

III. Etude des réactions parallèles

1. Etude de la dégradation du propane

Lors de l'étude cinétique traitée au chapitre précédent, nous avons considéré uniquement la vitesse de formation du propène.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les vitesses absolues de formation de tous les produits secondaires de déshydrogénation oxydante du propane.

Les mesures sont effectuées, dans un premier temps, lorsque la pression partielle de propane est fixée à 15 kPa (figures 16.a., 16.b., 16.c.) et les pressions partielles d'oxygène et d'hélium varient et, dans un second temps, lorsque la pression d'oxygène égale 18 kPa (figures 17.a., 17.b., 17.c.) et que nous faisons varier les pressions partielles de propane et d'hélium. Ces expériences sont conduites à trois températures ($T = 470, 500$ et 515°C) et à pression totale constante ($P_T = 1 \text{ atm}$).

Les principaux produits secondaires obtenus sont le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2), et l'acroléine ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$). Les quantités produites sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse. Nous remarquons que les vitesses de formation de ces composés secondaires sont de 4 à 40 fois plus faibles que celles du propène.

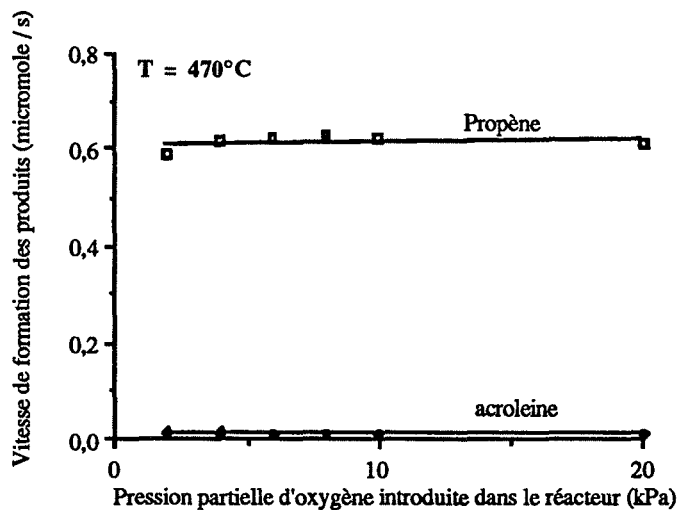


Figure 16.a. : vitesses de formation des produits de la réaction (T = 470°C ; $P_{C_3H_8} = 15$ kPa).

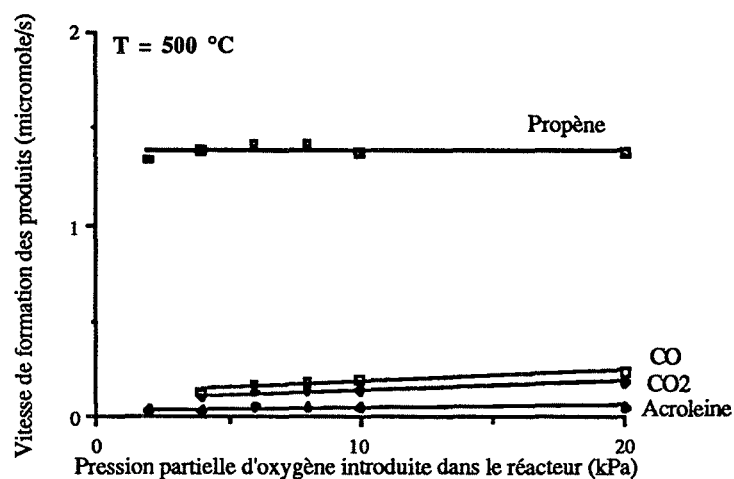


Figure 16.b. : vitesses de formation des produits de la réaction (T = 500°C ; $P_{C_3H_8} = 15$ kPa).

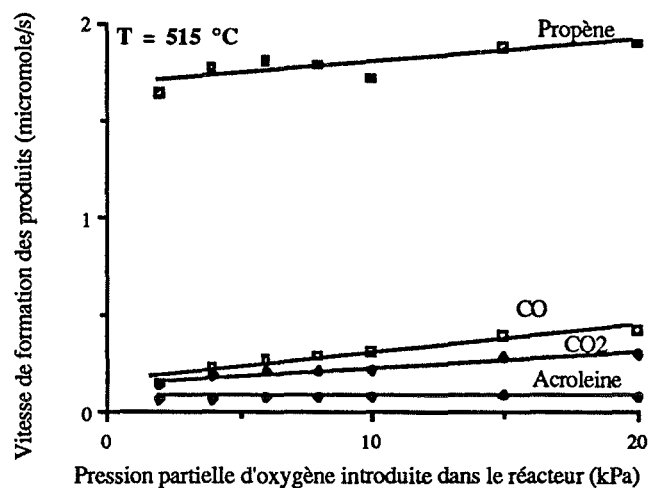


Figure 16.c. : vitesses de formation des produits de la réaction (T = 515°C ; $P_{C_3H_8} = 15$ kPa).

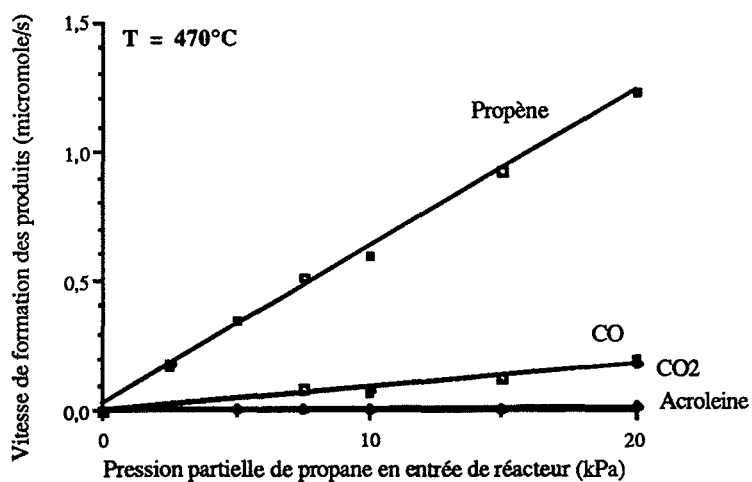


Figure 17.a. : vitesses de formation des produits de la réaction ($T = 470^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$).

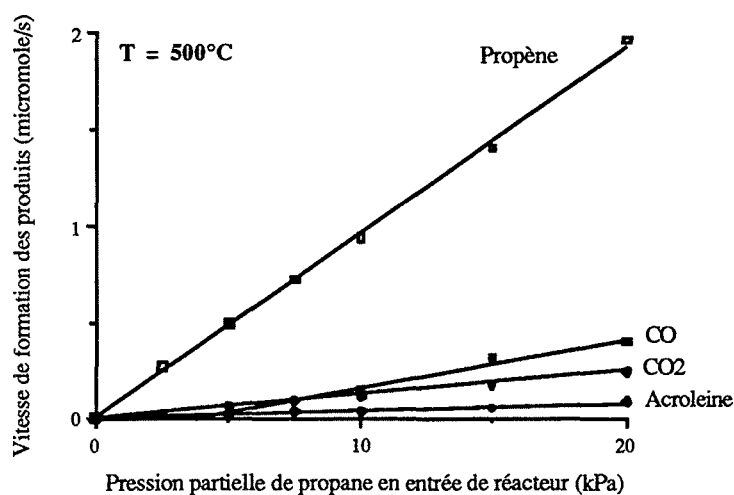


Figure 17.b. : vitesses de formation des produits de la réaction ($T = 500^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$).

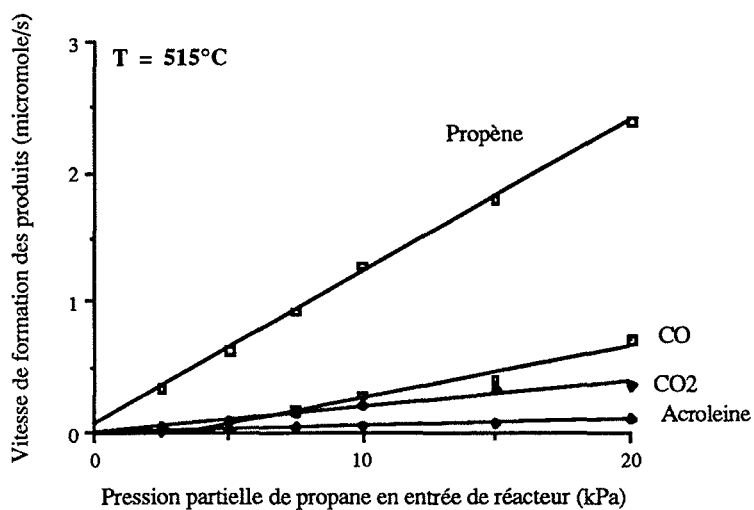


Figure 17.c. : vitesses de formation des produits de la réaction ($T = 515^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{O}_2} = 15 \text{ kPa}$).

