentent indépendamment un atome d'hydrogène, ou un groupe alkyle ; CN ; alkyle substitué par CN ; NRR' ; azido-(-N₃) ; nitro ; propargyl ; tripropargyl et guanidyl ; où RR' représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle.

[0048] Par groupe alkyle, on entend les radicaux hydrocarbonés saturés, en chaîne droite ou ramifiée, de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont linéaires, les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle, hexadécyle, et octadécyle. On peut notamment citer, lorsqu'ils sont ramifiés ou substitués par un ou plusieurs radicaux alkyle, les radicaux isopropyle, tert-butyl, 2-éthylhexyle, 2-méthylbutyle, 2-méthylpentyle, 1-méthylpentyle et 3-méthylheptyle.

[0049] Le contre-ion (anion) est notamment choisi parmi les ions azoture, nitrate, dinitramide, dicyanamide, imidazolate et tétrazolate et leurs dérivés.

[0050] Plus particulièrement, on peut notamment citer à titre de combustible les composés suivants :

- l'azoture d'ammonium (AA),
- l'azoture de tétrabutylammonium,

- le nitrotétrazolate de triazolium,
- le nitrotétrazolate d'azidotriazolium,
- le dinitramide d'ammonium (ADN),
- l'azoture d'hydroxylammonium (HAA),
- l'azoture d'hydrazinium (HA),
- le nitrate d'hydroxylammonium (HAN),
- le dinitramide d'ammonium (ADN),
- le nitroformiate d'hydrazinium (HNF),
- le nitrate d'ammonium (AN),
- le nitrate d'hydrazinium (HN),
- le nitrate de triéthanolammonium (TEAN),
- le dinitramide d'hydroxylammonium (HADN),
- les sels d'azoture, d'acétate, de nitrate, de dinitramide, de dicyanamide, de méthylphosphonate, de 4,5-dinitroimidazolate, de 5-nitro-tétrazolate et d'éthylphosphonate d'ammonium, éthylènediammonium, éthanolammonium, propylammonium, monopropargylammonium, tripropargylammonium, tétrabutylammonium, tétraéthylammonium, N-tributyl-N-méthylammonium, N-triméthyl-N-butylammonium, N-triméthyl-N-hexylammonium, N-triméthyl-N-propylammonium, pyrrolinium, N-méthylpyrrolinium, imidazolium, 1-butyl-2,3-diméthylamidazolium, 1-butyl-3-méthylimidazolium, 1,3-diméthylimidazolium, 1-éthanol-3-méthylimidazolium, 1-éthyl-3-méthylimidazolium, 1-héxyl-3-méthylimidazolium, méthylimidazolium, 1-octyl-3-méthylimidazolium, 1-propyl-2,3-diméthylimidazolium, 1-propyl-2,3-diméthylimidazolium, 1-(2-butynyl)-3-méthyl-imidazolium, pyrrolidinium, 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium, 1-éthyl-1-méthylpyrrolidinium, N-propyl-N-méthyl-pyrrolidinium, pipéridinium et 1-méthyl-1-propylpipéridinium, de 1,2,4-triazolium, de 1-méthyl-1,2,4-triazolium, de 3-azido-1,2,4-triazolium, de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium, de 4-amino-1,2,4-triazolium, de 1-amino-4,5-diméthyl-tétrazolium, de 2-amino-4,5-diméthyl-tétrazolium, de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium.

[0051] A titre illustratif, on peut ainsi citer :

- l'azoture d'ammonium (AA),
- l'azoture de tétrabutylammonium,
- le nitrotétrazolate de triazolium,
- le nitrotétrazolate d'azidotriazolium,
- le dinitramide d'ammonium (ADN),
- l'azoture d'hydroxylammonium (HAA),
- l'azoture d'hydrazinium (HA),
- l'azoture de 1-(2-butynyl)-3-méthyl-imidazolium
- le nitrate d'hydroxylammonium (HAN),
- le dinitramide d'ammonium (ADN),
- le nitroformiate d'hydrazinium (HNF),
- le nitrate d'ammonium (AN),
- le nitrate d'hydrazinium (HN),
- le nitrate de triéthanolammonium (TEAN),
- le dinitramide d'hydroxylammonium (HADN),
- le dicyanamide d'ammonium,
- le dicyanamide d'imidazolium,
- le dicyanamide de 1-butyl-3-méthylimidazolium,
- l'acétate de 1-butyl-2,3-diméthylamidazolium,
- l'acétate, le dicyanamide, de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium,
- le méthylphosphonate de 1,3-diméthylimidazolium,
- le dicyanamide de 1-éthanol-3-méthylimidazolium,
- l'éthylphosphonate, le méthylphosphonate, de 1-éthyl-3-méthylimidazolium,
- le dicyanamide de N-tributyl-N-méthylammonium,
- le dicyanamide d'ammonium,
- l'azoture d'ammonium,
- le dicyanamide de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 1,2,4-triazolium
- 4,5-dinitro imidazolate de 1-méthyl-1,2,4-triazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium,

- 4,5-dinitro imidazolate de 4-amino-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 1-méthyl-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium,
- 5 - 5-nitro tétrazolate de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 4-amino-1,2,4-triazolium,
- Nitrate de 1-amino-4,5-diméthyltétrazolium
- Nitrate de 2-amino-4,5-diméthyltétrazolium
- Nitrate de 1,5-diamino-4-méthyltétrazolium
- 10 - Dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyltétrazolium
- Azoture de 1,5-diamino-4-méthyltétrazolium
- le dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium.

[0052] Ces sels sont généralement disponibles commercialement. Ainsi, l'AA, le HAA, le HA, le nitrotétrazolate de triazolium, le nitrotétrazolate d'azidotriazolium et le dinitramide d'ammonium (ADN) sont notamment commercialisés par EURENCO Bofors (Suède).

[0053] Les autres sels listés ci-dessus peuvent par exemple être commercialisés par Solvionic.

[0054] Les sels selon l'invention, s'ils ne sont pas disponibles commercialement peuvent être obtenus par application ou adaptation de méthodes connues, notamment selon les méthodes décrites par Keskin et al., J. of Supercritical Fluids 43(2007) 150-180, notamment par couplage de ses constituants, par métathèse ou par réaction acido-basique. Ainsi, notamment, le sel recherché peut être préparé à partir du composé sous forme neutre par salification par exemple par ajout de l'acide comportant l'anion désiré ; ou à partir d'un autre composé ionique par échange d'ions, sur colonne par exemple, ou par transsalification en présence d'un acide comportant l'anion désiré, ou encore par métathèse. Alternativement, il est possible de régénérer le combustible sous forme libre en milieu basique et de générer un nouvel ion par salification. Il est également possible de générer un ion quaternaire à partir de la base correspondante par protonation ou substitution (par exemple alkylation), par exemple. Les sels de nitrate, dinitramide, azoture peuvent être avantageusement préparés par métathèse en présence des sels d'argent de nitrate, dinitramide, azoture à partir des halogénures correspondants.

[0055] On peut ainsi citer les méthodes décrites dans US 8,034,202 ; Asikkala et al. (Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction, Acta Univ. Oul. A 502, 2008 ; Singh et al. Structure bond 2007, 125 : 35-83 ; Schneider et al. Inorganic Chemistry 2008, 47(9), 3617-3624.

