

## **EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1993**

### **EPREUVE A CHIMIE**

#### **Cette épreuve contient:**

- Instructions aux candidats 93/A(C)/f/1
- Lettre du client 93/A(C)/f/2-11
- Document I (Etat de la technique) 93/A(C)/f/12-13
- Document II (Etat de la technique) 93/A(C)/f/14-16

## INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Vous devez supposer que vous avez reçu de votre client la lettre jointe en annexe, qui comporte la description d'une invention pour laquelle il souhaite obtenir un brevet européen, ainsi que des renseignements relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont votre client a connaissance.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une ou plusieurs revendications indépendantes donnant au demandeur la protection la plus étendue possible et ayant une chance raisonnable d'être admises par l'OEB, sans perdre de vue l'exigence d'activité inventive par rapport à l'état de la technique indiqué, les exigences de la Convention, en particulier concernant la forme des revendications, et les recommandations formulées dans les Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB. Vous devez également rédiger des revendications dépendantes, sans dépasser un nombre raisonnable, telles que vous puissiez y trouver une position de repli au cas où la ou les revendications indépendantes ne pourraient être admises.

Vous devez également rédiger un préambule, c'est-à-dire la partie de la description qui précède les exemples ou l'explication des dessins. Le préambule devrait être suffisant pour supporter les revendications indépendantes. En particulier, vous devrez examiner s'il est opportun de mentionner des avantages de l'invention dans le préambule.

Vous devez rédiger des revendications et un préambule de la description pour une seule demande de brevet européen. Cette demande doit satisfaire aux exigences de la Convention en matière d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, vous demanderiez la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, vous devrez indiquer clairement dans une note l'objet de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

Des jeux de revendications différents ne sont pas nécessaires pour les Etats ayant fait des réserves au titre de l'article 167 (2) CBE.

## Lettre du client

Nous avons mis au point de nouvelles compositions catalytiques pour des réactions d'oxydation d'hydrocarbures saturés ou insaturés, en particulier d'oléfines. Des exemples de telles réactions sont l'ammoxydation du propène en acrylonitrile et la déshydrogénation oxydative du 1-butène en butadiène.

Notre invention permet la préparation des produits désirés, en particulier de l'acrylonitrile et du butadiène, avec des vitesses et des sélectivités élevées, et de bons rendements. De plus, un autre avantage de ces compositions catalytiques réside dans le fait qu'elles peuvent être préparées facilement à partir de composés de départ connus par des procédés familiers au chimiste ou à l'ingénieur chimiste.

C'est pourquoi nous vous demandons de préparer et de déposer une demande de brevet européen pour cette invention. Nous sommes intéressés d'obtenir une protection forte et aussi large que possible, basée sur les informations figurant dans cette lettre. Comme vous le savez certainement, la composition de tels catalyseurs est critique et des modifications même mineures de cette composition peuvent résulter en une activité insuffisante ou en l'échec total.

Nous sommes principalement intéressés par les compositions catalytiques (catalyseurs) proprement dites que nous avons l'intention de vendre à des clients, et - en ce qui concerne, dans le cas de ces clients, des charges de propène et de 1-butène - par les deux réactions précitées.

Veuillez trouver, ci-jointes, les copies de deux documents de l'art antérieur qui pourraient être intéressants pour la préparation de la demande.

Nos compositions catalytiques peuvent être définies par la formule empirique générale (I) :



dans laquelle

A représente un ou plusieurs éléments choisis parmi le cuivre (Cu), le vanadium (V), le molybdène (Mo) et/ou le tungstène (W),

D représente un ou plusieurs éléments dits éléments activateurs

dans laquelle

a est de 0,001 à 10,

b est de 0 à 10,

c est 10,

d est de 0,1 à 10,

e est de 0,001 à 10

$a + b + d + e \leq 11$

x représente le nombre d'atomes d'oxygène nécessaires pour satisfaire aux exigences de valence des autres éléments présents.

Dans un souci de simplification, les composants précités A, D, Sb, Sn et Te sont appelés "métaux", et leurs composés "composés métal", sauf indication contraire.

