

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 506 294**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 09953**

(54) Composition ayant une structure de spinelle.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 04 B 35/44.

(22) Date de dépôt ..... 19 mai 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 47 du 26-11-1982.

(71) Déposant : SHELL FRANÇAISE, résidant en France.

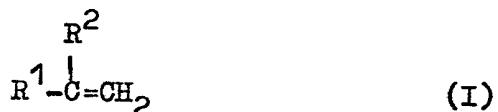
(72) Invention de : Gilbert Germaine et Jean Paul Darnanville.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

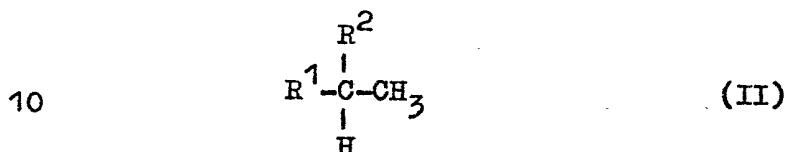
(74) Mandataire : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin et Schrimpf,  
26, av. Kléber, 75116 Paris.

2<sup>e</sup> demande divisionnaire bénéficiant de la date de dépôt du 29 décembre 1980 de la  
demande de brevet initiale n° 80 27673 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un composé de formule générale



5 où  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un groupe alcoyle, alcényle ou phényle ou un atome d'hydrogène, par déshydrogénéation non oxydante d'un composé de formule générale



où  $R^1$  et  $R^2$  ont la même signification que dans la formule I, procédé dans lequel on met en contact à une température élevée un mélange comprenant un composé de formule II et de la vapeur surchauffée avec un catalyseur ayant une structure de spinelle. L'invention concerne également de nouvelles compositions et un procédé de préparation de ces compositions.

Une déshydrogénéation non oxydante est une 20 déshydrogénéation où l'on n'ajoute pas d'oxygène moléculaire.

Un important composé de formule I, le styrène, est préparé dans le commerce par déshydrogénéation de l'éthylbenzène en présence d'un catalyseur à base, 25 pour une grande part, d'oxyde de fer.

On réalise une transformation plus complète des composés de formule II et on obtient une sélectivité plus élevée pour les composés de formule I - par rapport au catalyseur à l'oxyde de fer - en présence d'un 30 catalyseur ayant une structure de spinelle et contenant un oxyde de métal alcalin comme promoteur, cf demande de brevet français N° 75 32 908. Comme exemples d'oxydes

de métaux alcalins, on mentionne ceux du sodium, du potassium et du césium.

On obtient une sélectivité encore plus élevée vis-à-vis des composés de formule I pour la même transformation de composés de formule II en présence d'un catalyseur de spinelle contenant un oxyde de métal alcalin et de l'oxyde de vanadium comme promoteurs, cf demande de brevet français N° 77 37 342. Comme exemples d'oxydes de métaux alcalins on mentionne ceux du sodium, du potassium et du césium.

La sélectivité pour un composé donné, exprimée en pourcentage se définit comme

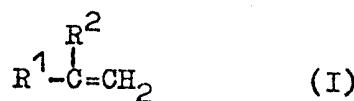
$$\frac{a}{b} \times 100$$

où "a" est la quantité du composé de formule II qui a été transformée pour donner ce composé particulier et où "b" est la quantité totale du composé de formule II qui a été transformée.

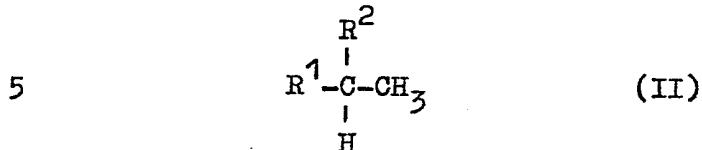
Les procédés connus ci-dessus peuvent s'effectuer en présence de 2 à 20 moles de vapeur par mole de composé de départ de formule II, par exemple de 12 moles/mole.