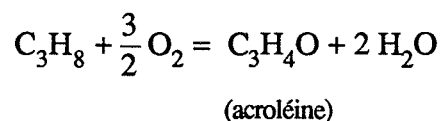
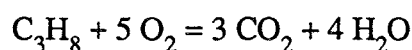
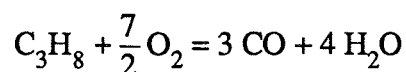
Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous pouvons exprimer les vitesses absolues de formation des produits de la façon suivante :

$$\mathcal{R}_L = \alpha (T) P_{\text{C}_3\text{H}_8}^m P_{\text{O}_2}^n$$

$\alpha (T)$: constante qui dépend de la température T

m et n : ordres partiels respectivement par rapport au propane et à l'oxygène.

L'étude étant menée à trois températures, nous pouvons calculer les énergies d'activation apparentes des réactions :



Réaction	Ordre apparent/ C_3H_8 m	Ordre apparent/ O_2 n	Energie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de C_3H_8)
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CO}$	1,36	0,385	164 (± 27)
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CO}_2$	0,99	0,44	111 (± 39)
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	0,96	0,044	233 (± 78)

Tableau 7 : ordres et énergies d'activation des réactions secondaires.

Nous remarquons que la vitesse de formation de l'acroléine est d'ordre 1 par rapport au propane et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène. Ce résultat a également été obtenu lors de l'étude de la vitesse de formation du propène.

Dans le cas de la formation du monoxyde et du dioxyde de carbone, l'oxygène a une influence sur les vitesses de formation des produits ; les ordres apparents par rapport à l'oxygène ne sont pas nuls alors qu'il le sont dans le cas du propène et de l'acroléine.

En effet, le propène et l'acroléine conservent la structure en C3 du propane, par contre la formation de CO ou de CO₂ passe par des étapes de dégradation de la molécule de propane ou de propène avec rupture de liaisons C - C nécessitant une grande quantité d'oxygène qui peut intervenir directement à l'état gazeux. Deux mécanismes différents peuvent être envisagés un pour la formation du propène et de l'acroléine l'autre pour CO et CO₂.

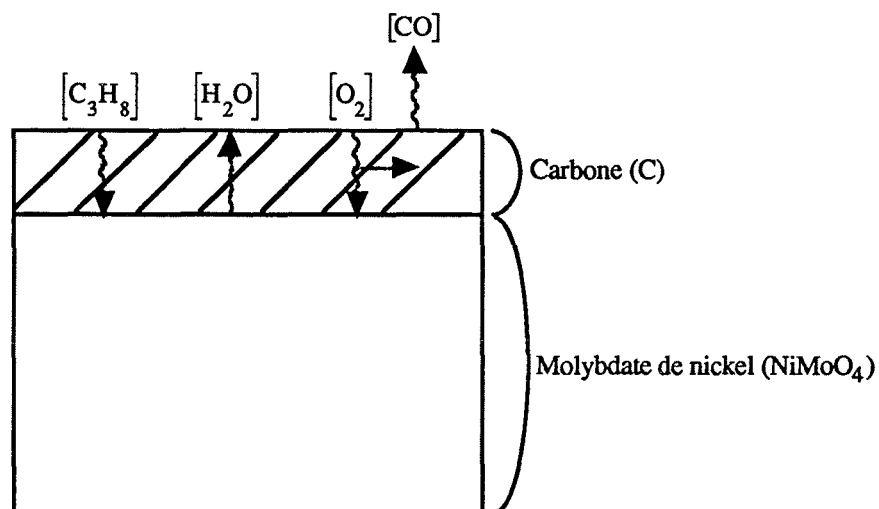
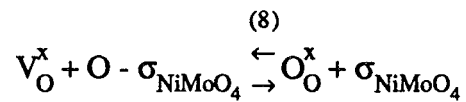
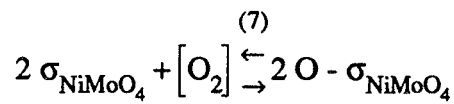
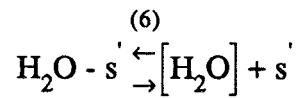
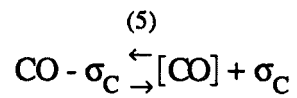
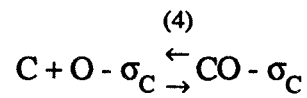
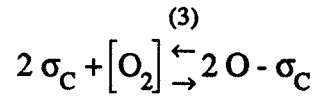
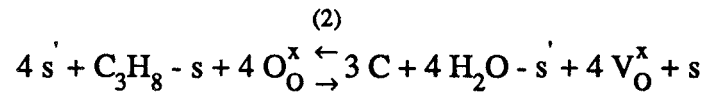
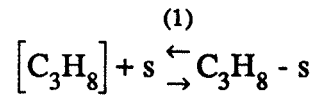
Nous remarquons que la vitesse de formation de CO est plus importante que celle de CO₂. Les données thermodynamiques [19] montrent que les deux réactions sont possibles a priori, mais que seul CO₂ devrait être formé :



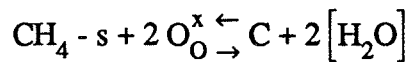
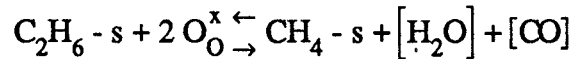
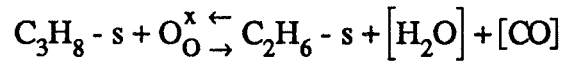
Il y a donc un contrôle cinétique prédominant de la réaction de formation de CO, nous allons écrire le mécanisme envisageant la dégradation du propane. La dégradation du propène est également possible, elle sera étudiée au paragraphe suivant.

Mécanisme de formation de CO à partir du propane :

Les étapes suivantes marquent l'adsorption du propane, sa réduction par les oxygènes du réseau du molybdate de nickel à l'état de carbone, et enfin l'oxydation du carbone. Nous notons σ_C les sites d'adsorption à la surface du carbone (solide) et σ_{NiMoO_4} les sites à la surface du catalyseur.



La deuxième étape, réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau du NiMoO₄ pour donner de l'eau adsorbée et du carbone solide à la surface du molybdate de nickel, n'est sans doute pas élémentaire et peut être décomposée en plusieurs réactions successives de dégradation du propane telles que :



Le carbone solide ainsi obtenu par cracking de la molécule de propane se fixe à la surface du NiMoO₄ et peut adsorber de l'oxygène (étape 3). L'étape 4 est la réaction de l'oxygène adsorbée avec le carbone pour donner du monoxyde de carbone qui se désorbe lors de l'étape 5. Les trois dernières étapes correspondent à la désorption de l'eau de la surface du NiMoO₄ et la régénération du catalyseur.

Nous pouvons calculer l'expression de la vitesse spécifique si l'étape d'adsorption est limitante. Nous obtenons :

$$v_1 = k_1 \left(\frac{K_e P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{O}_2}^{7/2} - P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3}{K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{\text{O}_2}^{7/2} - P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3} \right)$$

soit : $v_1 = k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8}$

Adoptons des approximations analogues à celles effectuées dans le cas de la formation du propène, à savoir :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3 \ll K_e P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{O}_2}^{7/2}$$

et :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^4 P_{\text{CO}}^3 \ll K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{\text{O}_2}^{7/2}$$

justifiées par le fait qu'à 500°C, $K_e \approx 10^{112}$

et :

$$K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{\text{O}_2}^{7/2} = \frac{K_e}{K_1} P_{\text{O}_2}^{7/2}$$

avec K_1 constante d'adsorption du propane faible.

Le produit $K_2 K_3^{3/2} K_4^3 K_5^3 K_6^4 K_7^2 K_8^4 P_{\text{O}_2}^{7/2}$ est très grand devant le produit des pressions partielles des produits de la réaction.

