

Influence of metal dispersion and basicity of hydroxyapatite supports for selective hydrogenation reactions.

Selective hydrogenation reactions play a crucial role in chemicals production as well as purification processes. In particular, 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBE), that is obtained via selective hydrogenation of the corresponding alkyne, is a key intermediate in the manufacture of vitamins A and E [1]. In addition, in the context of polymer industry, the removal of acetylene or butadiene present as impurities in the ethylene or butene feed is crucial since the presence of such molecules is detrimental to the quality of the polymers and responsible for the deactivation of the catalysts used for polymerization [2,3]. The challenges that need to be addressed for the hydrogenation processes of these alkyne or diene molecules mainly lie in over-hydrogenation and oligomerization side reactions [1-3]. The development of low cost non-noble metal catalysts with high selectivity to partial hydrogenation products and coking resistance is highly desirable. Metal dispersion is a key parameter for the control of activity and selectivity, and even if still debated, the use of Cu single atom catalysts (SAC) was reported to greatly improve catalyst selectivity and stability for selective hydrogenation of acetylene [2]. Beside highly dispersed supported copper as a promising alternative to noble metal, [3] recent theoretical studies also emphasized on the potential interest of cobalt [4]. The role of the support might also be crucial, especially its basic properties may facilitate the rapid desorption of partially hydrogenated products. The involvement of strong metal support interactions (SMSI) is also likely to influence the local electronic structure of metal active sites and the adsorption mode of the reactants [4].

In this context, the project will aim at investigating the cobalt- and copper-modified hydroxyapatite system. This calcium phosphate of general formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, known as the main mineral component of bones and teeth, is an eco-friendly system exhibiting many advantages to be used as a heterogeneous support: low cost, high specific surface areas and thermal stability, highly tunable acid-base properties [5] and peculiar ability to stabilize highly dispersed metals [6]. To tune the acid-base balance of the support, hydroxyapatites with various Ca/P ratios will be prepared by precipitation using an automated reactor allowing to reproducibly monitor all the key parameters of the synthesis (temperature, pH, addition rate...)[7]. Metal deposition will be carried out in an excess of solution, varying the nature of the metal precursors and adapting their concentration, deposition time and pH conditions. Peculiar attention will be devoted to the speciation of metal in solution and to the possible dissolution (of the support) and reprecipitation (of metal-substituted apatite) processes that might be detrimental to metal accessibility. Monitoring the involved mechanisms of deposition, -precipitation, strong electrostatic adsorption or cation exchange between Ca^{2+} located on surface terminated crystallographic sites by Cu^{2+} or Co^{2+} cations introduced in solution-, and the subsequent metal reduction step will allow to tune the metal dispersion, considering metal nanoparticles of decreasing sizes down to sintering-resistant single atom catalysts (SAC). Fresh and used catalysts will be characterized by a wide range of techniques (ICP-AES, XRD, N_2 sorption, FTIR, Raman, UV-Vis, X-ray absorption and X-ray Photoelectron Spectroscopies, H_2 -TPR, N_2O decomposition, HRTEM and SEM microscopies, etc.), in order to establish structure-reactivity relationships governing the activity, selectivity, and stability of the gas phase [8] hydrogenation reactions.

1. A. González-Fernández, C. Pischetola, L. Kiwi-Minsker, F. Cárdenas-Lizana, Partial Hydrogenation of 2-Methyl-3-butyne-2-ol over Pd/ZnO: Effect of Reduction Temperature on Alloy Formation and Catalytic Response, *J. Phys. Chem.* **2020**, 124, 3681-3691, <https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1021/acs.jpcc.9b11140>

