

PROGRAMME DOCTORAL GENIE DES PROCEDES

Contrats Doctoraux UPMC de 36 mois débutant le 1^{er} octobre 2018

Intitulé du Projet de Recherche Doctoral :
Procédé de synthèse de silicates de magnésium pour la catalyse d'ouverture de lactones bio-sourcées.

Directeur de Thèse porteur du projet (titulaire d'une HDR) :

NOM : **LAURON PERNOT** Prénom : **Hélène**
Titre : Professeur

e-mail : helene.pernot@sorbonne-universite.fr
Adresse professionnelle : (site, adresse, bât., bureau)
Campus Pierre et Marie Curie
Tour 43-33, 320

Unité de Recherche (sous tutelle Sorbonne Université) :

Intitulé et code(ex. UMR xxxx) : Laboratoire de Réactivité de Surface, UMR 7197

Equipe de Recherche (le cas échéant, au sein de l'unité) :

Intitulé :
Thématique de recherche :
Responsable d'équipe :
NOM : Prénom :
Ecole Doctorale UPMC de rattachement de l'équipe & d'inscription du doctorant :

ED 397
Physique et Chimie des
Matériaux

Doctorants encadrés par le directeur de thèse :

(préciser le nombre et l'année de première inscription en doctorat) :

- Antoine Moussalem 2017 (50%)

Co-direction ou co-tutelle internationale obligatoire):

Co-Directeur de Thèse (titulaire d'une HDR ou équivalent si co-tutelle internationale):

NOM : **HOCHÉPIED** Prénom : **Jean-François**
Titre : Maître de Recherches Ecole des
Mines de Paris
e-mail : jean-francois.hochepied@mines-paristech.fr

Unité de Recherche :

Etablissement de rattachement : Mines ParisTech
Intitulé et Code (ex. UMR xxxx) : Centre des Matériaux

Equipe de Recherche (le cas échéant, au sein de l'unité) :

Intitulé : **Surfaces, Interfaces, Procédés**
Thématique de recherche : lien procédé-microstructures
Responsable d'équipe :
NOM : Hoche pied Prénom : Jean-François

Ecole Doctorale de rattachement :

ED non UPMC : ED SMI432

Doctorants encadrés par le co-directeur de thèse :

(préciser le nombre et l'année de première inscription en doctorat) :

2 (2015 et 2017)

Résumé (2 pages maximum, dont références) :

Contexte général de l'étude

Dans le domaine de la valorisation des dérivés de la biomasse, **les réactions de transestérification suscitent un grand intérêt en raison de leur importance pour transformer des molécules plateformes biobasées**. Parmi ces molécules on peut citer la γ -valérolactone qui par ouverture de son cycle par transestérification en présence de méthanol conduit à la formation de pentenoate de méthyle, intermédiaire potentiel dans la production de nylon.

Dans ce domaine Le LRS développe depuis quelques années des recherches pour identifier les paramètres clés gouvernant le mécanisme de ce type de réaction et déterminer l'impact de la nature, liquide ou gazeuse, du milieu réactionnel. Dans ce but, l'activité d'une série de solides à base de magnésium dans une réaction modèle de transestérification, entre l'acétate d'éthyle et le méthanol a été déterminée en phase liquide et en phase gaz. Les résultats obtenus, ont permis de montrer **l'intérêt particulier de silicates de magnésium en phase liquide ainsi que l'importance de la méthode de préparation** (sol-gel ou co-précipitation) sur les performances catalytiques de ces solides [1,2]. Plus particulièrement, la présence d'une phase de type hydrate de silicate de magnésium (MSH) semble être à l'origine de la meilleure activité du solide préparé par voie de co-précipitation par rapport à celui obtenu par voie sol-gel.

