

# Optimisation du procédé de co-précipitation de silicates de magnésium pour l'ouverture catalytique de la gamma-Valérolactone

François Payan<sup>1,2,3</sup>, Guillaume Laugel<sup>1</sup>, Jean-François Hochepped<sup>2,3</sup>, Hélène Lauron-Pernot<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), F-75005, Paris, France

<sup>2</sup> MINES ParisTech, PSL Research University, Centre des Matériaux, BP 87 91003 Evry- France

<sup>3</sup> ENSTA UCP, IP Paris, 828 Bd des Maréchaux 91762 Palaiseau Cedex - France

Les réactions de transestérification trouvent plusieurs applications dans le domaine de la valorisation de la biomasse. Par exemple, l'ouverture de la gamma-valérolactone par le méthanol conduit à des méthyl-pentenoates utilisés comme intermédiaires dans la synthèse du nylon.

L'étude de la réactivité de solides à basicité modérée, a montré les activités remarquables des silicates de magnésium (MS) pour l'ouverture, en phase gaz, de la gamma-valérolactone et pour la transestérification modèle de l'AcOEt avec le MeOH en phase liquide [1]. Plus particulièrement, les MS co-précipités s'avèrent plus actifs en phase liquide que le MgO pourtant fortement basique. Il a été démontré que la présence d'une phase de type silicate de magnésium hydraté (MSH), souvent décrite comme un talc défectueux, était responsable d'une telle réactivité [2]. La présence de cette phase semble également très dépendante de la voie de synthèse du MS choisie [2].

Cette étude poursuit deux objectifs. Le premier est de contrôler la synthèse des MSH afin d'obtenir une méthode robuste et répétable permettant de prévoir les propriétés physico-chimiques des matériaux. Le second consiste à déterminer les paramètres clefs influençant la catalyse.

L'étude des MSH est particulièrement présente dans la littérature sur les ciments [3] pour l'encapsulation des déchets radioactifs. Cependant les synthèses se font par précipitation de longue durée (du mois à l'année). La mise au point de procédés de co-précipitation innovants et leur optimisation sont donc essentielles. Pour cela un micro-mélangeur permettant un mélange rapide, en une dizaine de ms, est utilisé. Une étude paramétrique a été réalisée pour déterminer l'influence de plusieurs paramètres de synthèse. Ainsi le pH, paramètre critique de la synthèse qui va régir le rapport Mg/Si final du solide et influencer les rendements de précipitation, est finement étudié. La *figure 1* montre que le rapport Mg/Si<sub>théorique</sub> est atteint pour le pH conduisant aussi au meilleur rendement. L'influence sur les caractéristiques des matériaux et sur leur activité catalytique de la nature du contre-ion du précurseur silicate, inorganique (Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>) ou organique ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), ainsi que du rapport Mg/Si initial a également été étudiée.

Les propriétés texturales, structurales et la composition chimique des matériaux sont déterminées par ATD/ATG, physisorption de N<sub>2</sub>, DRX, FX ainsi que par RMN et IR. Les analyses spectroscopiques sont interprétés grâce à des calculs DFT récemment publiés [4].

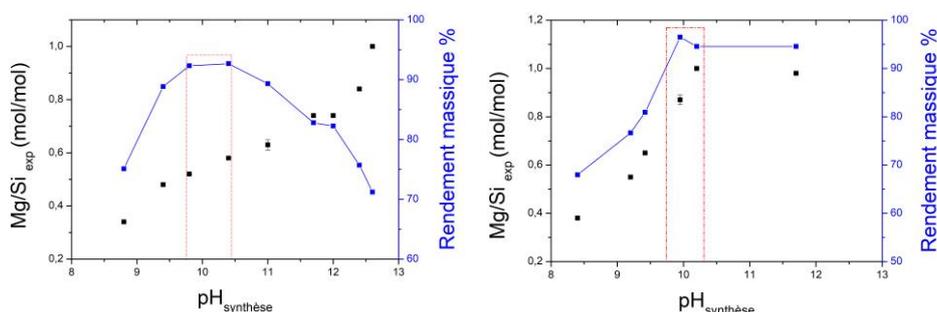


Figure 1 Rapport Mg/Si obtenu (noire) et rendement massique de synthèse (bleue) en fonction de pH pour des rapports Mg/Si théorique de 0,5 (gauche) et 1 (droite)

[1] D. Cornu, L. Lin, M. M. Daou, M. Jaber, J.-M. Kraft, V. Herledan, G. Laugel, Y. Millot and H. Lauron-Pernot, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 1701

[2] L. Lin, D. Cornu, M. Mounir Daou, C. Domingos, V. Herledan, J.-M. Krafft, G. Laugel, Y. Millot and H. Lauron-Pernot, *ChemCatChem* 9 (2017) 2399-2407

[3] D. R. M. Brew et F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 85-98.

[4] H. Toulhoat, L. Lin, D. Brouri, J. M. Krafft, Y. Millot, G. Laugel, H. Lauron-Pernot, *J. Phys. Chem.* 123 (2019) 26965-26979