Les compositions les plus prometteuses sont celles qui contiennent au moins deux éléments A de différents groupes du tableau périodique. On obtient de très bons résultats lorsque a (ou le total des a, lorsqu'il y a plus d'un élément A) est de 0,05 à 5, les meilleurs résultats étant obtenus à l'intérieur du domaine de 0,1 à 2,5. Les valeurs des autres indices dans la formule (I) peuvent varier à l'intérieur des domaines précités.

Certaines quantités d'éléments dits éléments activateurs peuvent être incorporées dans les compositions catalytiques comme constituant D. On peut se référer au document I qui divulgue de tels éléments activateurs (les éléments activateurs X).

Il faut que les composés métal de départ puissent être convertis en hydroxydes ou en oxydes hydratés par un fort chauffage, et en oxydes par calcination (c'est-à-dire chauffage intensif en présence d'oxygène). Ainsi, le chlorure d'antimoine ou d'étain peuvent être transformés en l'oxyde.

Des éléments qui de toute façon doivent être absents dans les compositions catalytiques définitives sont l'arsenic (As), le sélénium (Se) et les halogènes. De faibles quantités de métaux alcalins, c'est à dire jusqu'à 0,1% en moles par rapport sur l'antimoine, peuvent être tolérées. Mis à part cela, les compositions catalytiques doivent essentiellement être exemptes de tout autre composant de forme quelconque. De telles impuretés doivent être strictement évitées ou, si elles sont présentes, enlevées au plus tard pendant la calcination.

Une possibilité pour obtenir de telles compositions pures consiste à utiliser des composés de départ qui satisfont déjà à ces exigences. De tels composés suffisamment purs sont normalement disponibles dans le commerce. D'autre part, il est possible de préparer des composés de départ adéquats suivant des techniques généralement connues. La présente lettre contient un exemple de préparation de nos compositions catalytiques. Les étapes décrites dans cet exemple peuvent aussi être utilisées pour la préparation des autres compositions selon notre invention.

Nos compositions peuvent être utilisées telles quelles, ou déposées sur un support inerte approprié insoluble dans l'eau. Dans tous les cas, les compositions calcinées ou bien sont concassées et moulues jusqu'à ce que les particules aient la dimension souhaitée, ou bien sont granulées, ou façonnées, par exemple en pastilles, de manière habituelle.

Des supports appropriés, qui sont bien connus dans l'art antérieur, sont des matériaux réfractaires finement divisés telles que la silice, l'alumine, la zirconite ou l'alumine-silice. Ils peuvent être utilisés en des quantités allant jusqu'à 500 % en poids de nos compositions, sans effet notable sur l'activité des compositions catalytiques. Il nous semble que d'autres détails à ce propos ne sont pas nécessaires.

Les conditions de travail exactes à respecter dans la préparation des compositions catalytiques dépendent en grande partie des composés impliqués. L'homme du métier peut facilement les trouver et les optimiser.

Nos compositions catalytiques peuvent être utilisées dans des réactions d'oxydation déjà connues dans l'art antérieur (cf. par exemple le document I), de préférence dans la déshydrogénation oxydative du 1-butène en butadiène, et dans l'ammonoxydation (ammonoxydation) du propène avec l'ammoniac en acrylonitrile.

Ces réactions catalysées par nos nouvelles compositions catalytiques sont réalisées dans les mêmes conditions, ou dans des conditions similaires à celles qui sont utilisés jusqu'à présent dans ces réactions, cf. par exemple le document I. C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de faire explicitement référence à des paramètres de réaction tels que les températures, les pressions, les rapports stoechiométriques des composés réagissant, etc. que l'ingénieur chimiste expérimenté peut faire varier et optimiser de la façon habituelle et en fonction de ses besoins spécifiques.

On peut dire que nos compositions catalytiques permettent de fabriquer les produits souhaités avec d'excellents rendements, à des vitesses élevées et avec de très bonnes sélectivités sur de longues périodes. L'une des caractéristiques remarquables de nos compositions catalytiques, surtout lorsqu'elles sont utilisées sur un support inerte d'alumine, réside dans leur brève période d'induction et dans une activité essentiellement constante pour leur durée de vie plus longue en comparaison avec les catalyseurs connus.