On a maintenant trouvé un procédé qui donne une sélectivité encore plus élevée envers les composés de formule I (pour la même transformation) que le procédé décrit dans la demande de brevet français N° 77 37 342, mais à un rapport considérablement inférieur de vapeur par rapport au composé de départ de formule II et à une température plus faible. On obtient ainsi une réduction correspondante du coût de la vapeur.

L'invention concerne donc un procédé de préparation d'un composé de formule générale



où  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un groupe alcoyle, alcényle ou phényle ou un atome d'hydrogène, par déshydrogénéation non oxydante d'un composé de formule générale



où  $R^1$  et  $R^2$  ont chacun la même signification que dans la formule I, procédé dans lequel on met en contact à 10 une température élevée un mélange comprenant un composé de formule II et de la vapeur surchauffée avec un catalyseur ayant une structure de spinelle, caractérisé en ce qu'on applique un catalyseur contenant du lithium dans la structure de spinelle.

15 Le terme "catalyseur de spinelle" se réfère aux membres d'un groupe d'oxydes multiples ayant la même structure cristalline que le spinelle minéral spécifique,  $MgAl_2O_4$ . La formule générale de la structure du spinelle peut s'écrire



où les chiffres romains indiquent les indices de coordination : les atomes M sont coordonnés en octaèdres et les atomes T sont coordonnés en tétraèdres. Les spinelles peuvent faire intervenir des cations divalents (2+) et trivalents (3+). Les spinelles normaux, où les cations divalents occupent les positions tétraédriques et les cations trivalents les positions octaédriques et les spinelles inverses, où les cations trivalents occupent 25 les positions tétraédriques et, selon une distribution égale, les cations divalents et trivalents les positions octaédriques, peuvent être utilisés dans le procédé selon l'invention. Les catalyseurs utilisés dans le présent procédé contiennent du lithium dans la structure 30

de spinelle les atomes de lithium sont coordonnés en octaèdres. Ces catalyseurs peuvent contenir en outre du fer, de l'aluminium, du chrome, du cobalt et/ou du gallium comme exemples d'atomes métalliques trivalents et du calcium, du magnésium, du zinc, du manganèse, du fer, du nickel, du cobalt et/ou du cadmium comme exemple d'atomes métalliques divalents dans la structure de spinelle. Le catalyseur peut contenir du titane, par exemple on peut utiliser le spinelle  $Li_4Ti_5O_{12}$ . La présence d'ions sodium, argent et cuivre dans la structure de spinelle n'est pas exclue. On peut utiliser des spinelles obtenus par substitution de lithium au fer dans  $Fe_3O_4$ , par exemple  $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$  ou  $Li_{1,5}Fe_{2,5}O_4$ . On a obtenu de très bons résultats avec des catalyseurs contenant du lithium et du fer et avec des catalyseurs contenant du lithium et du chrome dans la structure de spinelle. On a obtenu les meilleurs résultats avec des catalyseurs contenant du lithium, du fer et du chrome dans la structure de spinelle. D'autres exemples de structures de spinelle qui peuvent être présentes dans le catalyseur sont ceux qui contiennent du lithium et de l'aluminium (par exemple  $Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$ ), du lithium et du chrome (par exemple  $LiCr_5O_8$ ), du lithium, du fer et de l'aluminium (par exemple  $Li_{0,5}Fe_1Al_{1,5}O_4$ ), du sodium, du lithium et du fer (par exemple  $Na_{0,15}Li_{0,35}Fe_{2,5}O_4$ ) et du lithium, du fer et du manganèse (par exemple  $Li_{0,5}Fe_{2,35}Mn_{0,15}O_4$ ) dans la structure de spinelle, et leurs mélanges.

La structure de spinelle dans le catalyseur a de préférence un rapport molaire :

- du lithium à l'oxygène dans un intervalle de (0,01 à 3):4 et de préférence de (0,1 à 1,5):4,
- du fer à l'oxygène dans un intervalle de (0,01 à 2,9):4 et de préférence de (1 à 2,5):4, et

(c) du chrome à l'oxygène dans un intervalle de (0,01 à 2,5):4 et de préférence de (0,05 à 1):4.