Nous observons que si l'étape d'adsorption du propane sur la surface du catalyseur est limitante, la vitesse spécifique théorique et par conséquent la vitesse globale théorique de formation de CO est d'ordre 1 par rapport au propane et d'ordre 0 par rapport à l'oxygène. Ceci n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous pouvons conclure que l'étape d'adsorption du propane à la surface du catalyseur n'est pas l'étape limitante de la formation du CO à partir du propane.

Il est difficile de calculer les expressions des vitesses théoriques dans le cas où les autres étapes sont considérées comme limitantes. En effet, le système est complexe car un second solide se forme à la surface du catalyseur modifiant le nombre de sites d'adsorption entrant en compétition pour l'adsorption de l'oxygène.

Le modèle permet cependant de mettre en évidence que plus la pression de propane est élevée, plus il y a de carbone de cracking accumulé à la surface du molybdate de nickel et plus il y a du CO formé. De même, plus la pression d'oxygène est élevée, plus le carbone est oxydé en monoxyde de carbone. Ces deux observations sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Bien qu'il soit impossible d'exprimer la loi théorique reflétant les résultats expérimentaux, nous pouvons tout de même conclure qu'une diminution de la pression partielle d'oxygène dans le mélange réactionnel permet de diminuer la quantité des produits de dégradation sans affecter le rendement en propène et acroléine.

Sachant que l'adsorption du propane n'est pas l'étape limitante de la formation du CO, nous allons étudier quelles conséquences cette conclusion peut avoir sur la réaction de formation du propène.

Nous pouvons écrire que v_2 , la vitesse de formation de CO est inférieure à la vitesse d'adsorption du propane v_1 :

$$v_1 \gg v_2$$

Nous savons que la vitesse de formation de C_3H_6 , v_2 est supérieure à v_2 (au moins 4 fois plus forte) :

$$v_2 \gg v_2$$

Si l'adsorption du propane est limitante de la formation du propène :

$$v_1 = v_2$$

d'où :

$$v_1 \gg v_2$$

Si la réaction du propane adsorbé avec l'oxygène du réseau pour donner du propène adsorbé est limitante, nous écrivons :

$$v_1 \gg v_2$$

or :

$$v_2 \gg v_2$$

d'où :

$$v_1 \gg v_2$$

Nous voyons que dans les deux cas, la conclusion est en accord avec le résultat obtenu avec le modèle de formation de CO.

Si ces observations ne permettent pas de trancher entre les deux étapes limitantes, elles ne sont pas en désaccord avec la conclusion faite dans le chapitre précédent qui proposait l'adsorption du propane comme étape limitante de la formation du propène.

2. Etude de la dégradation du propène

Pour déterminer la contribution de la dégradation du propène dans la formation de CO, de CO₂ et d'acroléine, nous avons injecté dans le réacteur un mélange gazeux contenant du propène.

Le mélange est composé de 1,5 kPa de propène et de pressions partielles d'oxygène et d'hélium variables, de façon à ce que la pression totale soit égale à 100 kPa.

Les conditions expérimentales sont par ailleurs identiques à celles décrites pour l'étude cinétique (masse de catalyseur = 0,5 g, pression totale : 10⁵ Pa, T = 470°C, débit = 15 l.h⁻¹, catalyseur NiMoO₄ α traité à 675°C pendant 1 heure de façon à obtenir la phase β puis refroidi à la température de l'expérience).

Les vitesses de formation de monoxyde et dioxyde de carbone dépendent notablement de la variation de la pression partielle d'oxygène.

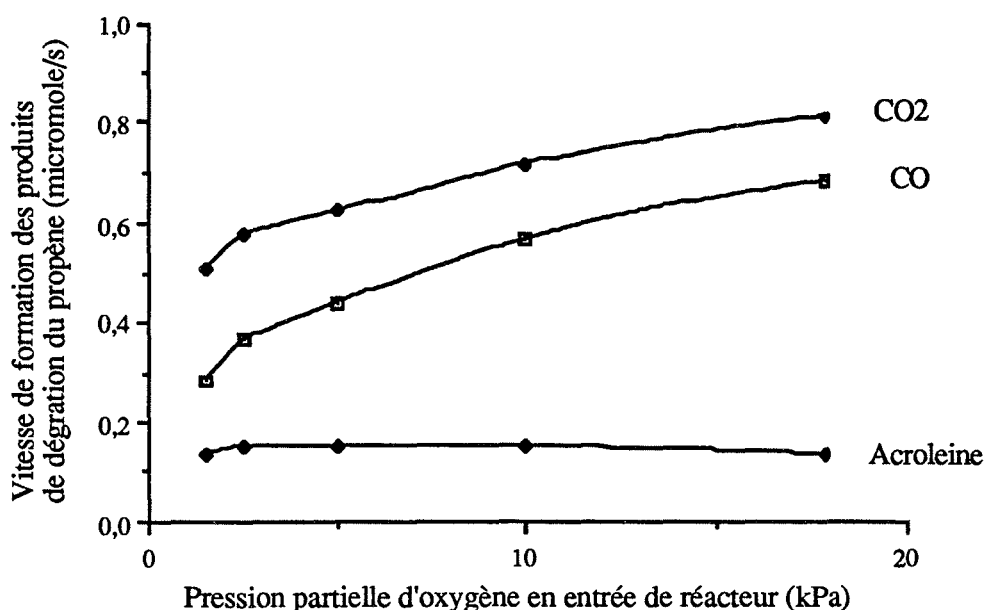


Figure 18 : vitesses de formation des produits de dégradation du propène en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Nous calculons les ordres apparents par rapport à l'oxygène (tableau 8) :

Réaction	Ordre apparent par rapport à l'oxygène
$C_3H_6 \rightarrow CO$	0,34
$C_3H_6 \rightarrow CO_2$	0,18
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_4O$	0,0014

Tableau 8 : Ordres apparents par rapport à l'oxygène.

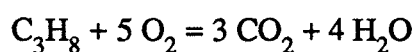
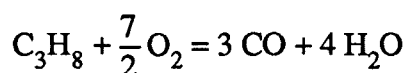
Nous remarquons que la vitesse de formation de l'acroléine est d'ordre 0 par rapport à l'oxygène.

Dans le cas de la dégradation du propène, la vitesse de formation du CO_2 est plus importante que la vitesse de formation du CO . La thermodynamique [19] prévoit par ailleurs que seul le dioxyde de carbone devrait être formé :

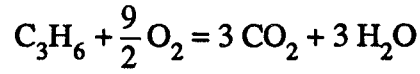
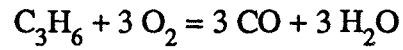


Nous pouvons conclure, dans ce cas également, à un contrôle cinétique.

Nous observons qu'une partie du propène se dégrade en monoxyde et en dioxyde de carbone et que lorsque nous étudions la dégradation du propane, la quantité de CO et de CO_2 provient à la fois des réactions :



et des réactions :



Un mécanisme faisant intervenir les équilibres quasi-chimiques modélisant la réaction principale et les réactions parallèles formant du CO et du CO₂ est décrit dans le schéma suivant.