En général, l'air sera utilisé comme agent oxydant pour des raisons d'ordre économique et technique. Ainsi l'air offre l'avantage que l'oxygène est déjà mélangé avec des diluants inertes. Pour l'ammoxydation, l'ammoniac est utilisé en même temps que l'agent oxydant.

Des oléfines inférieures, de préférence des  $\alpha$ -oléfines ayant de 2 à 6 atomes de carbone, constituent des matières premières préférées dans les réactions catalysées par nos compositions; toutefois, il est en principe possible d'oxyder partiellement tous les hydrocarbures en utilisant nos compositions. Pour des raisons d'ordre pratique, l'hydrocarbure de départ - qu'il s'agisse d'hydrocarbure pur ou de mélanges de tels composés -, doit être liquide ou de préférence gazeux dans des conditions de la réaction, permettant ainsi un contrôle fiable de la concentration, du temps de contact et de la sélectivité.

Comme déjà indiqué ci-dessus, l'air contient des diluants inertes qui évitent la surchauffe du réacteur et l'apparition de points chauds dans la zone de réaction. De telles conditions de réaction préjudiciables réduisent la sélectivité et peuvent même conduire à la formation de produits de décomposition du type goudron qui réduisent - ou même détruisent - très rapidement l'activité des compositions catalytiques, diminuant ainsi leur durée de vie, et nécessitant de fréquents arrêts de l'installation. En outre, des nettoyages fréquents compliqués et coûteux des parties de l'installation y compris le réacteur lui-même qui viennent en contact avec les effluents, deviennent inévitables. Les compositions catalytiques désactivées par de tels produits de décomposition sont nettement plus difficiles à régénérer que les catalyseurs qui ne sont pas contaminés de cette façon.

Nos compositions catalytiques peuvent être facilement régénérées jusqu'à leur activité initiale, ou presque, ce qui permet leur usage répété dans, de préférence, jusqu'à dix cycles d'utilisation/régénération. Nous avons obtenu des résultats remarquablement bons avec un mélange de compositions catalytiques régénérées et de compositions catalytiques fraîches dans des rapports en poids de 95:5 à 70:30. De préférence des compositions différentes du point de vue de leur constitution chimique ne devraient pas être mélangées ensemble en raison des résultats moins avantageux quelquefois obtenus.

Les compositions catalytiques sont habituellement retirées du procédé d'oxydation lorsque leur activité diminue d'environ 10 %, parfois même plus tôt. Si le matériau catalytique présente une décoloration grisâtre due aux résidus de carbone, ces résidus peuvent être éliminés par calcination initiale.

Le matériau catalytique est imprégné d'ammoniaque aqueuse (ou d'une solution aqueuse d'un sel d'ammonium qui se décompose au chauffage, par exemple le carbonate d'ammonium), séché et calciné. Les conditions de procédé pour le séchage et la calcination ne semblent pas trop critiques et, en général, elles sont les mêmes que pour la préparation des compositions catalytiques initiales. Ainsi, le séchage est effectué à une température allant jusqu'à 150°C et la calcination à des températures allant de plus de 550 à 950°C. Il est impératif de travailler à plus de 550°C pour obtenir une activité satisfaisante, alors que l'efficacité est drastiquement réduite après calcination à plus de 950°C, en raison probablement du frittage ou de la recristallisation. Le temps de calcination nécessaire peut varier fortement entre 1/2 h et un jour.

Afin de parvenir à une activité satisfaisante, le matériau catalytique doit de préférence être saturé d'ammoniaque ou d'un composé d'ammonium. D'autre part, il convient de faire attention au fait que si l'on applique une trop grande quantité de solution aqueuse à la composition, on risque d'enlever par lavage un constituant donné, avec pour résultat une activité insuffisante des compositions catalytiques. Avant d'être calcinées, les compositions catalytiques fraîches peuvent également être traitées par de l'ammoniaque ou un composé d'ammonium, ce qui a souvent pour résultat une activité même meilleure, bien que la composition et la structure du catalyseur ne semblent pas avoir été modifiées par ce traitement.

