

# La catalyse hétérogène à base d'or

L'or, qui est le métal le plus noble, a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif malgré un certain nombre de travaux publiés dans les années 70 mais qui ne révélèrent qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation. C'est en 1987 que le groupe du Dr Haruta découvrit les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation de CO ( $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) à basse température, entre 25 et -70 °C, réaction qu'aucun autre métal n'était capable de catalyser à de telles températures (figure 1). La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm, supportées sur des oxydes réductibles ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (figure 2), grâce à la mise au point de méthodes de préparation (coprécipitation et dépôt-précipitation) autres que les méthodes classiques d'imprégnation utilisées jusqu'alors. Ces travaux ont ouvert le champ à des recherches de plus en plus nombreuses, si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôts de brevets sur le sujet, et par le nombre de réactions que l'or s'est avéré pouvoir catalyser depuis.

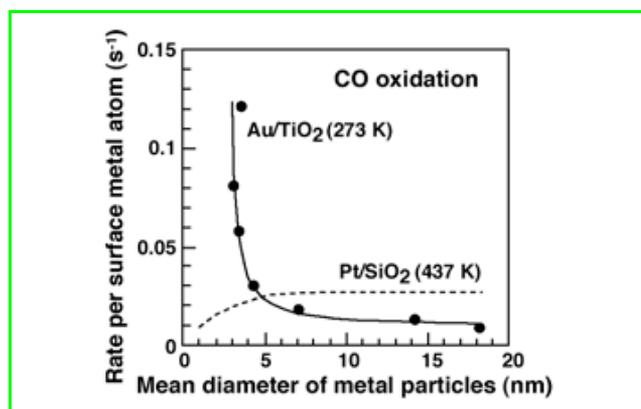


Figure 1 - Réaction d'oxydation de CO : nombre de rotations (vitesse de réaction par atome de surface et par seconde) en fonction de la taille moyenne des particules métalliques pour un catalyseur Au/TiO<sub>2</sub> et comparaison avec un catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub> (extrait de Haruta M., *Gold Bull.*, 2004, 37, p. 27).

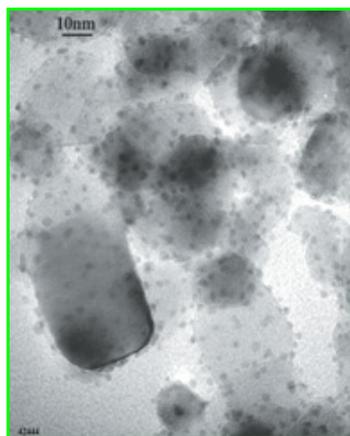


Figure 2 - Cliché de microscopie électronique montrant des nanoparticules d'or d'environ 2 nm supportées sur TiO<sub>2</sub> (extrait de Zanella R. et al., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, p. 7634).

## Réaction d'oxydation de CO

En dépit de l'apparente simplicité de cette réaction, son mécanisme sur les catalyseurs à l'or reste non élucidé. Toutefois, l'existence du couple nanoparticule d'or-support oxyde semble être un pré-requis pour que la réaction puisse avoir lieu. S'il est certain que CO peut s'adsorber sur les sites de basse coordination des particules d'or, en revanche, ni l'expérience, ni les calculs ne permettent d'affirmer que le dioxygène peut s'adsorber ou se dissocier sur ces particules. Trois types de mécanismes sont proposés dans la bibliographie. La réaction pourrait avoir lieu :

- sur les particules d'or métallique. Un effet quantique de taille (perte des propriétés métalliques des particules de taille inférieure à 2-3 nm) permettrait l'adsorption/dissociation du dioxygène et le support ne jouerait qu'un rôle stabilisateur des nanoparticules ;
- au périmètre interfacial entre les particules d'or métallique, sur lesquelles le CO s'adsorbe, et le support oxyde réductible, sur lequel le dioxygène serait activé via la formation d'ions superoxydes  $\text{O}_2^-$  ;
- sur des sites cationiques d'or à l'interface or-support oxyde, tels que  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-OH}$  ; il n'y aurait pas nécessité d'un support réductible pour que la réaction puisse avoir lieu.

## Autres applications potentielles de l'or en catalyse

### Élimination du CO dans l'hydrogène

L'élimination du CO résiduel, présent dans l'hydrogène produit par reformage catalytique et destiné à alimenter les piles à combustible, est en enjeu important puisque moins de 10 ppm de CO empoisonne irréversiblement le platine de l'anode de la pile. Des catalyseurs à base d'or devraient permettre d'atteindre ce seuil avec deux réactions d'oxydation en présence d'excès d'hydrogène et à des températures de réaction proches de celle de fonctionnement de la pile (80 °C) : (1) la réaction de déplacement du gaz à l'eau (« water gas shift » :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ). Cette réaction se fait à plus basse température avec des catalyseurs à l'or supporté sur  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (< 200 °C) qu'avec des catalyseurs commerciaux au Ni (600 °C) ou au Cu (300 °C) ; (2) la réaction d'oxydation de CO par  $\text{O}_2$ . Par rapport aux autres métaux nobles, les catalyseurs à l'or supporté sur oxydes permettent d'oxyder à plus basse température et beaucoup plus sélectivement le CO que l'hydrogène.