2. X. Shi, Y. Lin, L. Huang, Z. Sun, Y. Yang, X. Zhou, E. Vovk, X. Liu, X. Huang, M. Sun, S. Wei, J. Lu, Copper Catalysts in semihydrogenation of acetylene: from single atoms to nanoparticles, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 3995-3504, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05321>
3. Totarella, G., de Rijk, J. W., Delannoy, L., & de Jongh, P. E. (2022). Particle Size Effects in the Selective Hydrogenation of Alkadienes over Supported Cu Nanoparticles. *ChemCatChem*, **2022**, 14(19), e202200348, <https://doi.org/10.1002/cctc.202200348>
4. X. Lan, W. Zhao, M. Fan, B. Wang, R. Zhang, Local coordination atom and metal types of single-atom catalysts to regulate catalytic performance of C₂H₂ selective hydrogenation, *Chem. Eng. Sci.* **2023**, 265, 118242, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118242>
5. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J.M. Krafft, S. Casale, C. Thomas, J. Kubo, G. Costentin, Identification of Surface Basic Sites and Acid-Base Pairs of Hydroxyapatite, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118(24), 12744-12757, (2014), <https://doi.org/10.1021/jp500469x>, hal-01120667v1
6. Akri, M., et al., Atomically Dispersed Nickel as Coke-Resistant Active Sites for Methane Dry Reforming. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1-10, | <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12843-w>
7. C. Reynaud, C. Thomas, G. Costentin, On the Comprehensive Precipitation of Hydroxyapatites Unraveled by a Combined Kinetic-Thermodynamic Approach, *Inorg. Chem.*, **2022**, 61, 7, 3296-3308, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03884>
8. C. Moreno-Marrodan, F. Liguori, P. Barbaro, Continuous-flow processes for the catalytic partial hydrogenation reaction of alkynes. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, 13, 734-754, <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.73>

Influence de la dispersion des métaux et de la basicité des supports hydroxyapatite pour les réactions d'hydrogénation sélective.

Les réactions d'hydrogénation sélectives jouent un rôle crucial dans la production de produits chimiques et dans les procédés de purification. En particulier, le 2-Méthyl-3-butène-2-ol, obtenu par hydrogénation sélective de l'alcyne correspondant, est un intermédiaire clé dans la fabrication des vitamines A et E [1]. Par ailleurs, dans le contexte de l'industrie des polymères, l'élimination de l'acétylène ou du butadiène présents comme impuretés dans la charge éthylène ou butène est cruciale. Ces molécules nuisent à la qualité des polymères et entraînent la désactivation des catalyseurs de polymérisation [2,3]. Les défis pour les réactions d'hydrogénation sélective de ces molécules consistent principalement à éviter les réactions secondaires de sur-hydrogénation et d'oligomérisation [1-3]. Le développement de catalyseurs peu coûteux, sans métaux nobles, avec une sélectivité élevée en produits partiellement hydrogénés et une résistance à la désactivation par dépôt de coke, constitue un objectif important. La dispersion du métal est un paramètre clé pour le contrôle de l'activité et de la sélectivité. Bien que controversée, l'utilisation de cuivre sous la forme de site unique améliorerait de manière importante la sélectivité et la stabilité dans le cas de l'hydrogénation sélective de l'acétylène [2]. Outre les nanoparticules de cuivre supportées et hautement dispersées comme alternative prometteuse aux métaux nobles, [3] des études théoriques récentes ont également souligné l'intérêt potentiel de catalyseurs au cobalt [4]. Les propriétés basiques du support pourraient également faciliter la désorption des produits d'hydrogénation insaturés. Les interactions entre le métal et le support influenceraient le mode d'adsorption des réactifs, et donc la sélectivité du catalyseur [4].