Veillez trouver, ci-joints, quelques exemples et tableaux montrant les excellents résultats obtenus par la conversion du propène en acrylonitrile et du 1-butène en butadiène. Les exemples et les tableaux illustrent en plus l'utilisation de quelques catalyseurs connus A, B et C.

Ces exemples sont censés de clarifier davantage toutes questions qui resteraient en suspens. Le rendement fait référence au rapport entre les moles du produit et les moles de l'hydrocarbure de départ introduit. Dans les tableaux la durée de vie des catalyseurs est également indiquée. Il s'agit de la durée qui va jusqu'au moment où l'activité a diminué de 5%.

#### Exemple 1

$\text{Cu}_{1,06}\text{Mo}_{0,19}\text{Sb}_{10}\text{Sn}_{3,3}\text{Te}_{0,47}\text{O}_x$  (catalyseur I)

Une quantité de 74,96 g de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a été oxydée par addition d'environ 3 fois son poids d'acide nitrique concentré, sous agitation et chauffage avec reflux pendant environ 5 h. La solution a été diluée avec 400 ml d'eau, et ensuite on a ajouté par incréments 20,35 g d'étain granulaire à cette solution, sous chauffage et agitation pendant environ 2,5 h jusqu'à disparition de l'étain métallique. La bouillie résultante a été filtrée et un peu d'eau a de nouveau été ajoutée aux solides obtenus pour former une autre bouillie.

Une quantité de 1,76 g de paramolybdate d'ammonium et une quantité de 13,12 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ont été dissoutes dans de l'eau et ajoutées à la bouillie, puis on a ajouté une suspension de 3,88 g de  $\text{TeO}_2$  dans  $\text{HNO}_3$ . Le pH a été ajusté à  $6 \pm 2$  par utilisation d'ammoniaque aqueuse concentrée. Ensuite, la bouillie a été évaporée pour former une pâte, et séchée dans une étuve à  $130^\circ\text{C}$  pendant environ 20 h en étant fréquemment agitée pendant les 4 premières heures. La poudre sèche obtenue a de nouveau été imprégnée d'ammoniaque, séchée et ensuite dénitrifiée par chauffage à  $290^\circ\text{C}$  à l'air et par poursuite du chauffage à  $435^\circ\text{C}$  pendant 3 heures supplémentaires. La composition a ensuite été calcinée sous air à  $820^\circ\text{C}$  pendant 3 heures, refroidie, broyée et moulue jusqu'à une dimension moyenne des particules entre 500 et 850  $\mu\text{m}$ .

Des compositions ayant les formules empiriques  $\text{Cu}_{2,07}\text{W}_{0,28}\text{K}_{0,01}\text{Sb}_{10}\text{Sn}_{1,9}\text{Te}_{0,57}\text{O}_x$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (catalyseur II) et  $\text{VBiSb}_{100}\text{Sn}_{40}\text{Te}_4\text{O}_x$  sur  $\text{SiO}_2$  (catalyseur III) ont été préparées de façon similaire.

#### Exemple 2

Un réacteur à lit fixe ayant un diamètre intérieur de 16 mm et une longueur de 500 mm a été rempli de 30 ml de l'un des catalyseurs I, II ou III précités, ou de catalyseurs connus A ( $\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$ ), B ( $\text{Sn}_1\text{Sb}_3\text{O}_x$  sur  $\text{SiO}_2$ ) ou C

( $\text{Cu}_{1,27}\text{Mo}_{0,23}\text{Sn}_4\text{Sb}_{10}\text{O}_x$ ) et chauffé dans un bain de sel fondu contenant un mélange de quantités égales de nitrite de sodium et de nitrate de potassium. Le réacteur a été alimenté avec un mélange gazeux d'air, de 1-butène et de vapeur d'eau dans les rapports molaires air/1-butène = 5 et eau/1-butène = 1,5 à une vitesse de 7,5 l par heure. La pression dans le réacteur était d'environ 0,1 MPa. Les températures de réaction, la conversion du butène et le rendement en butadiène sont indiqués au tableau 1.