On a obtenu de très bons résultats avec les structures de spinelle de formule  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$  et en particulier avec  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ .

La transformation des composés de formule II et la sélectivité pour le composé de formule I sont améliorées en utilisant les catalyseurs en question activés par un ou plusieurs oxydes de métaux alcalins, c'est-à-dire avec des oxydes de lithium, sodium, potassium, rubidium et/ou césium. On a obtenu de très bons résultats avec l'oxyde de potassium. Il convient que l'oxyde de métal alcalin soit présent en une quantité variant de 0,1 à 20% en poids, calculés comme oxyde par rapport au poids total de catalyseur. Ce promoteurs ne font pas partie de la structure de spinelle ; le lithium fait partie de la structure de spinelle et, simultanément, d'autres atomes de lithium peuvent être présents en tant qu'oxyde sur cette structure comme promoteur.

On obtient une sélectivité encore plus élevée pour le composé de formule I avec une transformation aussi élevée du composé de formule II en utilisant les catalyseurs en question activés avec de l'oxyde de vanadium, en particulier avec un oxyde de métal alcalin et avec de l'oxyde de vanadium. Il convient que l'oxyde de vanadium soit présent en une quantité variant de 0,1 à 10% en poids et de préférence de 1 à 5% en poids, proportion calculée en tant que  $\text{V}_2\text{O}_5$  par rapport au poids total de catalyseur. La vanadium ne fait pas partie de la structure de spinelle.

$\text{R}^1$  dans la formule générale II peut représenter un groupe phényle portant un ou plusieurs groupes méthyle comme substituants. De préférence,  $\text{R}^1$  re-

présente un groupe phényle non substitué et  $R^2$  un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle. On a obtenu de très bons résultats avec l'éthylbenzène comme composé de départ. Les alcanes de formule II ont de préférence un nombre d'atomes de carbone par molécule compris dans un intervalle allant de 2 à 20 et en particulier de 3 à 8 ; comme exemples on peut citer le n-butane et le 2-méthylbutane. Les alcènes de formule II ont de préférence de 4 à 20 et en particulier de 4 à 8 atomes de carbone par molécule ; comme exemples on peut citer le 1-butène (formant le 1,3-butadiène) et le 2-méthyl-1-butène et le 3-méthyl-1-butène, formant tous deux l'isoprène. Il est possible de transformer le n-butane avec le présent procédé, en passant par le 1-butène, en 1,3-butadiène, et le 2-méthyl-butane, en passant par les tert-amylènes, en isoprène.

Le procédé s'effectue commodément en utilisant un rapport molaire entre la vapeur et le composé de formule II compris dans un intervalle de 2 à 20 et de préférence de 5 à 13. Un caractère intéressant du présent procédé est que l'on peut utiliser un rapport molaire relativement faible entre la vapeur et le composé de formule II, en particulier dans un intervalle de 7,5 à 10.

Le procédé s'effectue commodément à une température variant de 400°C à 750°C. Un caractère intéressant du présent procédé est que l'on peut utiliser des températures relativement basses, en particulier dans un intervalle allant de 600 à 635°C.

Le procédé peut s'effectuer à la pression atmosphérique, ou à une pression supra- ou infra-atmosphérique. La pression atmosphérique convient généralement très bien.

Le procédé s'effectue commodément en utilisant un débit liquide horaire variant de 0,1 à 5,0 l/h

en utilisant, par exemple, un réacteur tubulaire ou à flux radial.

Les nouvelles compositions mentionnées ci-dessus ont une structure de spinelle avec du lithium dans la structure de spinelle et se caractérisent en ce que la composition contient également un oxyde de métal alcalin et/ou de l'oxyde de vanadium ne faisant pas partie de la structure de spinelle, à la condition que la composition ait une surface ne dépassant pas  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  quand le seul constituant de la composition qui ne fait pas partie de la structure de spinelle est l'oxyde de lithium.

On peut préparer de n'importe quelle manière convenable des catalyseurs contenant du lithium dans la structure de spinelle, par exemple en mélangeant intimement les composés métalliques de départ et en chauffant le mélange obtenu à une température suffisamment élevée pour produire la structure de spinelle désirée, par exemple à une température comprise entre 700 et 2000°C.