[0056] Il est entendu que d'autres sels peuvent être utilisés. Ainsi, en fonction des anions et cations disponibles commercialement et de l'optimisation de ceux-ci (en fonction des performances énergétiques, et/ou propriétés de compatibilité avec N₂O, stabilité, toxicité etc., désirées), il peut être intéressant de faire varier leur structure. Différents contre-ions peuvent être obtenus à cation ou anion donné.

[0057] Les monergols selon l'invention sont tels que le rapport N₂O/combustible (en masse), connu sous le nom de

rapport de mélange et souvent noté O/F ou OF (pour Oxidizer/Fuel ratio) est généralement compris entre 0,1 et 10,

préférentiellement entre 1 et 6.

[0058] Un moyen de quantifier les performances d'un ergol est constitué par l'impulsion spécifique, souvent notée Isp. L'impulsion spécifique représente la durée pendant laquelle le moteur fournit une poussée égale au poids de l'ergol consommé. Il s'agit ainsi d'un indicateur de la « sobriété » et donc de la performance énergétique d'un ergol. L'Isp être exprimée de la manière suivante :

$$Isp = \frac{C^*}{g_0} \cdot \gamma \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma-1}\right) \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}$$

où C^* , g_0 , γ , P_e et P_c représentent respectivement la vitesse caractéristique des gaz éjectés par la tuyère, la pesanteur à l'altitude considérée, le coefficient isentropique moyen des gaz éjectés, la pression d'éjection et la pression au sein de la chambre.

[0059] La vitesse caractéristique des gaz éjectés est liée à la célérité du son selon :

$$C^* = \frac{a_0}{\Gamma'} = \frac{a_0}{\gamma \cdot \left(\frac{2}{\gamma+1} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}}$$

avec la célérité du son :

$$a_0 = \sqrt{\frac{\gamma \cdot R \cdot T_{ad}}{M}}$$

où R , T_{ad} et M sont respectivement la constante universelle des gaz parfaits, la température adiabatique au sein de la chambre (dite « de flamme » si présence de combustion) et la masse molaire moyenne des gaz éjectés.

[0060] Le rapport des pressions d'éjection et de chambre intervenant dans l'expression de l'Is_p dépend de la nature des gaz éjectés mais également des caractéristiques géométriques de la tuyère :

$$\frac{P_e}{P_c} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M_e^2 \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

où M_e est le nombre de Mach de l'écoulement dans la section d'éjection de la tuyère et peut être obtenu par la relation implicite suivante faisant intervenir le rapport d'expansion de la tuyère :

$$\varepsilon = \frac{A_e}{A_{col}} = \frac{1}{M_e} \cdot \left[\left(\frac{2}{\gamma+1} \right) \cdot \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M_e^2 \right) \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}}$$

avec ε le rapport d'expansion tuyère égal au rapport entre les sections d'éjection (A_e) et du col sonique (A_{col}).

[0061] Les monergols selon l'invention présentent généralement une Is_p théorique comprise entre 300s et 350s lorsque calculée dans les conditions suivantes: pression dans la chambre de combustion de 10 bar, rapport d'expansion de tuyère de $\varepsilon=100$ et détente à l'équilibre dans la tuyère.

[0062] Selon un autre objet, la présente invention concerne également le procédé de préparation du monergol selon l'invention. Ainsi, ledit procédé comprend l'étape de mélange du combustible et de N₂O. Ce mélange peut être réalisé à température ambiante, mais dans le cas où un sel solide à l'état standard est utilisé, la solubilité maximale doit être considérée à la température minimale de stockage du monergol en orbite afin de s'affranchir de tout risque de saturation et de recristallisation en vol. Il convient donc, lors de la synthèse du monergol, de respecter ce seuil. La température minimale d'utilisation du monergol en orbite est typiquement de 0°C.

[0063] Le monergol selon l'invention peut être stocké en veillant à ne pas dépasser la température maximale de stockage autorisée afin de ne pas dépasser un certain niveau de pression de vapeur saturante, la MEOP (Maximal Expected Operating Pressure, pression maximale attendue en opération) étant comprise entre 10 et 50 bar, typiquement entre 20 et 40 bar. La température maximale de stockage est généralement comprise entre 0° et 50°C. Le monergol doit posséder une stabilité suffisante pour être stocké en orbite pour une durée de plusieurs années - typiquement 5 ans, mais jusqu'à 15 ans éventuellement. La stabilité doit se traduire notamment par l'absence de séparation de phase (démixtion, décantation, etc.).

[0064] Selon un autre objet, la présente invention concerne également un procédé de propulsion spatiale au moyen du monergol selon l'invention. On entend par propulsion spatiale la propulsion d'engins spatiaux tels que lanceurs et satellites.

[0065] Avantagusement, le monergol selon l'invention convient à un fonctionnement par combustion. La combustion permet de s'affranchir d'un lit catalytique et par conséquent d'une structure de propulseur complexe. En outre, la durée de vie du propulseur pourra être étendue dans le mesure où le catalyseur constitue actuellement l'élément limitant en raison de phénomènes tels que désactivation du catalyseur par érosion, oxydation, frittage, etc.

[0066] Le procédé selon l'invention comprend donc la combustion du monergol selon l'invention.

[0067] La combustion est généralement réalisée par allumage commandé. Ceci peut être effectué selon les techno-

logies habituelles, notamment au moyen d'une bougie haute énergie. La bougie est généralement positionnée dans la tête d'injection, à l'arrivée du monergol dans la chambre de combustion, les gaz ainsi brûlés s'évacuant par une tuyère placée à l'extrémité opposée de la chambre de combustion.

[0068] Le procédé selon l'invention peut également comprendre le moyen de pressurisation du monergol dans le réservoir. Généralement, les systèmes propulsifs actuels dits « monergols catalytiques » à hydrazine fonctionnent pour des pressions dans le réservoir de l'ordre de 20 bar en début de vie (pression initiale) et 5 bar en fin de vie. Cette pression diminue au cours de la vidange du monergol en raison de la détente du gaz de pressurisation dans le volume libéré par l'ergol. Certains systèmes prévoient une régulation de la pression réservoir afin de la maintenir constante sur une certaine partie de la mission du satellite (optimisation des performances). Tel est le cas sur plateforme de télécommunication, mais ceci introduit un équipement complexe et coûteux.

[0069] Dans le cas de la présente invention, il peut être envisagé de fonctionner à une pression réservoir supérieure - typiquement comprise entre 25 et 40 bar en début de vie - afin de tenir compte de la pression de vapeur saturante du mélange à base de N_2O . La pressurisation peut être avantageusement réalisée par la solution de N_2O elle-même étant donné son caractère volatil, si bien que le recours à un gaz inerte additionnel n'est plus nécessaire. Il en découle un gain sur le taux de remplissage du réservoir ainsi que sur la masse volumique apparente du couple liquide-gaz.