### Exemple 3

Le catalyseur I, dont l'activité avait diminué de 7 %, a été retiré du réacteur et régénéré de la façon suivante : une solution d'ammoniaque aqueuse à 34 % a été appliquée par aspersion sur le catalyseur utilisé maintenu sous agitation et imprégné dans ce catalyseur (volume des pores : 0,38 ml/g) à température ambiante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption d'ammoniaque. Ensuite, la température a été augmentée progressivement, et le catalyseur séché à 120°C pendant 16 h. Cette procédure a ensuite été répétée. Ensuite le catalyseur a été calciné à 800°C pendant 5 h à l'air. Ce catalyseur régénéré identifié comme catalyseur IV a été utilisé dans la réaction de déshydrogénation sous les mêmes conditions que décrites ci-dessus. La conversion du butène et le rendement en butadiène sont donnés dans le tableau 1.

### Exemple 4

L'exemple 2 a été répété, à la différence près que le catalyseur régénéré IV de l'exemple 3 a été mélangé avec du catalyseur additionnel frais I de l'exemple 1, en un rapport en poids de 9:1. Ce catalyseur est appelé catalyseur V dans le tableau 1.

### Exemple 5

Comme montré au tableau 2, les catalyseurs des exemples précédents désignés comme dans le tableau 1 ont été utilisés dans l'ammoxydation du propène (AN-acrylonitrile). Le rapport molaire entre l'oxygène dans l'air et le propène dans la charge du réacteur était de 2,7:1. Le rapport molaire entre l'ammoniaque et le propène dans la charge du réacteur était de 4,6:1. De la vapeur d'eau a été ajoutée à la charge dans un rapport molaire de 1,4:1 par rapport au propène.

Tableau 1

Catalyseur	Calcination (°C)	Réaction (°C)	Conversion (% butène)	Rendement (%butadiène)	Durée de vie (jours)
A	800	380	83	78.0	79
B	820	380	84	81.2	76
C	800	370	88	82.1	99
I	820	370	93	87.5	108
II	820	370	96	88.9	109
III	800	370	90	84.4	101
IV	800	370	92	86.9	106
V		370	93	86.9	108

Tableau 2

Catalyseur	Réaction (°C)	Conversion (% propène)	Rendement		Durée de vie (jours)
			(% AN)	(% HCN)	
A	430	87	51.1	6.2	74
B	460	89	61.5	7.3	72
C	460	90	59.1	4.3	75
I	460	96	73.7	5.2	92
II	460	92	71.4	5.4	89
III	460	92	69.7	6.1	89
IV	460	95	73.5	5.1	91
V	460	96	73.6	4.7	94

## DOCUMENT I (Etat de la technique)

Cette invention concerne une composition catalytique à base d'oxyde d'antimoine, utile pour la déshydrogénation oxydative d'oléfines en dioléfines et composés aromatiques.

Ce catalyseur peut être défini par la formule empirique



dans laquelle  $\alpha$  est de 50 à 98,  $\beta$  est de  $>0$  à  $<50$ ,  $\delta$  est de 0,001 à 25 et  $\epsilon$  est un nombre choisi tel qu'il satisfasse aux exigences de valence moyenne de l'antimoine et du fer dans le catalyseur; la somme de  $\alpha + \beta + \delta$  étant égale à 100.

Des éléments activateurs X sont constitués par certains éléments de transition et/ou appartenant aux groupes principaux qui forment des composés dans plus d'un état d'oxydation. Ces éléments sont l'arsenic (As), le bismuth (Bi), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le sélénium (Se), le tellure (Te), l'étain (Sn), le tungstène (W) et le vanadium (V). Ces activateurs sont de préférence sous la forme de leurs oxydes en des quantités d'environ 0,01 à environ 20 % en poids, de préférence de 1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du catalyseur, à l'exclusion de tout support.