La précipitation de silicate de magnésium est, par ailleurs, étudiée dans le domaine des ciments de haute performance. Si il est souvent montré que la nature du produit obtenu, en particulier le rapport Si/Mg, [3] est très dépendant du protocole opératoire, celui-ci n'a jamais été rationalisé par une étude procédée. Par ailleurs, les conséquences des conditions de synthèse sur les propriétés chimiques de surface restent à explorer. Or, pour un système présentant une telle variété de phases, sans parler des amorphes, les conditions physico-chimiques locales (notamment le pH) lors du mélange et bulk lors du mûrissement auront certainement une grande influence sur les propriétés de surface. Par exemple, si on choisit de verser la solution de silicates (basique) dans la solution de sel de magnésium (acide), les particules précipitées en début et en fin d'ajout n'auront pas connu les mêmes conditions de sursaturation et donc de réaction : pH acide et solution concentrée en Mg au début, pH basique et solution appauvrie en Mg à la fin. On peut donc s'attendre à une certaine hétérogénéité du coprecipité en termes de composition locale des particules.

Une meilleure maîtrise du procédé de synthèse de silicate de magnésium pourrait être envisagée grâce à l'expertise de J-F. Hoche pied (ENSTA, UCP) dans la synthèse de particules submicroniques, de nanoparticules et de matériaux nanostructurés par précipitation en solution aqueuse.

Le projet proposé ici permettrait aux deux équipes de joindre leurs compétences pour la première fois autour d'un sujet qui ne peut que bénéficier de leurs évidentes synergies.

Objectif de l'étude

Dans ce contexte, l'objectif de l'étude sera de contrôler et d'optimiser le procédé de synthèse de silicates de magnésium, en relation avec les propriétés de surface des matériaux et leur activité en catalyse d'ouverture des lactones.

Il s'agira en particulier de :

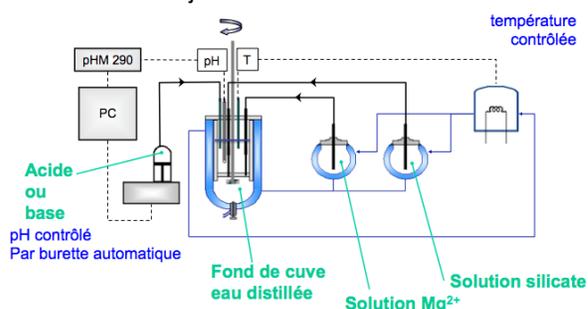
- ✓ Préparer des silicates de magnésium présentant différent rapport Mg/Si.
- ✓ Réaliser une étude des paramètres influençant la synthèse (pH, température, concentration, etc.)
- ✓ Caractériser les matériaux obtenus, ainsi que leurs propriétés acido-basiques.
- ✓ Mettre en relation ces propriétés et l'activité catalytique en transestérification.

Démarche:

Dans le domaine de la synthèse des matériaux, pour contrôler le mélange des précurseurs il est important de symétriser l'ajout des solutions réactives, et pour cela deux techniques sont envisagées :

- La première consiste à injecter simultanément en bout de pale dans un fond de réacteur les deux solutions par des cannes d'injection disposées de façon diamétralement opposée par rapport à la turbine d'agitation. En contrôlant leur débit et à l'aide d'une burette automatique il est possible de

↳ Méthode double jet :



contrôler et de fixer le pH du milieu réactionnel tout au long de la réaction.

Cette méthode a déjà permis de précipiter des particules d'(hydr)oxydes métalliques bien contrôlées en taille et morphologies [4 - 6].

- L'autre possibilité consiste à mélanger en continu les deux solutions réactives au moyen d'un micromélangeur. Le mélange se fait alors dans un petit volume en quelques millisecondes, et si les débits d'injection sont bien contrôlés, les conditions de coprécipitation restent identiques au cours du temps [7].

Pour faire varier le rapport Mg/Si de 0,1 à 1, l'acidité de la solution de sel de magnésium sera ajustée avec de l'acide (nitrique si le sel est un nitrate) afin de contrôler le pH de précipitation. La solution de silicate sera fraîchement préparée par dissolution de silice ultrafine dans la potasse ou la soude, ce qui permet de connaître parfaitement la concentration en silice (contrairement au cas de solutions de silicates commerciales).