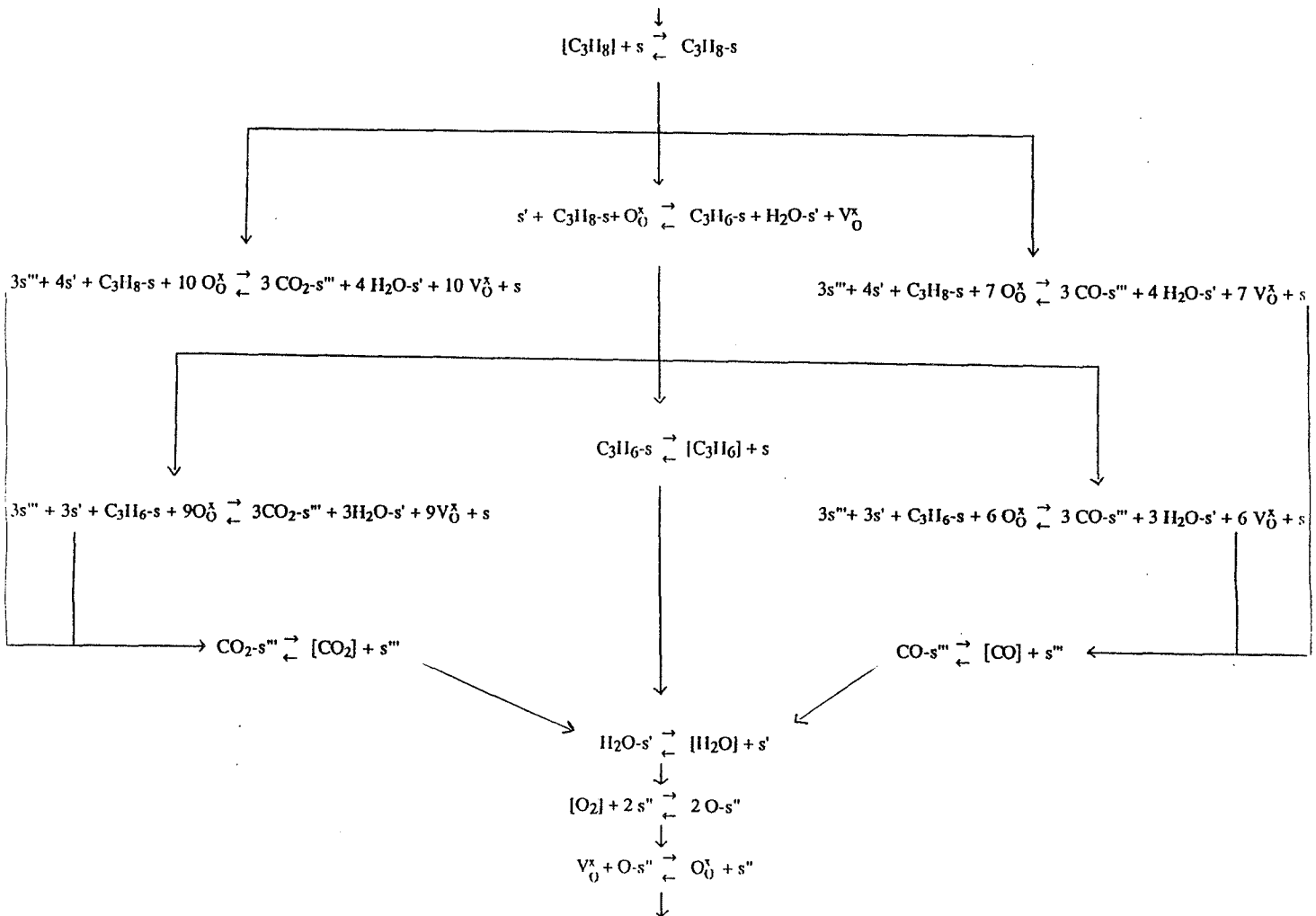


Schéma décrivant l'ensemble des réactions de dégradation du propane et du propène.

Les étapes telles que celle faisant réagir l'hydrocarbure adsorbé C_3H_8 - s avec les dix oxygènes du réseau $NiMoO_4$ ne sont évidemment pas élémentaires : les coupures carbone-carbone et carbone-hydrogène se font de façon progressive et en chaîne. Elles nécessitent très localement une grande quantité d'oxygène que le réseau ne peut pas fournir aussi facilement que s'il s'agit d'oxyder simplement C_3H_8 en C_3H_6 (un oxygène suffit).

Il faut donc une réoxydation locale du catalyseur par l'oxygène gazeux, ou une intervention directe du gaz O_2 pour assurer l'oxydation : ceci explique que les vitesses de formation de CO et CO_2 présentent un ordre partiel non nul vis-à-vis de l'oxygène.

IV. Caractérisation du molybdate de nickel préparé par voie "oxalate"

1. Du précurseur au molybdate de nickel

1.1. Obtention d'un précurseur

Le précurseur est une poudre de couleur bleue précipitée de la manière suivante : à 250 ml d'une solution aqueuse riche en acide oxalique, de l'heptamolybdate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est ajouté de façon à obtenir une concentration 0,14 M en molybdène. Une quantité de nitrate de nickel permettant d'obtenir en solution un rapport atomique Ni/Mo égal à 1, est introduite dans le mélange à température ambiante. La solution est alors chauffée sous vide jusqu'à 40°C pour l'évaporer, avec une vitesse de montée en température contrôlée et lente.

La précipitation commence dès 40°C et augmente au fur et à mesure que l'eau s'évapore. Après l'élimination totale de l'eau, le précipité est étuvé 15 h à 120°C. Nous l'appellerons "précurseur oxalate".

1.2. Caractérisation

1.2.1. Identification par diffraction de rayons X

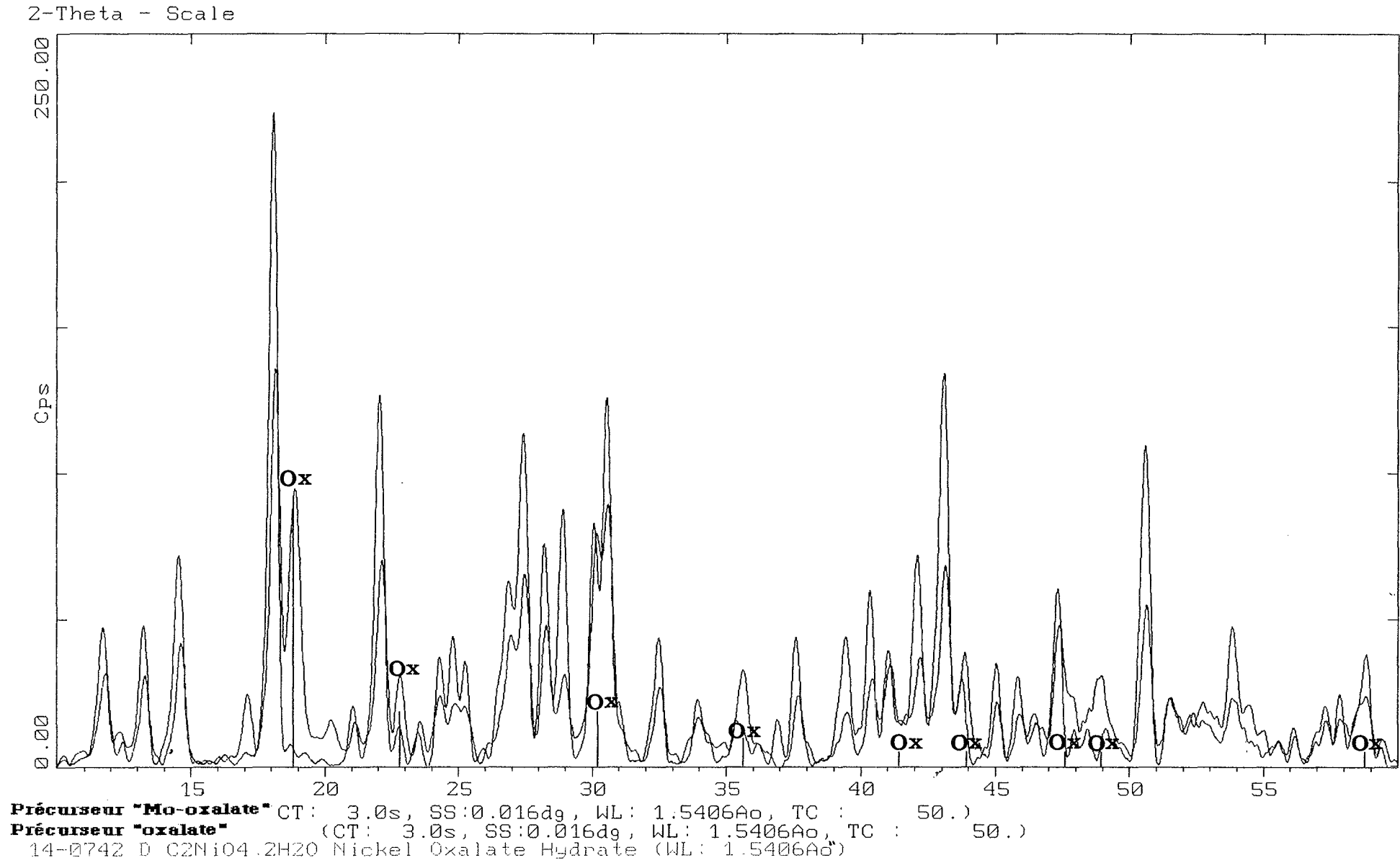
Le diffractogramme de ce "précurseur oxalate" (figure 19) ne correspond à aucune référence du fichier JCPDS et ne peut permettre une identification du produit.