L'élément activateur peut être incorporé au catalyseur de base par coprécipitation, par imprégnation ou par d'autres méthodes.

Le catalyseur, qui peut avoir pour support des matériaux réfractaires tels que la silice, l'ilménite ou l'alumine, améliore très efficacement la réaction d'oléfines, comme les butènes, avec l'air, en alcadiènes, tel que le butadiène, ou en aldéhydes et acides carboxyliques tels que la méthacroléine et l'acide méthacrylique. Il s'est également avéré très efficace dans l'ammonoxydation d'oléfines ou dans l'oxydation d'alcools, par exemple de butanols, en les aldéhydes et acides carboxyliques correspondants.

Le catalyseur est utilisé sous des conditions réactionnelles bien connues dans l'état de la technique. C'est pourquoi il n'est pas nécessaire de préciser ces paramètres de réaction tels que les températures, pressions, agents d'oxydation, les rapports stoechiométriques des produits réagissants, la présence ou absence de diluants, la structure et la taille des réacteurs (par exemple récipients avec agitation, réacteurs à phase gazeuse à lit fixe ou à lit fluidisé, réacteurs à tube, à boucle, en cascade), l'introduction des produits réagissants, le temps de contact, le traitement des effluents et la récupération des produits, que l'ingénieur chimiste expérimenté peut faire varier et optimiser de la façon habituelle et en fonction des besoins.

### Exemple

Un réacteur à lit fixe ayant un diamètre intérieur de 20 mm et une longueur de 1 000 mm a été rempli de 50 ml d'un catalyseur ayant la formule  $\text{Sb}_{30} \text{Fe}_{13} \text{Co}_0 \text{O}_{23}$  et chauffé dans un bain de sel fondu contenant un mélange de quantités égales de nitrite de sodium et de nitrate de potassium. Le réacteur a été alimenté avec un mélange gazeux de façon à ce que le rapport molaire de l'air au 1-butène soit de 6:1 et celui de l'eau au 1-butène de 1,7, à une vitesse de 10 l par heure. La pression dans le réacteur était d'environ 0,1 MPa. La température de réaction a été maintenue à 410°C. La conversion du butène a été de 76 % et le rendement en butadiène de 72 %.

## DOCUMENT II (Etat de la technique)

Il est possible de faire réagir des hydrocarbures insaturés tels que des  $\alpha$ -oléfinés ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ainsi que de l'alcool butylique tertiaire avec de l'oxygène ou des mélanges gazeux contenant de l'oxygène à des températures de 200 à 450°C pour obtenir l'aldéhyde, l'acide et/ou le diène conjugué insaturés correspondants en présence d'un catalyseur. Par conséquent, le butadiène peut être produit à partir de 1-butène, et la méthacroléine et l'acide méthacrylique à partir d'isobutène, et ce avec des rendements élevés.

Le catalyseur consiste essentiellement en



où

X désigne au moins un métal choisi parmi le K, Rb, Cs et Tl,  
Y désigne au moins un élément choisi parmi le Se, Te, V, Ru et Nb,  
a à j représentent les rapports atomiques de chaque composant de telle sorte que  
a est de 0,5 à 50                      b est de 0,01 à 60  
c est de 0 à 60                         d est de 0,01 à 60  
e est de 0 à 100                        f est de 0,0005 à 20  
g est égal à 1                          h est de 0 à 100  
i est de 0,0005 à 20                  j est une valeur correspondant  
aux valences des éléments dans le catalyseur dans lequel, lorsque Y est au moins un métal choisi parmi le V, le Ru et le Nb, e est égal à 0.

Le catalyseur peut être préparé par des procédés bien connus de l'homme de l'art. Pour les substances de départ, on peut utiliser tout oxyde des éléments constitutifs du catalyseur ou tout autre composé de ces éléments qui est converti en oxyde lorsqu'il est calciné. Des sources appropriées de Mo comprennent le molybdate d'ammonium, l'acide molybdique ou le trioxyde de molybdène. Des sources appropriées de Sb comprennent les oxydes, les oxydes hydratés et les chlorures de ce dernier.

