



Emploi d'un réacteur adapté pour l'analyse d'espèces catalytiques hyperactives en phase liquide obtenues à partir de précurseurs nanoparticules ou moléculaires greffés sur solide

Équipe d'accueil :

Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques, UMR5285 CNRS/CPE Lyon/UCBL, 43 bd du 11 novembre 1918 – 69100 VILLEURBANNE

Dr Valérie MEILLE – HdR, chargée de recherche CNRS (04 72 43 17 55, vme@lgpc.cpe.fr)

Dr Claude de BELLEFON – HdR, directeur de recherche CNRS.

Contexte et problématique :

Le développement industriel de la réaction de Suzuki-Miyaura (Suzuki) est freiné par certains handicaps majeurs, parmi lesquels la gestion du catalyseur. La réaction est en effet catalysée par le palladium, sous forme de complexes moléculaires, de nanoparticules en solution ou supportées. En termes HSE, les défis majeurs concernent : 1) la teneur en Pd dans les produits qui doit respecter les réglementations – par exemple, dans produits pharmaceutiques, la teneur résiduelle ne doit pas dépasser 10ppm mais la réglementation est amenée à évoluer vers 1ppm ou en-dessous -, 2) le Pd est un métal lourd qui doit être contenu dans l'unité de production et 3) le palladium est très coûteux et peu abondant et doit être recyclé.

Le schéma est globalement le même pour la deuxième réaction cible du projet, l'hydrosilylation des alcènes. Cette réaction est également très largement mise en oeuvre dans l'industrie (marché des silicones) et présente également un inconvénient majeur lié à l'emploi d'un complexe soluble de platine. La concentration de platine dans les produits de réaction reste trop importante, conduisant à des coûts de procédé très élevés, un appauvrissement des ressources en Pt et la mise en place d'une étape d'adsorption sur charbon actif en sortie d'unité de production.

Pour ces 2 réactions, une solution en rupture serait de conduire ces réactions avec des quantités minimales de métal nobles (< 1ppm), tout en assurant le rendement cible (>95%) avec une vitesse de réaction élevée (TOF > 100000/h), afin de satisfaire les conditions HSE. Des exemples sont cités dans la bibliographie avec par exemple des concentrations de 10ppb de Pd capables de catalyser la réaction de Suzuki. Le verrou consiste à étendre l'application de telles espèces hyperactives en concentration quasiment « homéopathique » et les rendre disponibles à la demande.

Le projet HYPERCAT a pour objectif de proposer de nouvelles méthodes d'obtention d'espèces hyperactives de Pt et Pd. Pour atteindre cet objectif, nous pensons que l'environnement du pré-catalyseur est le point clé, autrement dit n'importe quel précurseur ne permettra pas d'atteindre des espèces hyperactives.

Une large variété de pré-catalyseurs à base de Pd et Pt seront synthétisés par les laboratoires IRCELYON et C2P2, partenaires du projet. Ils seront **mis en œuvre au LGPC respectivement dans les réactions de Suzuki et d'hydrosilylation des alcènes**. Pour quantifier l'importance de la lixiviation durant la réaction et identifier quelles espèces sont responsables de l'activité catalytique, des analyses ICP/MS seront effectuées sur des échantillons prélevés à différentes positions de réacteurs spécifiques (compartimentés par exemple) et à différents instants. Tout comme la partie synthèse des pré-catalyseurs, **le choix des réacteurs est considéré comme un pilier du projet**, permettant de découpler la contribution des espèces adsorbées de celle des espèces en solution.

Dans le cas où les espèces actives analysées en solution ne seraient pas au niveau ppb mais ppm, nous proposerons une solution pour maintenir la majeure partie du métal noble dans le réacteur, non par des méthodes d'immobilisation classique (catalyse hétérogène) mais en utilisant un **réacteur adapté** qui tirera avantage du mécanisme relargage-capture.

À la fin du projet HYPERCAT, nous pensons 1) atteindre une meilleure connaissance des réactions de Suzuki et d'hydrosilylation des alcènes, 2) avoir construit un modèle de réacteur permettant de discriminer les contributions des espèces catalytiques homogènes et hétérogènes et 3) avoir une meilleure connaissance des applications possibles du réacteur à inversion de flux pour conduire des réactions où un mécanisme relargage-capture est avéré.

Profil du candidat :

Titulaire d'un diplôme d'ingénieur en génie des procédés (type CPE, ENSIC, ENSIACET profil GP ou GC) et/ou d'un master 2 en génie des procédés, le(la) candidat(e) devra à la fois avoir une bonne connaissance d'outils de modélisation et être un bon expérimentateur. Une connaissance avancée de MATLAB est notamment indispensable. De bonnes connaissances en catalyse, chimie organique et organo-métallique sont également indispensables pour mieux communiquer avec les équipes partenaires du projet et pour analyser plus en détails le mécanisme des réactions choisies.. Travaillant en étroite collaboration avec plusieurs équipes, le doctorant sera amené à présenter régulièrement l'avancement de ses travaux à l'ensemble du consortium.