Dans ce contexte, le projet visera à étudier le système hydroxyapatite modifié par le cobalt et le cuivre. Ce phosphate de calcium (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), principal composant minéral des os et des dents, est un système respectueux de l'environnement qui présente de nombreux avantages pour la catalyse hétérogène : faible coût, surfaces spécifiques et stabilité thermique élevées, propriétés acido-basiques modulables [5] et aptitude particulière à stabiliser des métaux très fortement dispersés, y compris sous la forme de site monomérique (isolé) [6]. Pour ajuster la balance acido-basique du support, des hydroxyapatites avec différents rapports Ca/P seront préparées par précipitation en utilisant un réacteur automatisé permettant de contrôler de

manière reproductible tous les paramètres clés de la synthèse (température, pH, vitesse d'ajout...) [7]. Le dépôt de métaux sera effectué en excès de solution. Une attention particulière sera accordée à la spéciation du métal en solution et aux éventuels processus de dissolution (du support) et de réprécipitation (de l'apatite substituée par du métal) qui pourraient être préjudiciables à l'accessibilité du métal. Le contrôle des mécanismes de dépôt impliqués, -précipitation, adsorption électrostatique forte ou échange cationique entre les ions Ca^{2+} localisés sur les sites cristallographiques terminés en surface et les cations Cu^{2+} et Co^{2+} introduits dans la solution-, et de l'étape ultérieure de réduction du métal permettront de moduler la dispersion du métal, en considérant des nanoparticules métalliques de tailles décroissantes jusqu'à des sites actifs à un seul atome particulièrement résistants au frittage. Les catalyseurs frais et utilisés seront caractérisés par un large éventail de techniques (ICP-AES, XRD, physisorption de N_2 , spectroscopies FTIR, Raman, UV-Vis, XPS et absorption des rayons X, H_2 -TPR, décomposition de N_2O , microscopies HRTEM et SEM, etc.), afin d'établir les relations structure-réactivité régissant l'activité, la sélectivité et la stabilité des réactions d'hydrogénation sélectives en phase gazeuse [8].

1. A. González-Fernández, C. Pischetola, L. Kiwi-Minsker, F. Cárdenas-Lizana, Partial Hydrogenation of 2-Methyl-3-butyn-2-ol over Pd/ZnO: Effect of Reduction Temperature on Alloy Formation and Catalytic Response, *J. Phys. Chem.* **2020**, *124*, 3681-3691, <https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1021/acs.jpcc.9b11140>
2. X. Shi, Y. Lin, L. Huang, Z. Sun, Y. Yang, X. Zhou, E. Vovk, X. Liu, X. Huang, M. Sun, S. Wei, J. Lu, Copper Catalysts in semihydrogenation of acetylene: from single atoms to nanoparticles, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 3995-3504, <https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1021/acscatal.9b05321>
3. Totarella, G., de Rijk, J. W., Delannoy, L., & de Jongh, P. E. (2022). Particle Size Effects in the Selective Hydrogenation of Alkadienes over Supported Cu Nanoparticles. *ChemCatChem*, **2022**, *14*(19), e202200348, <https://doi.org/10.1002/cctc.202200348>
4. X. Lan, W. Zhao, M. Fan, B. Wang, R. Zhang, Local coordination atom and metal types of single-atom catalysts to regulate catalytic performance of C_2H_2 selective hydrogenation, *Chem. Eng. Sci.* **2023**, *265*, 118242, <https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1016/j.ces.2022.118242>
5. S. Diallo-Garcia, M. Ben Osman, J.M. Krafft, S. Casale, C. Thomas, J. Kubo, G. Costentin, Identification of Surface Basic Sites and Acid-Base Pairs of Hydroxyapatite, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*(24), 12744-12757, (2014), <https://doi.org/10.1021/jp500469x>, hal-01120667v1
6. Akri, M., et al., Atomically Dispersed Nickel as Coke-Resistant Active Sites for Methane Dry Reforming. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1-10, | <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12843-w>
7. C. Reynaud, C. Thomas, G. Costentin, On the Comprehensive Precipitation of Hydroxyapatites Unraveled by a Combined Kinetic-Thermodynamic Approach, *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*, 7, 3296-3308, <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03884>
8. C. Moreno-Marrodan, F. Liguori, P. Barbaro, Continuous-flow processes for the catalytic partial hydrogenation reaction of alkynes. *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, *13*, 734-754, <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.73>

Contact : Guylene Costentin, Laboratoire Réactivité de Surface
Guylene.costentin@sorbonne-universite.fr