Les composants du catalyseur peuvent être utilisés tels quels ou sur des supports connus tels que la silice, l'alumine, la silice-alumine ou le carbure de silicium.

La réaction peut être effectuée en lit fluidisé ou en lit fixe, dans des récipients sous agitation ou dans des mélangeurs statiques, soit en phase gazeuse, soit en phase liquide, par exemple dans un solvant inerte. L'agent oxydant peut être de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène. L'air est préféré pour des raisons d'ordre économique. La charge est de préférence diluée avec un gaz inerte tel que l'azote, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone. La réaction peut s'effectuer à la pression ambiante, ou sous pression élevée ou réduite, de préférence à environ 0,1 MPa.

### Exemples

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$  et  $\text{SnCl}_2$  ont été mélangés de façon homogène dans une dispersion aqueuse avec au moins quelques-uns des composés  $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ . Les mélanges ont ensuite été séchés à des températures élevées puis calcinés sous agitation à une température de 560 à 950°C sous atmosphère d'air. Le produit a ensuite été moulu jusqu'à une dimension de particules de 0,6 à 0,8 mm, puis façonné en pastilles pour fournir les catalyseurs identifiés au tableau 1 (les catalyseurs A à F ont été ajoutés à des fins de comparaison).

Un récipient de réaction à lit fixe a été garni avec les catalyseurs obtenus, et maintenu à 360°C. Un mélange gazeux de 5 % en vol. d'isobutène, 12 % en vol. d'oxygène, 48 % en vol. d'azote et 35 % en vol. de vapeur d'eau a été introduit dans le réacteur. Les résultats sont donnés au tableau 2.

Le tableau 3 indique les résultats de la conversion du 1-butène en butadiène sous des conditions similaires.

Comme il résulte de ces exemples, le rendement en les différents produits dépend largement de la composition catalytique.

Tableau 1

Catalyseur	Composition
A	$\text{Mo}_3\text{Bi}_5\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ sur $\text{SiO}_2$
B	$\text{Mo}_4\text{Bi}_6\text{Cs}_1\text{Sb}_4\text{Sn}_3\text{Te}_1\text{V}_1\text{O}_j$
C	$\text{Mo}_4\text{Bi}_1\text{Ni}_2\text{Cs}_1\text{Sb}_5\text{Sn}_4\text{Te}_5\text{O}_j$ sur $\text{Al}_2\text{O}_3$
D	$\text{Mo}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{200}\text{Sn}_{40}\text{Te}_{25}\text{V}_2\text{O}_j$ sur $\text{SiO}_2$
E	$\text{Mo}_{0,5}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ sur $\text{SiO}_2$
F	$\text{W}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$
1	$\text{Mo}_{20}\text{Bi}_1\text{Ni}_8\text{Cs}_{0,4}\text{Sb}_1\text{Sn}_{24}\text{Te}_{1,4}\text{O}_j$ sur $\text{SiO}_2$
2	$\text{Mo}_{0,5}\text{Bi}_{0,075}\text{Ni}_{0,15}\text{K}_{0,035}\text{Sb}_1\text{Sn}_{0,2}\text{Te}_{0,025}\text{V}_{0,06}\text{O}_j$ sur $\text{SiO}_2$
3	$\text{Mo}_2\text{Bi}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ni}_{1,2}\text{Cs}_{0,16}\text{Sb}_1\text{Sn}_{1,8}\text{Te}_{0,5}\text{V}_{0,1}\text{O}_j$ sur $\text{SiO}_2$

Tableau 2

Catalyseur	Calcination (°C)	Rendement total (%) en méthacroléine et en acide méthacrylique
A	860	75,7
B	860	71,3
C	880	77,1
D	850	74,7
E	840	72,9
F	850	74,6
1	840	83,7
2	900	84,3
3	860	82,9

Tableau 3

Catalyseur	Réaction (°C)	Rendement en butadiène (%)
D	340	67
E	340	72
F	345	70
1	350	75
2	340	78
3	350	76