[0070] Tant que les phases liquide et vapeur coexistent (équilibre entre phases), la pression demeure constante (à température constante imposée) en raison de la vaporisation du liquide dont l'effet est de générer un volume de gaz compensant la vidange du réservoir. Dans ce cas, le moyen de pressurisation peut être assuré uniquement par le remplissage du monergol dans le réservoir. En réalité, la remise à l'équilibre entre les phases liquide et vapeur par vaporisation d'une fraction de N_2O liquide s'accompagne d'une légère baisse de température (phénomène endothermique), si bien qu'une légère diminution de pression sera observée. Ce phénomène peut être contrebalancé par l'exercice d'un réchauffage du réservoir via un contrôle thermique (thermistances). Ce phénomène d'auto-pressurisation » représente un avantage majeur puisque, de manière analogue aux régulateurs de pression sur moteurs biliquides, il permet aux propulseurs de fonctionner près de leur optimum de performances.

[0071] Dès appauvrissement de la phase liquide, l'équilibre entre phase n'est désormais plus réalisable. Le réservoir fonctionne alors classiquement en « blow down » de manière analogue à une pressurisation par gaz inerte.

[0072] Le procédé selon l'invention peut également comprendre l'étape antérieure de chargement du monergol dans le réservoir de l'engin spatial.

Figures

[0073]

Les figures 1-3 représentent l'impulsion spécifique (I_{sp}) en fonction du rapport de mélange pour deux rapports d'expansion ($\varepsilon = 80$ et $\varepsilon = 330$) pour chacun des monergols des exemples 1, 2 et 3 respectivement.

La figure 4 illustre la contrainte de solubilité vis-à-vis des performances optimales dans le cas d'un monergol faisant intervenir un sel solide à l'état standard (exemple 1 ou 3).

[0074] Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Exemples

1- Choix du sel énergétique

[0075] Les tableaux ci-après donnent quelques exemples de sels énergétiques parmi les cations ammonium, diazolum, triazolium et tétrazolium, certains étant pourvus de groupes substitutifs de type alkyle, azido ou amino. Les anions associés sont pris parmi les dicyanamide, azoture, imidazolate, tétrazolate, nitrate ou encore dinitramide, substitués ou non par le groupe nitro. La composition atomique et quelques-unes de leurs propriétés y sont précisées (point de fusion, seuil de décomposition thermique, masse volumique du sel à l'état standard, enthalpie standard de formation).

■ A base de cation ammonium :

Dénomination	Composition atomique				T_{FUS}	T_{DECOMP}	ρ	ΔH_f°
	C	N	H	O	[°C]	[°C]	[kg/m ³]	[kJ/kg]
Dicyanamide d'ammonium	2	4	4	0	-	-	-	505,8
Azoture d'ammonium	0	4	4	0	160	>796	1346	1889,4

■ A base de cation diazolum (imidazolium) :

Dénomination	Composition atomique				T _{FUS}	T _{DECOMP}	ρ	ΔH _f [°] (1)
	C	N	H	O	[°C]	[°C]	[kg/m ³]	[kJ/kg]
Dicyanamide de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium	10	5	15	0	-6	-	1060	1004,6

(1) d'après Emel'yanenko et al JACS 2007, 129, 3930/3937.

[0076] Le dicyanamide de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium peut être préparé par application de la méthodologie décrite par Asikkala et al (Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction, Acta Univ Oul. A 502, 2008, page 134) par transsaliification à partir de chlorure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium en présence de dicyanamide de sodium, le chlorure étant préparé par réaction entre le 1-chlorobutane et le 1-méthylimidazole.

[0077] Alternativement, le dicyanamide de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium peut être préparé par métathèse telle que décrite notamment dans US 8,034,202 à partir bromure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium en présence de dicyanamide d'argent.

■ A base de cation triazolium :

Dénomination	Composition atomique				T _{FUS}	T _{DECOMP}	ρ	ΔH _f [°]
	C	N	H	O	[°C]	[°C]	[kg/m ³]	[kJ/kg]
4,5-dinitro-imidazolate de 1,2,4-triazolium	5	7	5	4	156	165	1730	1022,5
4,5-dinitro-imidazolate de 1-méthyl-1,2,4-triazolium	6	7	7	4	102	150	1660	831,1
4,5-dinitro-imidazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium	5	10	4	4	92	158	1700	2214,6
4,5-dinitro-imidazolate de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium	6	10	6	4	80	145	1600	1987,6
4,5-dinitro-imidazolate de 4-amino-1,2,4-triazolium	5	8	6	4	137	149	1650	1440,9
5-nitro-tétrazolate de 1,2,4-triazolium	3	8	4	2	137	183	1530	2370,7
5-nitro-tétrazolate de 1-méthyl-1,2,4-triazolium	4	8	6	2	62	163	1520	2033,8
5-nitro-tétrazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium	3	11	3	2	-35	161	1530	3559,6
5-nitro-tétrazolate de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium	4	11	5	2	-38	141	1450	3215,5
5-nitro-tétrazolate de 4-amino-1,2,4-triazolium	3	9	5	2	102	190	1580	2739,7

■ A base de cation tétrazolium

Dénomination	Composition atomique				T _{FUS}	T _{DECOMP}	ρ	ΔH _f [°]
	C	N	H	O	[°C]	[°C]	[kg/m ³]	[kJ/kg]
Nitrate de 1-amino-4,5-diméthyl-tétrazolium	3	6	8	3	-59	170	1500	801,7
Nitrate de 2-amino-4,5-diméthyl-tétrazolium	3	6	8	3	94	173	1550	750,0

(suite)

Dénomination	Composition atomique				T _{FUS}	T _{DECOMP}	ρ	ΔH _f [°]
	C	N	H	O	[°C]	[°C]	[kg/m ³]	[kJ/kg]
Nitrate de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium	2	7	7	3	121	181	1510	986,4
Dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium	2	9	7	4	85	184	1720	1744,8
Azoture de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium	2	9	7	0	135	137	1420	4309,6

[0078] Les sels ci-dessus peuvent être préparés selon Singh et al Structure bond 2007, 125 :35-83 .

2- Performances théoriques

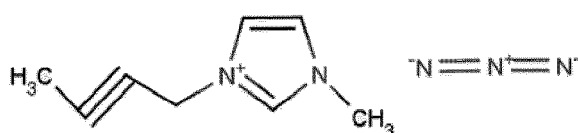
[0079] On donne ici les performances théoriques de certains couples cations/anions en mélange avec le N₂O sur la base des enthalpies de formation trouvées dans la littérature. Les tableaux et figures ci-dessous précisent l'évolution

de l'impulsion spécifique (Isp) dans le vide du monergol en fonction du rapport de mélange (O/F). Les calculs sont

effectués pour une pression dans la chambre de combustion de 10 bar, un rapport d'expansion de tuyère de $\varepsilon=100$ et une détente à l'équilibre dans la tuyère. Les tableaux et courbes sont donnés pour des valeurs autour du maximum d'Isp et du rapport de mélange optimal correspondant. Les exemples donnés ci-après font intervenir des sels énergétiques mis en solution selon chacune des trois méthodes décrites plus tôt, à savoir :

- Exemple 1 : monergol formé par un sel « cristal » dissous dans le N₂O liquide ;
- Exemple 2 : sel liquide en mélange binaire avec le N₂O liquide ;
- Exemple 3 : solution formée d'un sel « cristal » dissous dans un solvant énergétique organique ou ionique, elle-même en équilibre binaire avec le N₂O liquide :

[0080] Exemple 1 : le premier cas peut être illustré par l'utilisation de l'azoture de 1-(2-butynyl)-3-méthyl-imidazolium, noté [ByMIM][N₃⁻]. Ce composé peut être préparé à partir du bromure de 1-(2-butynyl)-3-méthyl-imidazolium sur résine d'échange d'azoture selon Schneider et al Inorganic Chemistry 2008, 47(9), 3617-3624. Il peut être mis en solution par dissolution directe dans le N₂O. La figure suivante donne la structure du [ByMIM][N₃⁻]:



[0081] Le tableau ci-après et la Figure 1 fournissent les valeurs théoriques d'Isp pour une pression chambre de 10 bar et pour deux rapports de détente: $\varepsilon=80$ et $\varepsilon=330$. Des Isp maximales d'environ 311s et 329s sont respectivement

trouvées pour un rapport de mélange optimal de $O/F=5$. Ceci correspond à la mise en solution de 200g de [ByMIM]

[N₃⁻] par kg de N₂O.