Toutefois quelques raies correspondent à celles de l'oxalate de nickel hydraté $\langle \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rangle$. Les raies non indexées sont superposables à celles d'un produit obtenu par précipitation à partir d'une solution oxalique d'heptamolybdate d'ammonium ne contenant pas de nitrate de nickel. Ce produit n'est pas l'oxalate de molybdène connu et répertorié $\langle \text{Mo}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \rangle$. Nous appellerons ce produit inconnu "précurseur Mo-oxalate".

Ainsi, le précurseur oxalate est constitué de deux solides :

- $\langle \text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rangle$,
- précurseur "Mo oxalate".

Figure 19 : diffractogramme du précurseur "oxalate".



1.2.2. Evolution thermique du précurseur du molybdate de nickel stoechiométrique obtenu par voie "oxalate"

Le précurseur étant un mélange d'oxalate de nickel et du produit contenant du molybdène obtenu par voie "oxalate", nous étudions tout d'abord l'évolution thermique de ces deux composés pour faciliter l'interprétation des résultats que nous obtiendrons lors de l'étude du précurseur.

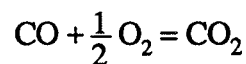
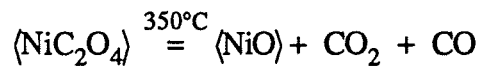
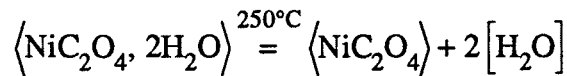
1.2.3. Evolution thermique de l'oxalate de nickel dihydraté

*** décomposition sous oxygène**

Une étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté, par A.T.G. couplée à un spectromètre de masse (figure 20), met en évidence à 250°C une perte d'eau (masse 18) correspondant à 20 % de la masse initiale, qui conduit à la formation de l'oxalate de nickel anhydre. A 350°C, la décomposition de l'oxalate de nickel en oxyde de nickel (NiO) est observée grâce à une perte simultanée de CO₂ (masse 44) et de CO (masse 28) entraînant une variation de masse de 40 % de la masse d'oxalate de nickel.

L'expérience est conduite à pression atmosphérique sous balayage d'un mélange de 95 % d'hélium, 5 % d'oxygène, avec une vitesse de montée en température de 20°C.min⁻¹.

Dans ces conditions, la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté s'écrit en deux étapes suivies par une oxydation partielle du CO en CO₂ :



L'effet thermique (figure 21) accompagnant la première étape se traduit en A.T.D. par un pic endothermique dû à la désorption de l'eau. La deuxième étape produit un signal exothermique résultant de la désorption de CO et CO₂ (phénomène endothermique) et de l'oxydation de CO et CO₂ (phénomène fortement exothermique, $\Delta H_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2}^0 = -284 \text{ kJ mol}^{-1}$ à 600 K).

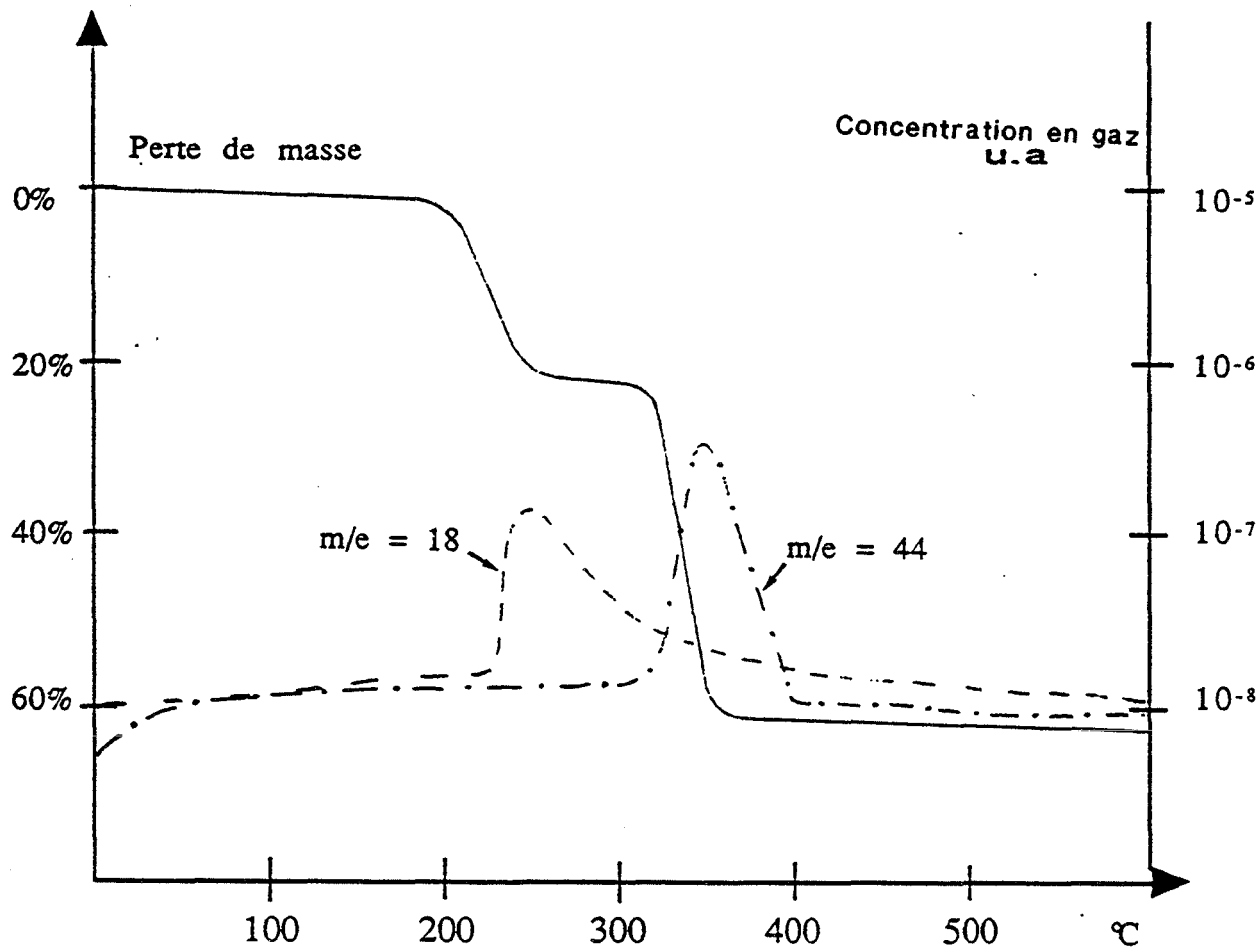


Figure 20 : perte de masse et spectres de masses 18 et 44 du $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