Qu'il s'agisse du procédé batch double jet ou du procédé continu avec micromélangeur, **une étude paramétrique à différents rapports Mg/Si et différents pH de précipitation sera menée. Selon l'introduction ou pas d'autres paramètres jugés pertinents, tel que la température et une des deux concentrations (en silice ou en magnésium), le sujet pourra démarrer par un plan d'expériences à deux niveaux.** La mise en place de ce plan engendrera au maximum 16 expériences (pour chacun des deux procédés) selon un plan factoriel complet pour 4 facteurs (pH, rapport Mg/Si, concentration Si, température) en considérant comme réponse d'intérêt le taux de conversion de la réaction catalytique choisie. L'étude paramétrique sera dans un deuxième temps affinée autour du (ou des) facteur(s) le(s) plus influent(s) en intégrant éventuellement des contraintes supplémentaires (notamment le rendement) pour rendre le procédé le plus attractif possible pour un éventuel développement industriel.

Parallèlement, les différents matériaux préparés seront caractérisés par des méthodes physico-chimiques classiques. Il s'agira notamment d'identifier, la composition chimique globale des matériaux (Fluorescence X), la texture et la morphologie des matériaux (DRX, MET, MEB, isothermes d'adsorption de N₂), les structures locales (environnement du Si par exemple) et les groupements chimiques de surface (RMN ²⁹Si, Infra-Rouge, Raman, XPS). Les propriétés acido-basiques des matériaux seront évaluées par l'étude de la réactivité des matériaux dans une réaction modèle couramment utilisée dans le domaine de la catalyse hétérogène, la conversion du 2-méthyl-3-butyn-2-ol (MBOH).

L'activité catalytique des silicates de magnésium sera étudiée dans la réaction de transestérification d'ouverture de la γ -valérolactone par réaction avec le méthanol pour déterminer les propriétés gouvernant l'activité des matériaux en fonction des conditions opératoires.

Résultats attendus

Ce travail devrait permettre les avancées scientifiques suivantes

- ✓ Maîtrise du procédé de synthèse de silicate de magnésium par précipitation
- ✓ Progression dans la connaissance des propriétés du matériau qui gouvernent la réaction de transestérification en phase liquide et en phase gaz.

1. Cornu, D.; Longfei, L.; Daou, M. ; Jaber, M. ; Krafft, J. M. ; Herledan, V. ; Laugel, G. ; Millot, Y. ; Lauron-Pernot, H., Catalysis Science and Technology 2017, 7,1701.
2. Longfei, L.; Cornu, D.; Daou, M. ; Domingos, C. ; Krafft, J. M. ; Herledan, V. ; Laugel, G. ; Millot, Y. ; Lauron-Pernot, H., ChemCatChem 2017, 9,2399.
3. Brew, D.R.M, Glasser, F.P., Cement and Concrete Research, 2005, 35, 85.
4. Coudun, C.; Grillon, F.; Hochepped, J. F., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2006, 280 (1-3), 23.
5. Hochepped, J. F.; Nortier, P., Powder Technology 2002, 128 (2-3), 268.
6. Oliveira, A. P. A.; Hochepped, J. F.; Grillon, F.; Berger, M. H., Chemistry of Materials 2003, 15 (16), 3202.
7. Di Patrizio, N.; Bagnaro, M.; Gaunand, A.; Hochepped, J. F.; Horbez, D.; Pitiot, Chemical Engineering Journal 2016, 283, 375.

VALIDATION DE L'ECOLE DOCTORALE D'INSCRIPTION DU DOCTORANT :

Le porteur du projet envoie par email ce document complété (mais SANS VALIDATION DE L'ED) pour le 6 avril 2018 au plus tard à

- genie-des-procedes@listes.upmc.fr, claudio.jolivalt@upmc.fr et patrick.da_costa@upmc.fr
- **avec copie aux directeurs de laboratoire des deux partenaires du projet doctoral ainsi qu'à l'ED d'inscription du doctorant.**
- **L'ED du directeur de thèse principal devra valider le projet au plus tard le 30 avril 2018 et fera suivre le document portant sa validation à**

genie-des-procedes@listes.upmc.fr