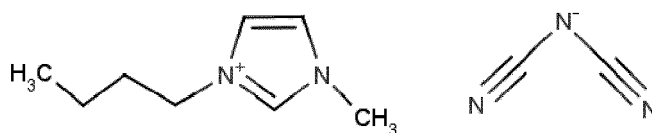
Paramètre	Unité	Valeur								
O/F	[-]	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	,0	8,0	9,0
Isp vide ($\varepsilon=80$)	[s]	274,8	289,0	302,9	309,7	311,3	304,6	296,0	288,1	282,1

EP 2 620 422 A1

(suite)

Paramètre	Unité	Valeur								
lsp vide ($\epsilon=330$)	[s]	291,3	305,1	318,5	325,6	329,2	322,0	311,8	303,1	295,6

[0082] Exemple 2 : le deuxième cas peut être représenté par le mélange binaire liquide-liquide entre le dicyanamide de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium, noté [BMIM][N(CN)₂⁻] (commercialisé par Solvionic), et le N₂O. La figure suivante donne la structure du [BMIM][N(CN)₂⁻]:

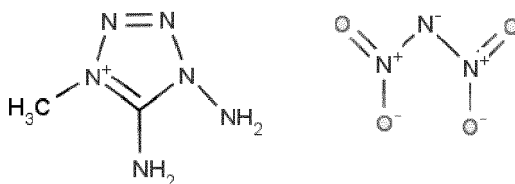


[0083] La variation de l'isp avec le rapport de mélange est décrite dans le tableau ci-après et la Figure 2, dans les mêmes conditions que celles précisées dans l'exemple 1. Les maxima d'isp sont obtenus pour un rapport de mélange

optimal de $O/F := 6$ et valent respectivement 304,6s et 322,3s respectivement pour $\epsilon = 80$ et $\epsilon = 330$.

Paramètre	Unité	Valeur								
O/F	[-]	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
lsp vide ($\epsilon=80$)	[s]	246,5	267,3	287,1	298,8	304,2	304,6	296,3	289,0	282,6
lsp vide ($\epsilon=330$)	[s]	263,0	284,0	301,9	314,5	320,4	322,3	312,3	303,7	296,3

[0084] Exemple 3 : le troisième cas peut être illustré par l'équilibre ternaire entre le dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyl-tétrazolium, noté [DAMT][N(NO₂)₂⁻] synthétisé selon Singh et al Structure bond 2007, 125 :35-83, , la pyrrolidine et le N₂O. La structure du [DAMT][N(NO₂)₂⁻] est la suivante :



[0085] S'agissant d'un mélange ternaire, la notion de rapport de mélange O/F n'est plus utilisée ici. On étudie

plutôt le diagramme ternaire d'isp où sont balayées les fractions massiques des trois composés. Le tableau ci-après et la Figure 3 fournissent les valeurs d'isp maximales et les rapports de mélanges optimaux correspondants pour différentes fractions massiques de sel dans le solvant énergétique. Les calculs sont effectués dans les mêmes conditions que celles des exemples 1 et 2.

Paramètre	Unité	Valeur						
Fraction massique de sel dans le solvant	[%]	0	10	20	30	40	50	
O/F optimal *	[-]	0,5	1,2	2,0	2,7	3,4	4,0	

(suite)

Paramètre	Unité	Valeur					
Isp vide maximale ($\varepsilon = 80$)	[s]	316,2	313,2	311,6	310,6	310,0	309,4
Isp vide maximale ($\varepsilon = 330$)	[s]	333,1	330,3	329,3	328,3	327,6	326,8
* Calculé comme le rapport des masses N_2O sur solution de {sel+solvant énergétique}							

3- Préparation du sel

[0086] Les sels selon l'invention peuvent être préparés notamment :

- par quaternarisation par alkylation selon Singh et al., Structure bond 2007, 125 :35-83 ; US 8,034,202 ; Asikkala et al. (Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction, Acta Univ. Oul. A 502, 2008
- par métathèse en présence des sels d'argent de nitrate, dinitramide, azoture à partir des halogénures correspondants selon Singh et al Structure bond 2007, 125 :35-83 ; US 8,034,202 ;
- à partir d'un autre composé ionique par échange d'ions selon Asikkala et al (Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction, Acta Univ Oul. A 502, 2008 ; sur colonne : Schneider et al Inorganic Chemistry 2008, 47(9), 3617-3624.

4- Optimisation du sel

[0087] L'impulsion spécifique générée par la combustion du monergol dépend étroitement du rapport de mélange

O/F entre le N_2O et le combustible (sel « cristallin » dissous ou sel liquide). Une courbe peut alors être décrite en

traçant l'évolution de l'IsP en fonction de O/F , tout autre paramètre étant maintenu constant (pression chambre,

température initiale, rapport de détente ε). Un maximum d'IsP peut alors être identifié ainsi que le O/F optimal

correspondant. Idéalement, le monergol doit être synthétisé en respectant ce rapport de mélange afin de fournir les meilleures performances propulsives.

[0088] Toutefois, dans le cas d'un sel cristallin (i.e. solide dans les conditions standard), la solubilité du sel dans le

N_2O ou dans la solution combinée au N_2O limite l'intervalle de O/F accessible. En effet, le rapport de mélange doit

être supérieur à une valeur seuil dictée par la solubilité du sel à la température minimale d'utilisation (typiquement $T_{\min} = 0^\circ C$). Il apparaît clairement qu'à monergol donné, il est préférable que le rapport de mélange optimal se trouve dans une zone de solubilité réalisable de manière à pouvoir atteindre le maximum d'IsP :

$$\left(O/F\right)_{opt} > \left(O/F\right)_{\min} = \frac{1}{S(T_{\min})}$$

Ceci est illustré sur la Figure 4.

[0089] Les sels cristallins d'intérêt doivent donc soit posséder une grande solubilité à la température minimale spécifiée

(typiquement $S(T_{\min}) > 100 g.kg_{N_2O}^{-1}$), soit démontrer un optimum d'IsP à rapport de mélange élevé (typiquement 4

$\leq O/F \leq 10$).