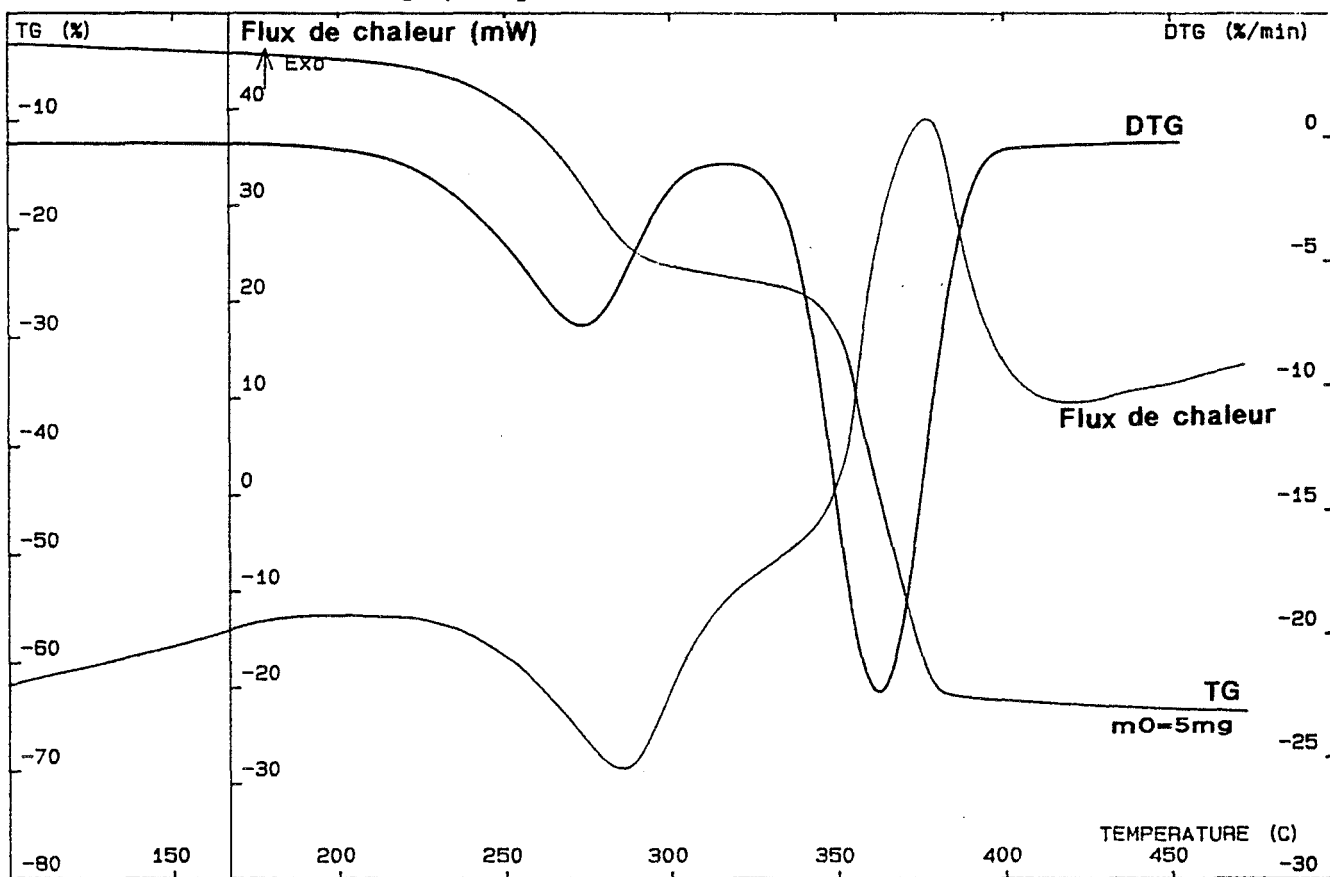
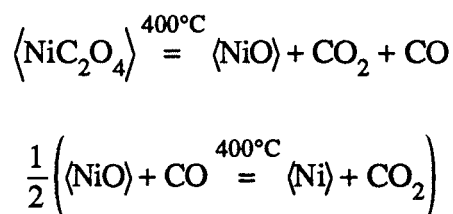


Figure 21 : étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous balayage d'oxygène par A.T.G.-D.S.C.

L'étude de la décomposition du $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous air par diffractométrie de rayons X à haute température confirme le mécanisme proposé avec $\varepsilon = 1/2$.

* décomposition sous azote

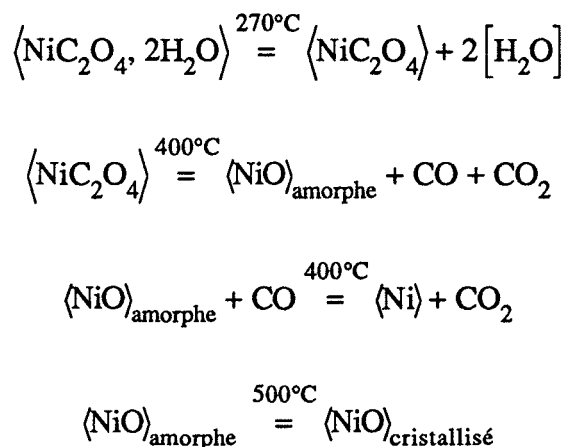
En l'absence d'oxygène, la deuxième étape de la décomposition est observée à 400°C . Elle entraîne une variation de masse de 44 % et produit un mélange, identifié par diffraction des rayons X, d'oxyde de nickel (NiO) et de nickel en proportion presque égale. Nous écrivons dans ce cas là, deux réactions [26] pour décrire cette étape :



Une étude des phénomènes thermiques (figure 22) accompagnant la décomposition du $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sous azote montre que la perte d'eau observée à 270°C est endothermique, comme dans le cas de la décomposition sous O_2 . Deux pics endothermiques de faible intensité sont enregistrés autour de 400°C et peuvent correspondre aux pertes de CO et CO_2 .

Une étude par diffractométrie des rayons X à haute température sous balayage de N_2 montre que l'oxyde de nickel n'est visible qu'à une température de 500°C . Nous pensons qu'en-deçà de cette température, il est présent sous forme amorphe.

Le mécanisme de décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous azote peut s'écrire avec deux réactions en chaîne, suivies de deux étapes en parallèle décrivant l'évolution de NiO amorphe :



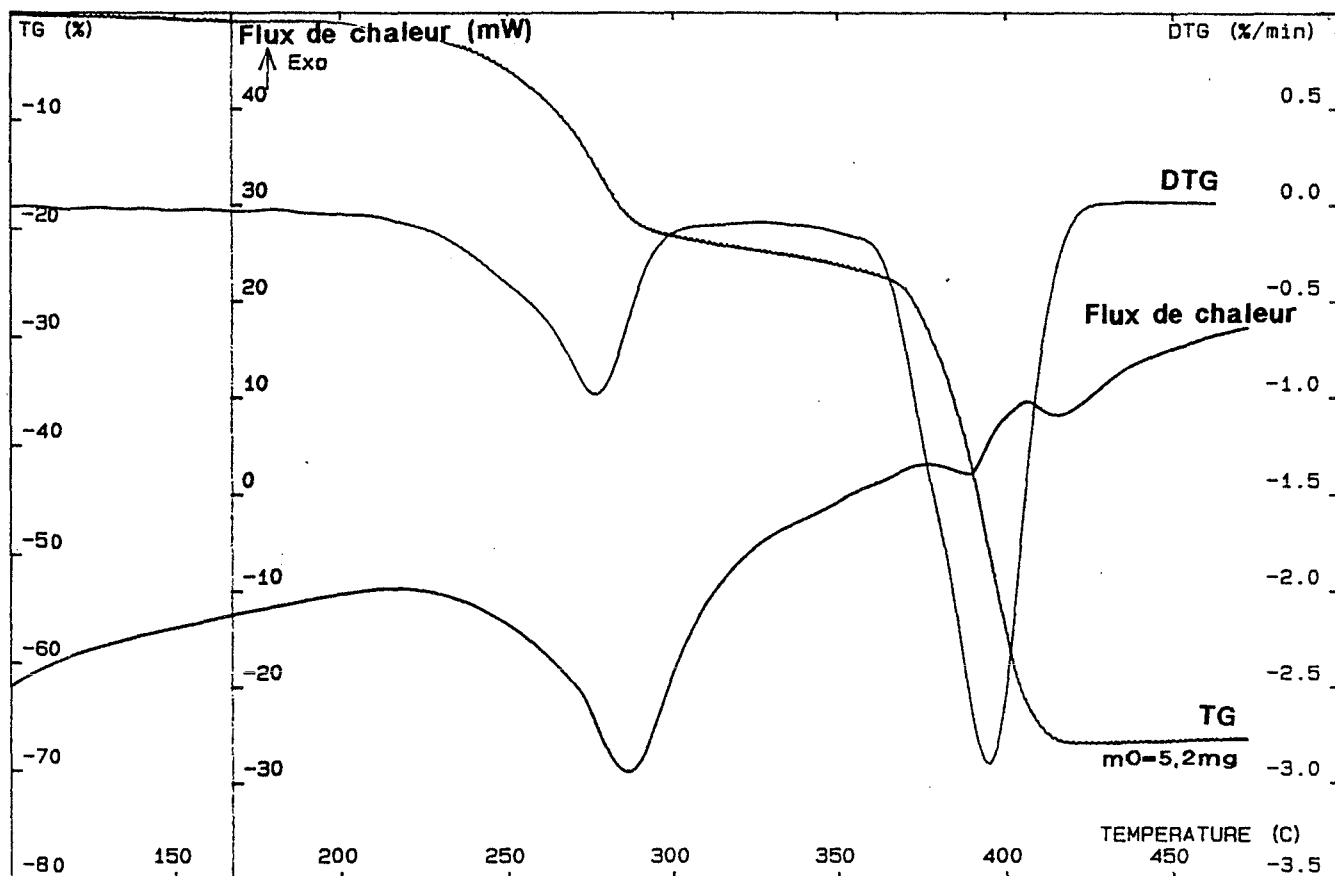


Figure 22 : étude de la décomposition de l'oxalate de nickel dihydraté sous balayage d'azote par A.T.G.-D.S.C.