Comme exemples de composés métalliques de départ on peut citer les oxydes, hydroxydes et sels, par exemple les nitrates, oxalates, carbonates, acétates, formiates et halogénures. On prépare des catalyseurs présentant une activité particulièrement élevée en faisant fondre du nitrate de lithium avec le ou les nitrates du métal destiné à faire partie de la structure de spinelle, en séchant le mélange obtenu et en chauffant le mélange séché à une température suffisamment élevée pour aboutir à la formation d'une structure de spinelle et pour amener un oxyde de métal alcalin et/ou de l'oxyde de vanadium sur la structure de spinelle.

Les exemples suivants illustrent plus précisément l'invention. Les catalyseurs utilisés dans ces exemples donnent un schéma de diffraction des rayons X

révélant une structure de spinelle avec le lithium et le fer dans la strucutre de spinelle selon ASTM 17.114. Le potassium et le vanadium ne font pas partie de la struc-  
ture de spinelle.

5 Préparation des catalyseurs 1,2 et 4

On trouvera ci-dessous la préparation du catalyseur 1. Les catalyseurs 2 et 4 sont préparés de la même façon.

On broie ensemble du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (0,5 mole), du  
10  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hydraté (4,6 mole de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contenant 84,1% de  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), du  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,2 mole) et du  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   
(0,2 mole), on chauffe graduellement le mélange formé  
à une température de 800°C pendant 24 h puis on le lais-  
se revenir à la température ambiante. Les cristaux ain-  
15 si obtenus ont la formule  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ .

On mélange soigneusement les cristaux ci-  
dessus (100 g), du  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (4,6 g), de l'alginate de  
potassium (5 g), de l'eau (19 g) contenant  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (19,3g)  
et du sorbitol (0,75 g) puis on extrude la masse obte-  
20 nue et on la transforme en boulettes pour obtenir des  
particules cylindriques ayant un diamètre de 3 mm et  
une hauteur de 5 mm. On sèche les boulettes pendant 12 h  
à 120°C, on les calcine pendant 2 h à 800°C puis on  
les laisse revenir à la température ambiante. Le cata-  
lyseur obtenu a la formule  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$  contenant  
25 12% en poids de  $\text{K}_2\text{O}$  et 3% en poids de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , tous deux  
calculés par rapport à la composition totale.

Préparation du catalyseur 3

On fait fondre ensemble du  $\text{LiNO}_3$  (1 mole),  
30 du  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (4,8 mole) et du  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,2  
mole) au-dessus d'un bain d'eau bouillante et on main-  
tient le mélange ainsi formé au-dessus du bain pour  
faire évaporer l'eau lentement jusqu'à ce que la masse

soit sèche. On chauffe graduellement le mélange séché à une température de 800°C pendant 24 h puis on le laisse revenir à la température ambiante. Les cristaux ainsi obtenus ont la même formule que le catalyseur 1.

5 On introduit sur ces cristaux les promoteurs au potassium et au vanadium de la manière décrite pour les catalyseurs 1,2 et 4.

On trouvera au Tableau 1 quelques données physiques sur les quatre catalyseurs.

10

TABLEAU 1

Catalyseur		N°	Composition du spinelle	K <sub>2</sub> O % pond.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % pond.	Densité apparen- te g/cm <sup>3</sup>	Surfa- ce m <sup>2</sup> /g
15							
1	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	12	3	1,44	1,0		
2	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> O <sub>4</sub>	12	3	1,4	1,4		
20 3	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	12	3	1,3	moins de 1		
4	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	12	1,5		2,0		

25 Les expériences décrites ci-dessous ont ce qui suit en commun.

On introduit un mélange de vapeur et d'éthylbenzène, chauffé à une température de 600°C, au sommet d'un réacteur cylindrique en position verticale chauffé 30 par l'extérieur ayant un diamètre interne de 2,7 cm et chargé de catalyseur (100 ml). On conduit le mélange à une pression de 1 bar et en utilisant un débit liquide horaire pour l'éthylbenzène de 0,65 l/h à travers le lit

de catalyseur.