[0090] L'exemple 3 donné ci-avant illustre bien cette problématique : sans recours au solvant, le maximum d'IsP est

trouvé pour $\left(\frac{O}{F}\right)_{opt} = 0.5$, ce qui correspond à une dissolution de $2 \text{ kg} \cdot \text{kg}_{N_2O}^{-1}$ de sel. Cette valeur est bien

au-delà de la solubilité maximale de $[\text{DAMT}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ à 0°C . Le recours au solvant énergétique permet de rehausser le rapport de mélange optimal, de diminuer la quantité de sel nécessaire et donc de respecter le plafond de solubilité. Ainsi, pour une fraction massique de sel de 40% dans la solution de pyrrolidine, un rapport de mélange optimale de 3.4

est trouvé, ce qui permet d'abaisser la masse de sel nécessaire à $117 \text{ g} \cdot \text{kg}_{N_2O}^{-1}$. Toutefois, cette approche altère l'IsP maximale (ici, -6s environ), ce qui montre toute l'importance de la densité énergétique du solvant utilisé.

[0091] Le respect de la condition sur le rapport de mélange minimum $\left(\frac{O}{F}\right)_{min}$ doit être valable quel que soit

l'avancement de la vidange du réservoir. Or, le changement de phase du N_2O au cours de la vidange, dû au suivi de la courbe de saturation du mélange, va induire une augmentation de la teneur de la phase liquide en sel. Le rapport de mélange va progressivement diminuer au cours du soutirage de la phase liquide. Il convient de s'assurer que l'augmentation de la concentration en sel ne conduit pas à un dépassement de la solubilité, au risque de recristalliser ce dernier. Le choix du rapport de mélange initial du monergol doit alors tenir compte de son état en fin de vidange. C'est pourquoi

dans certains cas, en particulier si $\left(\frac{O}{F}\right)_{opt}$ est très proche de $\left(\frac{O}{F}\right)_{min}$, il est nécessaire de se placer à un rapport

de mélange initial supérieur à l'optimum. Dans un cas défavorable, l'IsP maximale est dans une zone au-delà de la saturation. L'IsP accessible sera inférieure à la valeur maximale et choisie dans une zone allant jusqu'au maximum de solubilité.

5- Préparation du monergol

[0092] La nature volatile du protoxyde d'azote implique un mode de préparation spécifique du monergol, au cours de laquelle le mélange sel et/ou solvant et N_2O ne peut être réalisé à l'air libre, mais au contraire dans une enceinte fermée. Une procédure illustrative est la suivante, partant d'une enceinte propre et décontaminée :

- 1) Introduction dans l'enceinte du sel sous forme cristalline ou liquide, selon une masse respectant le critère d'optimisation présenté ci-avant ;
- 2) Le cas échéant, injection du solvant énergétique dans les proportions requises ;
- 3) Mise sous vide de l'enceinte (pression résiduelle typiquement de 10^3 Pa);
- 4) Injection dans l'enceinte du protoxyde d'azote avec contrôle de la masse introduite par pesée continue de l'enceinte d'arrivée ou pesée continue du contenant de départ du N_2O ;
- 5) Agitation du mélange ;
- 6) Stockage avec contrôle des conditions pression-température de l'enceinte - ou « fût de stockage » - afin de respecter l'intervalle de température spécifié.

6- Remplissage sur satellite

[0093] Le remplissage du réservoir sur satellite peut ensuite être effectué par mise en communication du fût de stockage et du réservoir du module de propulsion et soutirage de la phase liquide. La force motrice permettant le transfert du monergol du fût vers le réservoir est directement assuré par l'auto-pressurisation du monergol. L'utilisation d'un gaz neutre additionnel peut être envisagée pour expulser le monergol du fût de stockage.

7- Conditions de fonctionnement & combustion

[0094] Le monergol $\{\text{N}_2\text{O} + \text{combustible ionique}\}$ stocké dans le réservoir pressurisé est injecté dans le propulseur via une ligne fluide habituelle comprenant notamment une vanne de contrôle du flux dite « vanne-moteur ». Le monergol est soutiré au niveau du réservoir par sa phase liquide dans la mesure où seule cette phase comporte à la fois l'oxydant et le combustible. Une technique de soutirage bien adaptée à la présente innovation est le système de réseau capillaire (connu aussi sous le terme de réservoir à tension de surface), bien connue de l'homme du métier. L'expulsion du monergol à travers la ligne fluide alimentant les propulseurs est assurée par la pression générée par

le N_2O gazeux en équilibre avec la solution liquide. Seule la phase liquide est alors expulsée.

[0095] La valeur du débit-masse du monergol injecté dans le(s) propulseur(s) est dictée par la perte de charge totale dans les lignes fluidiques du réservoir au(x) moteur(s), en particulier par la perte de charge singulière de l'injecteur (dictée par sa conception). Tant que le monergol n'a pas franchi la tête d'injection, il demeure sous phase liquide tant qu'il existe dans cet état dans le réservoir.

[0096] Lorsque le monergol passe par l'injecteur situé à la tête du moteur (dit « fond avant »), ce dernier subit une détente. Il pénètre alors dans la partie amont de la chambre de combustion et est amené à subir un changement de phase. La cause du changement de phase diffère selon l'état de la chambre de combustion, plus précisément son niveau de pression et de température. S'il s'agit d'un allumage, il peut être supposé que le monergol pénètre dans un milieu « frais » et vide ou proche du vide (on parle alors de milieu raréfié) dans la mesure où la chambre communique avec le vide spatial via la tuyère. Le monergol se volatilise rapidement puisque sa pression de vapeur saturante sera nettement supérieure à la pression résiduelle au sein de la chambre de combustion. Ce phénomène sera exacerbé si le monergol ou les parois du propulseur sont à une température supérieure.

[0097] La phase d'allumage consiste à synchroniser le déclenchement de la bougie avec l'arrivée du flux du monergol afin de générer un allumage « doux » (contraire du « hard start » faisant intervenir un pic de pression transitoire et violent dommageable pour le système). L'assurance d'un allumage de qualité peut également être atteinte par la réalisation d'un train de déclenchements de la bougie (salves d'arcs électriques) à fréquence relativement soutenue (période de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes à centaines de millisecondes). Le train d'arcs peut également être déclenché en légère avance de phase sur l'injection pour jouer le rôle de préchauffage local. L'optimisation de l'allumage repose ainsi sur la conjonction d'une conception géométrique et d'une séquence de déclenchements optimisés.

[0098] Dans le cas où le monergol pénètre dans une chambre « chaude », ce qui correspond par exemple à plusieurs mises à feu successives entrecoupées de phases inactives relativement rapprochées (cycles courts), l'allumage est facilité car le monergol reçoit un apport d'énergie supplémentaire avant les stimuli de la bougie. Ces problématiques sont bien connues de l'homme du métier, notamment en matière d'allumage des turboréacteurs en haute altitude ou des propulseurs biliquides cryotechniques.

[0099] Avantagusement, la combustion s'entretient après allumage tant que le flux du monergol est maintenu (vanne-moteur ouverte) et ne nécessite donc pas de déclenchements de bougie supplémentaires. L'énergie dégagée par la combustion du monergol est suffisante pour entretenir la réaction des espèces fraîches injectées. La combustion consiste en une réaction entre l'oxydant principal, à savoir le N_2O , et le combustible ionique comprenant éventuellement des groupements oxydants (ex. nitramides). La réaction produit des gaz chauds à haute pression. La chambre de combustion est dimensionnée de telle façon que l'équilibre thermodynamique est atteint avant éjection des gaz brûlés de manière à atteindre un rendement maximal. Les gaz sont éjectés à travers une tuyère pourvue d'un convergent, d'un col sonique et d'un divergent de façon à amorcer et accélérer l'écoulement pour générer une force de poussée optimale.