1.2.4. Evolution thermique du précurseur "Mo-oxalate"

* décomposition sous oxygène

Une étude du produit par A.T.G. et spectromètre de masse couplés (figure 23) permet d'identifier les gaz qui désorbent lors des quatre pertes de masse observées au cours de sa décomposition sous balayage d'un mélange de 95 % d'hélium et 5 % d'oxygène. A 120°C, une déshydratation correspondant à 2,2 % de variation de masse est enregistrée, suivie de 6 % de perte de masse accompagnée d'une désorption de CO_2 et de CO à 170°C. A 275°C, la désorption simultanée de CO_2 , CO et H_2O représente une perte de masse de 39 % et la dernière variation de masse enregistrée vers 375°C (1,8 %) correspond à une perte de CO et CO_2 . Les pertes de CO_2 et CO sont toujours simultanées. Après décomposition, le produit obtenu est identifié par rayons X comme de l'oxyde de molybdène (MoO_3).

La première perte de masse correspond à la désorption de 0,4 mole d'eau, la deuxième à 0,25 mole de CO_2 et de CO, la troisième à 0,7 mole de CO_2 et CO, accompagnée de 3,3 mole d'eau, la dernière à 0,05 mole de CO et CO_2 .

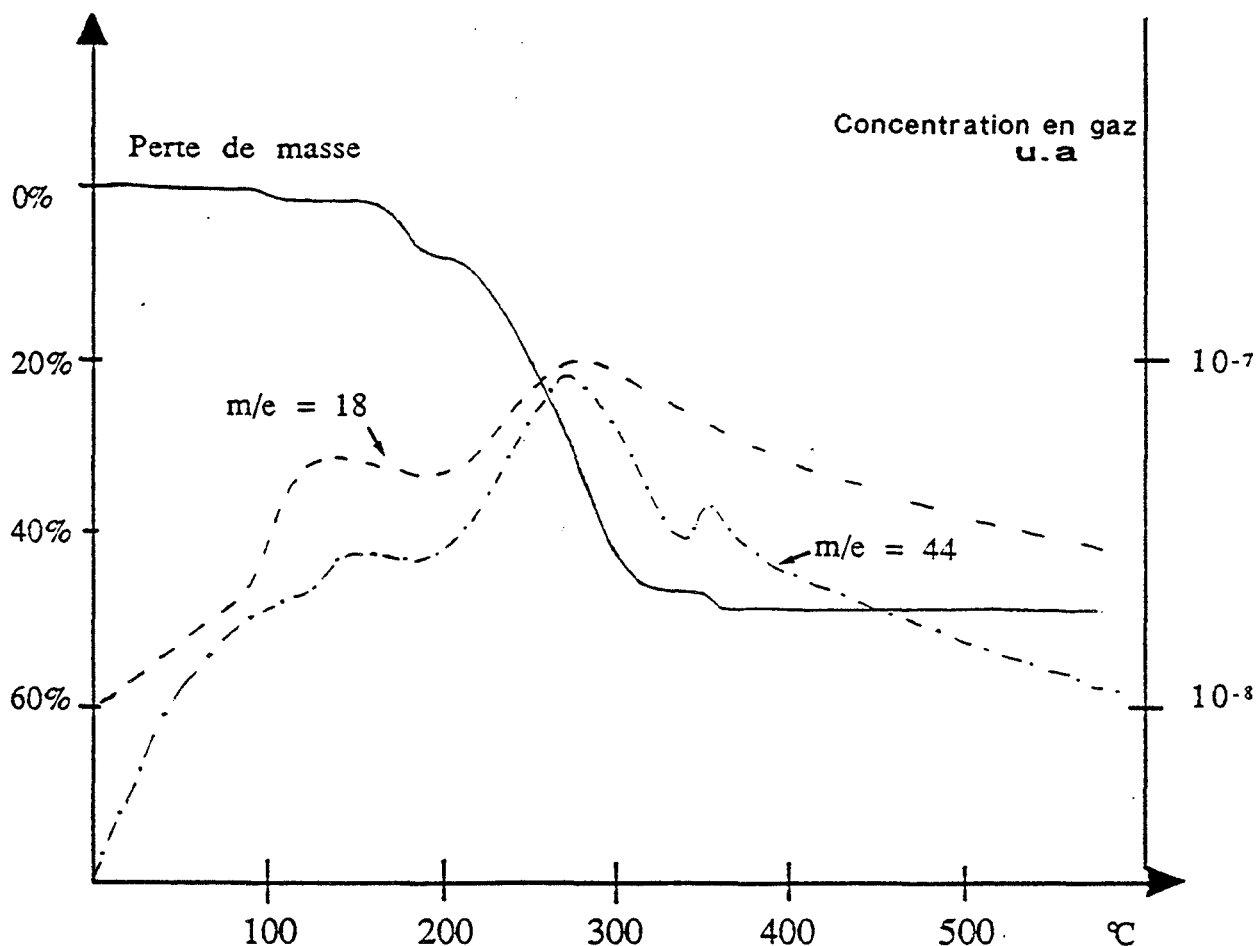
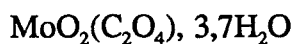


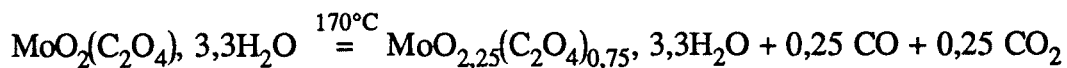
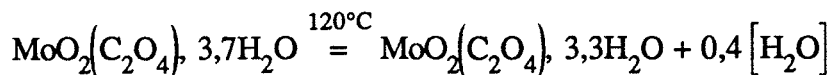
Figure 23 : perte de masse et spectres des masses 18 et 44 du précurseur "Mo-oxalate"

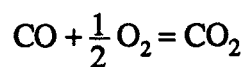
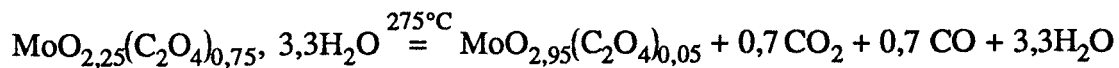
Nous pouvons déterminer ainsi la formule du produit initial :



Certains auteurs ont préparés d'autres types de complexes à base de molybdène et d'acide oxalique [27,28].

La décomposition du produit que nous avons préparé peut être décrite par les réactions bilans :





Sous oxygène pur, la variation de masse observée à 350°C est très faible.

Les phénomènes thermiques (figure 24) qui accompagnent les trois premières réactions sont faiblement endothermiques et la dernière réaction est accompagnée d'un effet exothermique.

Cet effet thermique est la résultante de deux phénomènes, la désorption d'une très faible quantité de CO et de CO₂ (phénomène endothermique) et un phénomène exothermique que nous attribuons à la cristallisation du MoO₃.