On refroidit à une température de 20°C le produit réactionnel quittant le réacteur et on analyse le liquide ainsi condensé par chromatographie de partage gaz-liquide. D'après les données obtenues on calcule la transformation de l'éthylbenzène et la sélectivité pour le styrène.

- EXEMPLES 1 - 8 -

10 On teste les catalyseurs 1, 2, 3 et 4 dans huit expériences utilisant les rapports molaires vapeur/éthylbenzène donnés au Tableau 2 et en ajustant la température du lit de catalyseur jusqu'à ce que la transformation de l'éthylbenzène soit de 70% ; cette 15 température est indiquée comme "T(70)". Le Tableau 2 précise également la durée de chaque expérience et présente les valeurs de T(70) et la sélectivité pour le styrène à une transformation de 70% (indiquée par "S(70)".

TABLEAU 2

N°	Composition	Exemple	Rapport vapeur éthyl-benzène m/m	Durée T(70) °C	S(70) %	Exemple		Rapport vapeur éthyl-benzène m/m	Durée T(70) °C	S(70) %	
						N°	h				
1	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub> 12K <sub>2</sub> O/3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	12	230	623	96,8	2	9,3	290	623	96,6
2	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,5</sub> O <sub>4</sub> 12K <sub>2</sub> O/3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3	12	200	621	96,1	4	8,9	260	621	96,1
3	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub> 12K <sub>2</sub> O/3V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5	12	160	614	96,7	6	9,6	280	613	96,8
4	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub> 12K <sub>2</sub> O/1,5V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	12	150	615	96	8	9,2	150	616	95,3

Le Tableau 2 montre qu'une baisse du rapport vapeur/éthylbenzène de 12 à environ 9 influence à peine ou pas du tout la température pour obtenir une transformation de 70% et la sélectivité pour le styrène ;

5 comparer les exemples 1 et 2, les exemples 3 et 4, les exemples 5 et 6 et les exemples 7 et 8. Le tableau montre également qu'un catalyseur préparé en faisant fondre les nitrates de départ est plus actif qu'un catalyseur préparé en partant des carbonates et des oxydes, avec la même sélectivité élevée pour le styrène ;

10 comparer les températures des exemples 1 et 5 et celles des exemples 2 et 6.

Aucun des catalyseurs ne présente de désactivation quelconque à la fin des expériences.

15 Le catalyseur dépourvu de chrome est aussi actif et stable que le catalyseur contenant du chrome, mais la sélectivité pour le styrène de ce dernier est légèrement plus élevée ; comparer les exemples 1 et 3 et les exemples 2 et 4.

20 On prolonge l'Exemple 6 en abaissant le rapport vapeur/éthylbenzène à 7,5 et la température à 571°C. Ceci donne une sélectivité pour le styrène supérieure à 99% avec une transformation de 44% de l'éthylbenzène.

25 Une augmentation de la teneur en  $V_2O_5$  de 1,5 à 3% en poids aboutit à une augmentation de la sélectivité pour le styrène ; comparer les exemples 1 et 7 et les exemples 2 et 8.

30 - EXEMPLES 9 et 10 et expériences comparées A, B et C -

On prépare 3 catalyseurs de la même manière que le catalyseur 3, en partant des nitrates métalliques. On trouvera quelques données physiques sur ces catalyseurs au Tableau 3.

TABLEAU 3

N°	Composition	Catalyseur		Densité apparen- te g/cm <sup>3</sup>	Surface m <sup>2</sup> /g
		K <sub>2</sub> O % pond.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % pond.		
5	Li <sub>0,5</sub> Fe <sub>2,4</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	12	3	1,34	moins de 1
10	CaFe <sub>1,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	12	3	1,37	moins de 1
7	MgFe <sub>1,9</sub> Cr <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub>	12	3	1,25	1,6

15 On teste les catalyseurs 5, 6 et 7 dans cinq expériences de la manière décrite dans les Exemples 1 - 8.

Le tableau 4 présente les résultats obtenus après un fonctionnement de 500 heures.