Revendications

1. Monergol comprenant un mélange comprenant :

- du protoxyde d'azote (N_2O) à titre d'oxydant au moins partiellement sous forme liquide, et
- un combustible sous forme de sel dans la phase liquide du N_2O .

2. Monergol selon la revendication 1 tel que le protoxyde d'azote est en partie sous forme de gaz.

3. Monergol selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que sa phase liquide est constituée :

- (i) du combustible sous forme de sel solide lorsque isolé à température ambiante et solubilisé dans le N_2O au moins partiellement présent sous forme liquide, ou
- (ii) du sel fondu du combustible en mélange binaire avec le N_2O au moins partiellement présent sous forme liquide, ou
- (iii) d'une solution ionique du combustible dissous dans un solvant énergétique organique ou ionique, en mélange binaire avec le N_2O au moins présent sous forme liquide.

4. Monergol selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le combustible est un sel d'un composé organique énergétique.

5. Monergol selon l'une quelconque des revendications précédentes, tel que le combustible est un sel d'un dérivé azoté.

6. Monergol selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le cation dudit sel est choisi parmi :

- les cations linéaires, tels que les ions ammonium, hydroxylammonium, hydrazinium, et leurs dérivés ;
- les cations hétérocycliques saturés tels que pipéridinium, pipérazinium, et leurs dérivés ; et
- les cations hétérocycliques aromatiques ou non, tels que les azinium, azolium, diazolum, triazolium et tétrazolium, notamment pyridinium, pyrrolium, isoxazolium, pyrazolium, oxazolium, pyrazolium, imidazolium, oxadiazolum, triazolium, oxatriazolium, tétrazolium, pyrrolidium, triazinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium, pipéridinium, 1,2,3- ou 1,2,4- triazolium, 1,4,5- ou 2,4,5- tétrazolium, ainsi que leurs analogues -inium et -idinium, et leurs dérivés.

7. Monergol selon la revendication 6 tel que le cation est choisi parmi les ions ammonium, imidazolium, triazolium, tétrazolium et leurs dérivés.

8. Monergol selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que l'anion dudit sel est choisi parmi :

- les anions linéaires tels que les ions azoture, nitrate, nitramide, dinitramide, nitroformiate, nitrite, acétate, cyanamide, dicyanamide ; et
- les anions hétérocycliques insaturés tels que les azolates (tels que pyrrolate), diazolate (tel que pyrazolate, imidazolate), triazolate (1,2,3- et 1,2,4-triazolate) et tétrazolate (tel que nitrotétrazolate), et leurs dérivés.

9. Monergol selon la revendication 8 tel que le contre-ion (anion) est choisi parmi les ions azoture, nitrate, dinitramide, dicyanamide, imidazolate et tétrazolate et leurs dérivés.

10. Monergol selon l'une quelconque des revendications précédente tel que le combustible est choisi parmi :

- l'azoture d'ammonium (AA),
- l'azoture de tétrabutylammonium,
- le nitrotétrazolate de triazolium,
- le nitrotétrazolate d'azidotriazolium,
- le dinitramide d'ammonium (ADN),
- l'azoture d'hydroxylammonium (HAA),
- l'azoture d'hydrazinium (HA),
- l'azoture de 1-(2-butynyl)-3-méthyl-imidazolium
- le nitrate d'hydroxylammonium (HAN),
- le nitroformiate d'hydrazinium (HNF),
- le nitrate d'ammonium (AN),
- le nitrate d'hydrazinium (HN),
- le nitrate de triéthanolammonium (TEAN),
- le dinitramide d'hydroxylammonium (HADN),
- le dicyanamide d'ammonium,
- le dicyanamide d'imidazolium,
- le dicyanamide de 1-butyl-3-méthylimidazolium,
- l'acétate de 1-butyl-2,3-diméthylamidazolium,
- l'acétate, le dicyanamide, de 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium,
- le dicyanamide de 1-éthanol-3-méthylimidazolium,
- le dicyanamide de N-tributyl-N-méthylammonium,
- le dicyanamide de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 1,2,4-triazolium
- 4,5-dinitro imidazolate de 1-méthyl-1,2,4-triazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium,
- 4,5-dinitro imidazolate de 4-amino-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 1-méthyl-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 3-azido-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 1-méthyl-3-azido-1,2,4-triazolium,
- 5-nitro tétrazolate de 4-amino-1,2,4-triazolium,
- Nitrate de 1-amino-4,5-diméthyltétrazolium

- Nitrate de 2-amino-4,5-diméthyltétraolium
- Nitrate de 1,5-diamino-4-méthyltétraolium
- Dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyltétraolium
- Azoture de 1,5-diamino-4-méthyltétraolium
- le dinitramide de 1,5-diamino-4-méthyl-tétraolium.

5

11. Procédé de préparation d'un monergol selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant l'étape de mélange du combustible et de N₂O dans une enceinte fermée.

10

12. Procédé de propulsion spatiale au moyen d'un monergol selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

13. Procédé de propulsion selon la revendication 12 comprenant la combustion du monergol par allumage commandé.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13 comprenant le moyen de pressurisation du monergol dans le réservoir.