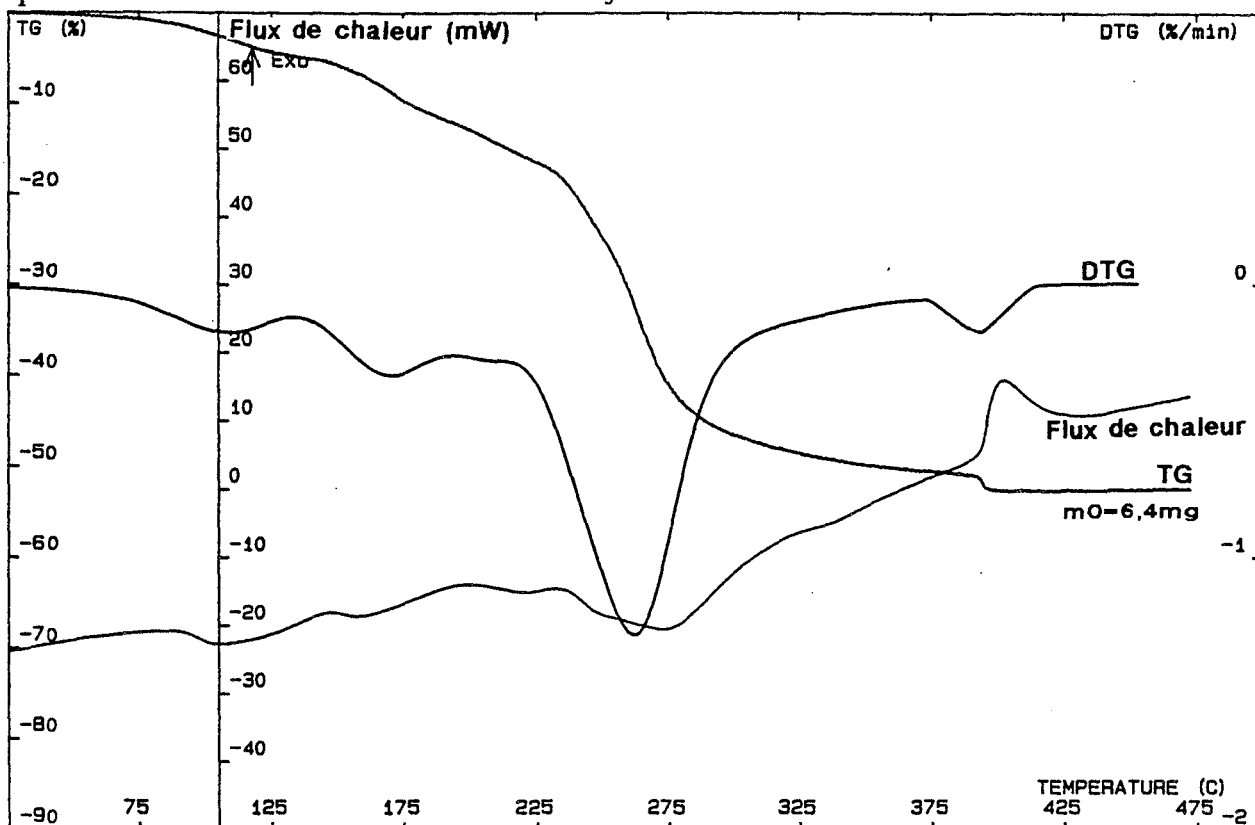


Figure 24 : étude de la décomposition du précurseur "Mo-oxalate" sous balayage d'oxygène par A.T.G.-D.S.C.

L'étude par diffraction de rayons X haute température de la décomposition sous air du produit permet d'observer les raies caractéristiques du précurseur jusqu'à 250°C. A partir de cette température, le produit devient amorphe puis commence à cristalliser sous forme d'oxyde de molybdène (MoO_3) dès 350°C ; à 400°C l'oxyde de molybdène est complètement cristallisé.

*** décomposition sous azote**

Lorsque la décomposition du produit se fait sous balayage d'azote pur, la dernière variation de masse est observée à 390°C, représente 1,8 % de la masse initiale et elle est accompagnée d'un phénomène thermique bien marqué (figure 25).

Les autres variations de masse et phénomènes thermiques observées avant 300°C sont identiques à ceux enregistrés lors de la décomposition sous oxygène.

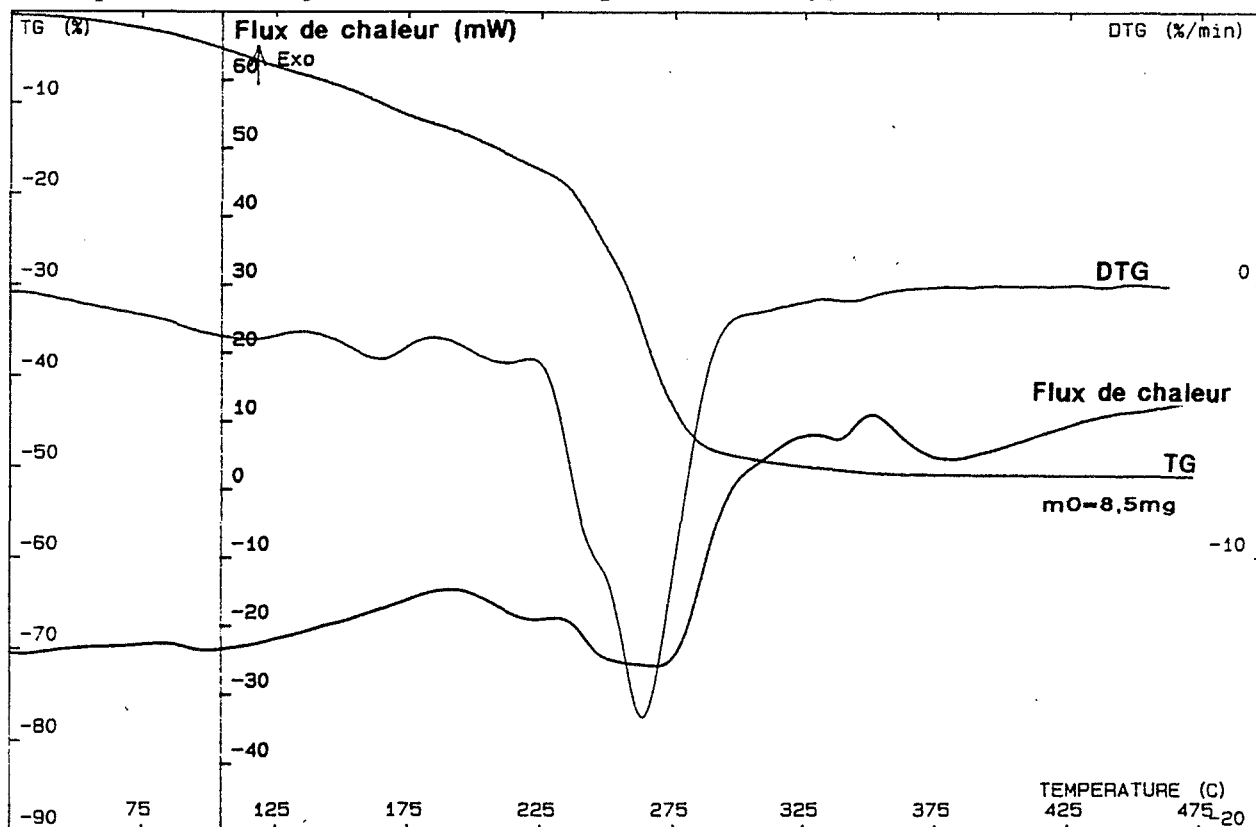


Figure 25 : étude de la décomposition du précurseur "Mo-oxalate" sous balayage d'azote par A.T.G.-D.S.C.

Le diffractogramme du produit recueilli en fin de décomposition sous azote présente les raies caractéristiques du dioxyde de molybdène (MoO_2) [29]. Le molybdène est au degré d'oxydation IV. L'analyse par diffraction de rayons X haute température montre que le produit chauffé sous balayage d'azote conserve la structure du précurseur jusqu'à 250°C puis devient

amorphe. Nous observons à partir de 400°C, un mélange de MoO₂ et de Mo₄O₁₁, où le molybdène a un degré d'oxydation proche de 4 :



Nous pouvons écrire Mo₄O₁₁ sous la forme MoO_{2,75} [30].

En absence d'oxygène, le molybdène initialement de degré VI passe à un degré 5,5 pour finir à un degré IV.

1.2.5. Evolution thermique d'un mélange 50 % en poids de l'oxalate de nickel et du précurseur "Mo-oxalate"

L'étude conduite par diffraction de rayons X haute température permet d'observer que les produits mélangés se comportent comme les produits purs et les transitions sont observées pour les mêmes températures.

Une analyse de ce mélange par A.T.G. et spectromètre de masse couplés met en évidence une perte de H₂O, CO₂ et CO à 230°C puis une perte de CO₂ et de CO à 350°C conduisant à un mélange NiO, MoO₃.

1.2.6. Evolution thermique du "précurseur oxalate" pour donner du NiMoO₄

*** décomposition sous oxygène**

L'étude de la décomposition du précurseur "oxalate" sous balayage de 95 % d'hélium et 5 % d'oxygène, par A.T.G. et spectromètre de masse couplés (figure 26) met en évidence les mêmes variations de masse que pour le mélange étudié précédemment.

Une mole de précurseur perd : 1,7 mole d'eau à 60°C, puis 4,9 moles d'eau et 0,9 mole de CO₂ et CO à 240°C et enfin 1,1 mole de CO₂ et de CO à 360°C.