TABLEAU 4

Catalyseur	Exemple	Vapeur éthyl-benzène m/m	T(70) °C	S(70) %	Exemple	Vapeur éthyl-benzène m/m	T(70) °C	S(70) %
N° Composition								
5 $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ 12 $\text{K}_2\text{O}/3 \text{V}_2\text{O}_5$	9	12	614	96,5	10	9	614	96,4
	Expérience comparée				Expérience comparée			
6 $\text{CaFe}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ 12 $\text{K}_2\text{O}/3 \text{V}_2\text{O}_5$					A	9	630 <sup>1)</sup>	95,3
7 $\text{MgFe}_{1,9}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$	B	12	613	94,8	C	9	627	94,2

Le tableau 4 montre que :

- 1) à un rapport vapeur/éthylbenzène de 12 avec le catalyseur 5 (selon l'invention) on a une sélectivité plus élevée pour le styrène qu'avec le catalyseur 7 (ne relevant pas de l'invention) à environ la même valeur de  $T(70)$  ; comparer l'exemple 9 avec l'exemple comparé B ;
- 2) à un rapport vapeur/éthylbenzène de 9 avec le catalyseur 5 (selon l'invention) on a une sélectivité considérablement plus élevée pour le styrène à une valeur de  $T(70)$  considérablement plus faible qu'avec le catalyseur 7 (ne relevant pas de l'invention) ;
- 3) à un rapport vapeur/éthylbenzène de 9 avec le catalyseur 5 (selon l'invention) on a une sélectivité considérablement plus élevée pour le styrène qu'avec le catalyseur 6 (ne relevant pas de l'invention) à une valeur de  $T(70)$  beaucoup plus faible que la température nécessaire au catalyseur 6 pour obtenir une transformation de 56,6% seulement.

---

1) transformation de 56,6% au lieu de 70%.

REVENDICATIONS

- 1) Composition ayant une structure de spinelle avec du lithium dans la structure de spinelle, caractérisée en ce que la composition contient également un oxyde de métal alcalin ne faisant pas partie de la structure de spinelle, à la condition que la composition ait une surface ne dépassant pas  $8,1 \text{ m}^2/\text{g}$  lorsque le seul constituant de la composition qui ne fait pas partie de la structure de spinelle est l'oxyde de lithium.
- 10 2) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient également de l'oxyde de vanadium ne faisant pas partie de la structure de spinelle.
- 15 3) Composition selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la structure de spinelle contient également du fer.
- 4) Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la structure de spinelle contient également du chrome.
- 20 5) Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la structure de spinelle a un rapport molaire du lithium à l'oxygène compris dans un intervalle de (0,1 à 1,5):4.
- 25 6) Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la structure de spinelle a un rapport molaire du fer à l'oxygène variant dans un intervalle de (1 à 2,5):4.
- 30 7) Composition selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que la structure de spinelle a un rapport molaire du chrome à l'oxygène compris dans un intervalle allant de (0,05 à 1):4.
- 8) Composition selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que la structure de spinelle a la formule  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ .

9) Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que la structure de spinelle a la formule  $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ .

5 10) Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'oxyde de métal alcalin est présent en une quantité variant dans un intervalle de 0,1 à 20 % en poids, comme oxyde par rapport au poids total de la composition.

10 11) Composition selon l'une des revendications 2 à 10, caractérisée en ce que l'oxyde de vanadium est présent en une quantité variant dans un intervalle de 0,1 à 10 % en poids, calculée comme  $\text{V}_2\text{O}_5$  par rapport au poids total de la composition.

15 12) Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on fait fondre du nitrate de lithium avec le ou les nitrates du ou des métaux destinés à faire partie de la structure de spinelle, en ce qu'on sèche le mélange obtenu et en ce qu'on le chauffe à une température 20 suffisamment élevée pour aboutir à la formation d'une structure de spinelle et en ce qu'on introduit sur la structure de spinelle un oxyde de métal alcalin, et/ou de l'oxyde de vanadium.