15

20

25

30

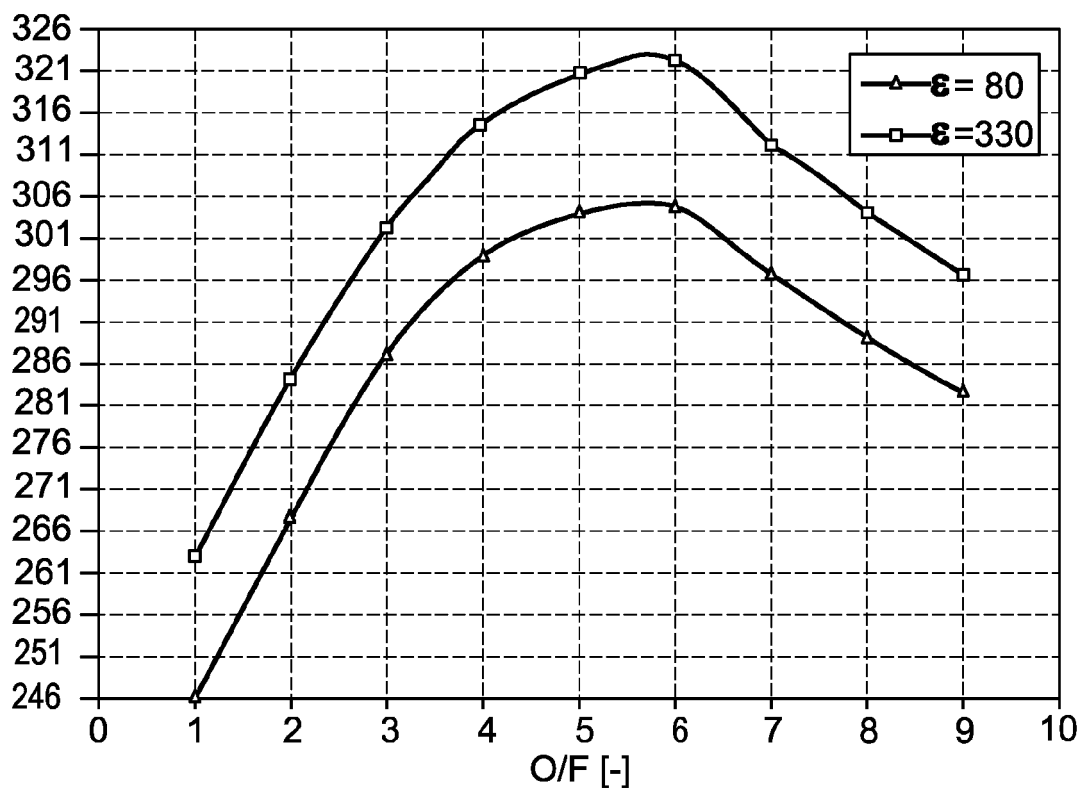
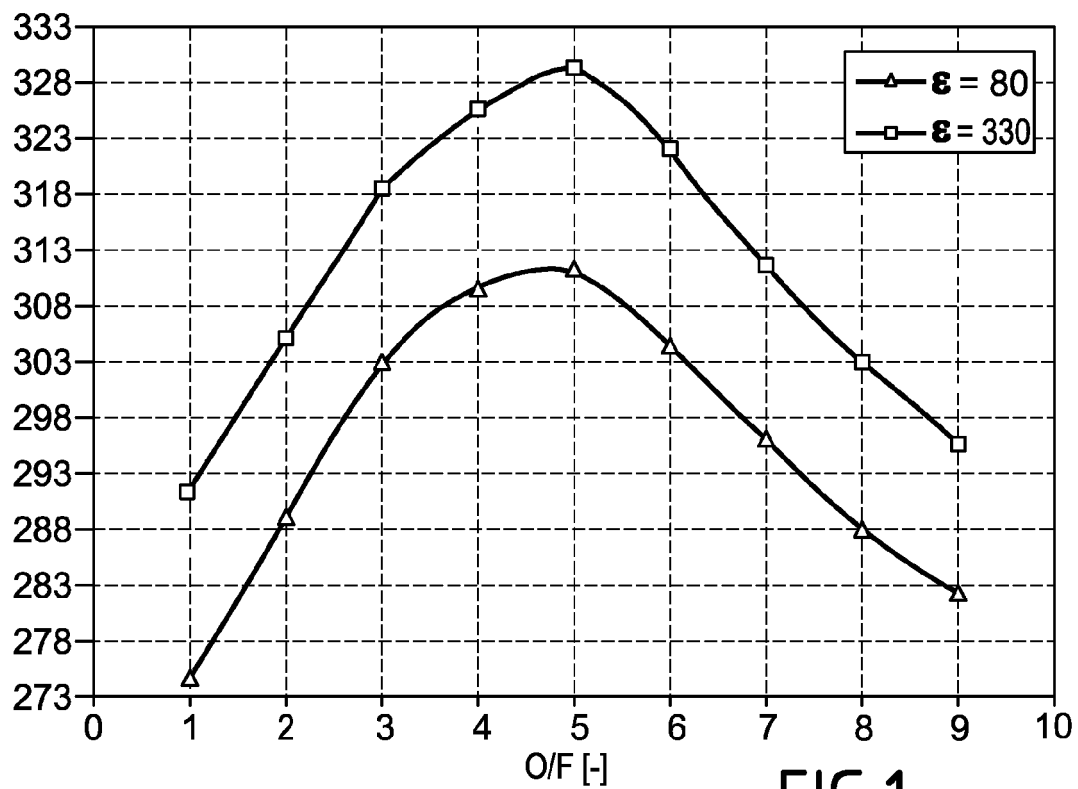
35

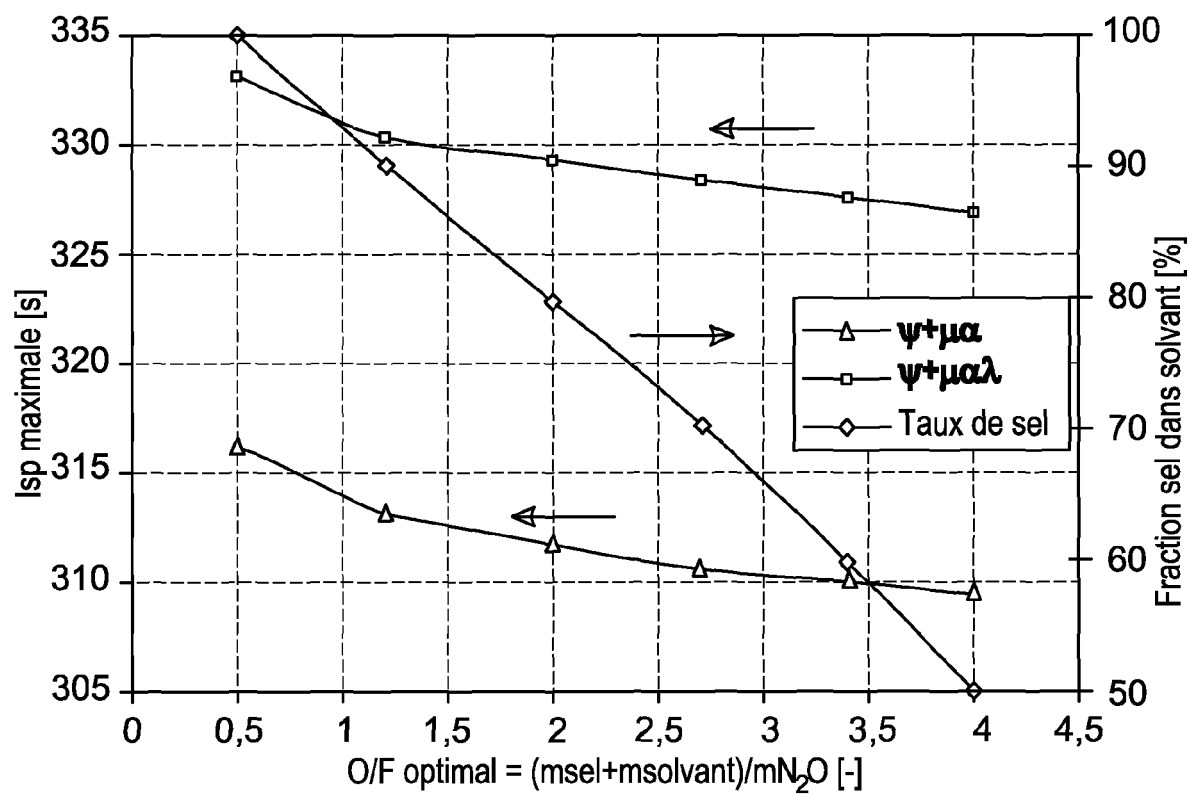
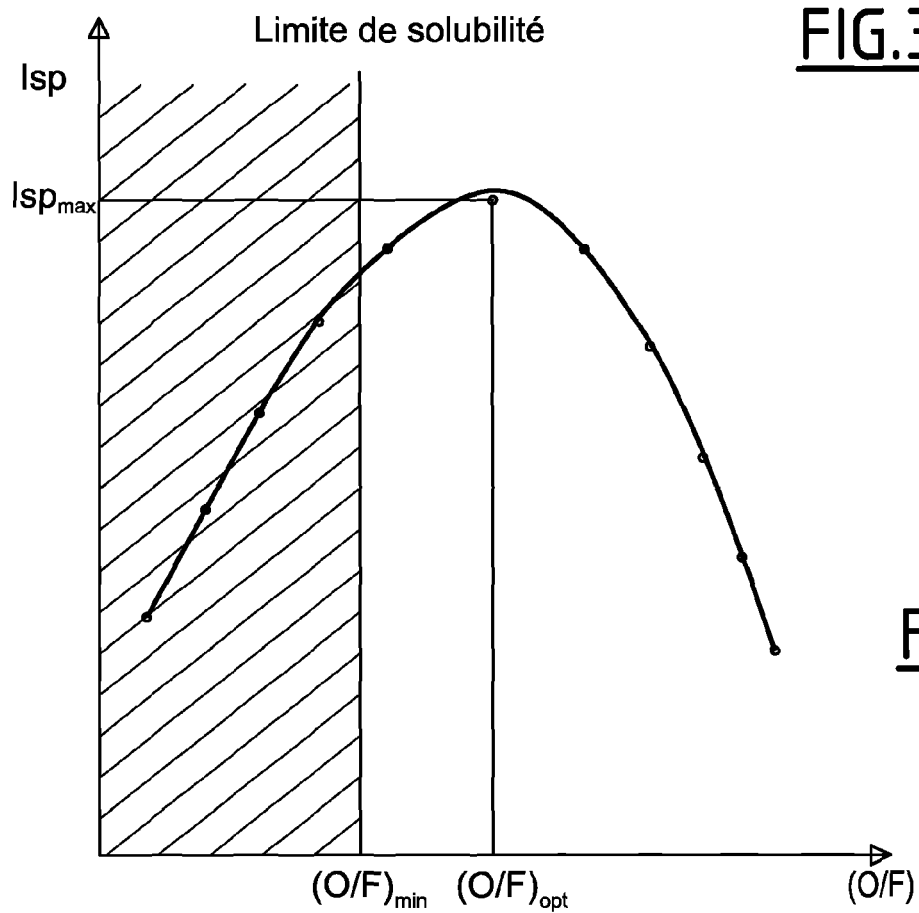
40

45

50

55



FIG.3FIG.4



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 13 15 2595

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	US 7 745 635 B1 (DRAKE GREG W [US] ET AL) 29 juin 2010 (2010-06-29) * colonne 3, ligne 56 - colonne 4, ligne 3; revendications *	1,11,12	INV. C06B43/00 C06D5/08
A,D	US 8 034 202 B1 (HAWKINS TOMMY W [US] ET AL) 11 octobre 2011 (2011-10-11) * revendications *	1,11,12	
A	US 7 771 549 B1 (CHRISTE KARL O [US] ET AL) 10 août 2010 (2010-08-10) * colonne 2, ligne 60 - colonne 3, ligne 11; revendications *	1,11,12	
A	WO 2006/078275 A2 (LIOTTA CHARLES L [US]; POLLET PAMELA [US]; BELCHER MARCUS ANTONY [US];) 27 juillet 2006 (2006-07-27) * revendications *	1,11,12	
A	WO 2009/062183 A1 (FIRESTAR ENGINEERING LLC [US]; MUNGAS GREG [US]; FISHER DAVID [US]; MU) 14 mai 2009 (2009-05-14) * revendications *	1,11,12	
A,D	WO 01/51433 A1 (KELLY SPACE & TECHNOLOGY INC [US]; KELLY MICHAEL S [US]) 19 juillet 2001 (2001-07-19) * revendications *	1,11,12	
A	DE 43 03 169 C1 (DYNAMIT NOBEL AG [DE]) 28 avril 1994 (1994-04-28) * revendications *	1,11,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C06B C06D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 5 février 2013	Examineur Schut, Robert
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03 02 (P04C02)



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 13 15 2595

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	SINGH R P ET AL: "Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids", ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, vol. 45, no. 22, 26 mai 2006 (2006-05-26), pages 3584-3601, XP002613533, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/ANIE.200504236 [extrait le 2006-05-18] * le document en entier *	1,11,12	
A	SCHNEIDER S ET AL: "Green bipropellants: Hydrogen-rich ionic liquids that are hypergolic with hydrogen peroxide", ANGEWANDTE CHEMIE - INTERNATIONAL EDITION 20110620 WILEY-VCH VERLAG DEU, vol. 50, no. 26, 20 juin 2011 (2011-06-20), pages 5886-5888, XP002689042, DOI: 10.1002/ANIE.201101752 * le document en entier *	1,12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 5 février 2013	Examineur Schut, Robert
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 13 15 2595

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-02-2013

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 7745635	B1	29-06-2010	AUCUN	
US 8034202	B1	11-10-2011	AUCUN	
US 7771549	B1	10-08-2010	AUCUN	
WO 2006078275	A2	27-07-2006	US 2005269001 A1 WO 2006078275 A2	08-12-2005 27-07-2006
WO 2009062183	A1	14-05-2009	AU 2008323666 A1 CN 101855325 A EP 2209876 A1 JP 2011502935 A US 2009133788 A1 WO 2009062183 A1	14-05-2009 06-10-2010 28-07-2010 27-01-2011 28-05-2009 14-05-2009
WO 0151433	A1	19-07-2001	AU 5695001 A WO 0151433 A1	24-07-2001 19-07-2001
DE 4303169	C1	28-04-1994	BR 9400424 A CN 1092029 A CZ 9400211 A3 DE 4303169 C1 EP 0609851 A1 ES 2096351 T3 JP 6234588 A RU 2111199 C1 US 5466313 A	23-08-1994 14-09-1994 19-10-1994 28-04-1994 10-08-1994 01-03-1997 23-08-1994 20-05-1998 14-11-1995

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- WO 0050363 A [0005]
- WO 0151433 A [0006]
- WO 2009062183 A [0006]
- US 8034202 B [0055] [0077] [0086]

Littérature non-brevet citée dans la description

- Hydrocarbon-Air-NitrousOxideDetonations. **M. KANESHIGE et al.** Western States Section/The Combustion Institute. Spring Meeting, Sandia National Laboratories, 14 Avril 1997 [0006]
- **KESKIN et al.** *J. of Supercritical Fluids*, 2007, vol. 43, 150-180 [0054]
- **ASIKKALA et al.** Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction. *Acta Univ. Oul.*, 2008, vol. A 502 [0055] [0086]
- **SINGH et al.** *Structure bond*, 2007, vol. 125, 35-83 [0055] [0078] [0084] [0086]
- **SCHNEIDER et al.** *Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 47 (9), 3617-3624 [0055] [0080] [0086]
- **EMEL'YANENKO et al.** *JACS*, 2007, vol. 129, 3930, 3937 [0075]
- **ASIKKALA et al.** Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction. *Acta Univ. Oul.*, 2008, vol. A 502, 134 [0076]
- **ASIKKALA et al.** Application of ionic liquids and microwave activation in selected organic reaction. *Acta Univ. Oul.*, 2008, vol. A 502 [0086]