### Époxydation du propène

L'enjeu est de pouvoir réaliser cette réaction en une étape, au lieu des deux des procédés industriels actuels, qui de plus produisent des résidus indésirables, chlorés ou organiques. C'est également le groupe du Dr Haruta qui a montré la faisabilité de cette réaction en une étape, avec de l'or supporté sur des titano-silicates et à partir d'un mélange de propène,  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$ . Avec un rendement en oxyde de propène proche de 10 %, les récentes performances atteintes par des nanoparticules d'or dans des titano-silicates

Tableau I - Applications potentielles des catalyseurs à base d'or (extrait de Thompson D.T., *Appl. Catal. A*, **2003**, 243, p. 201).

<b>Procédés chimiques</b>	WGS, oxydation sélective, hydrogénation sélective, déshydrogénation
<b>Génération d'énergie propre</b>	Purification de l'hydrogène et électrocatalyseurs pour piles à combustible
<b>Contrôle de la pollution automobile</b>	Réduction sélective des NOx (NO, NO <sub>2</sub> ) et oxydation du CO à basse température pour diminuer les émissions toxiques des moteurs d'automobiles au démarrage à froid
<b>Contrôle de la pollution de l'air</b>	Désodorisation et élimination de gaz toxiques en milieu confiné : trains, avions, sous-marins, bureaux, hôpitaux...
<b>Incinération de déchets</b>	Élimination des dioxines
<b>Capteurs</b>	Gaz inflammables (hydrocarbures) et toxiques (CO)

mésoporeux silylés et promus par Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en font potentiellement un catalyseur d'intérêt commercial.

### Hydrogénation sélective des hydrocarbures insaturés

Une des caractéristiques des catalyseurs à base d'or est leur forte sélectivité dans les réactions d'hydrogénation sélective (leur activité est toutefois beaucoup plus faible que celle des catalyseurs au platine ou au palladium). Ainsi, 100 % du butadiène est hydrogéné en butènes, de même, 100 % de l'éthyne en éthène. Un enjeu industriel est la purification des oléfines destinées à la polymérisation, c'est-à-dire l'élimination des dioléfinés et des alcynes résiduels ; l'or pourrait être un bon candidat pour remplacer le palladium des catalyseurs, moins abondant et plus coûteux. Les catalyseurs à base d'or permettent également d'hydrogéner sélectivement des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés en alcools insaturés. Des sélectivités de 70 et 80 % en alcool crotylique (but-2-en-1-ol) peuvent être atteintes en hydrogénation du crotonaldéhyde (but-2-éнал) en présence de Au/TiO<sub>2</sub> ou de Au/ZnO.

### Oxydation sélective

Le groupe italien des Dr Rossi et Prati a montré que des solutions d'or colloïdal étaient capables d'oxyder sélectivement le glucose en acide gluconique. Stabilisées sur charbon actif, ces particules présentent une plus grande résistance à la désactivation que les autres métaux nobles et s'avèrent capables d'oxyder sélectivement en milieu liquide un certain nombre de diols ou de polyols en  $\alpha$ -hydroxy (composés d'intérêt pour les industries cosmétique et alimentaire, et pour la chimie des polymères).

### Réduction de NO

La réduction de NO en N<sub>2</sub> par les hydrocarbures peut être catalysée par l'or. La réaction est plus efficace en présence d'oxygène et d'eau et si l'hydrocarbure est un alcène. Une conversion de 98 % de NO a pu être atteinte à 350 °C avec du propène et un catalyseur bifonctionnel constitué d'un mélange de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, connu pour catalyser l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, et de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui catalyse la réduction de NO<sub>2</sub>.

### Réactions impliquant des composés halogénés

En raison de la stabilité de l'or vis-à-vis des halogènes, les catalyseurs à base d'or se révèlent actifs et stables dans

des réactions impliquant des composés halogénés. Le groupe du Pr. Hutchings a montré que l'or supporté sur charbon actif est plus actif pour l'hydrochloration de l'éthyne en chlorure de vinyle par HCl que les catalyseurs commerciaux à base de chlorure mercurique. Il présente de plus l'avantage de ne pas être toxique. Les catalyseurs Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont actifs pour la décomposition oxydante de CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> et de CH<sub>3</sub>Cl (composés organiques volatiles). Au/LaF<sub>3</sub> est actif pour la synthèse de HCN par réaction d'hydrocarbures fluorés avec NH<sub>3</sub>. Enfin, le groupe du Dr Haruta a montré qu'un catalyseur constitué de Au, Pt et Ir supportés sur La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettrait de décomposer la dioxine à 150 °C avec une conversion de 95 %.

### Combustion complète

Les catalyseurs à base d'or sont également actifs dans un certain nombre de réactions de combustion complète, telles que la combustion du méthane et d'hydrocarbures de la famille des composés organiques volatiles (n-hexane, benzène, propan-2-ol). L'or est le plus souvent associé à des oxydes de métaux de transition, eux-mêmes supportés sur des oxydes, tels que TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Conclusion

Les applications potentielles des catalyseurs à base d'or concernent donc un grand nombre de réactions et un vaste domaine de la catalyse (voir *tableau I*). Les propriétés catalytiques de l'or sont intimement liées à la taille des particules d'or qui doit être inférieure à 5 nm, ce qui nécessite le développement d'un savoir-faire en matière de préparation de catalyseurs.

La toute première application industrielle en catalyse par l'or a vu modestement le jour au Japon en 1992, avec la réaction de décomposition oxydante de la triméthylamine en azote, c'est-à-dire, plus prosaïquement, la décomposition des odeurs dans les toilettes ! Il existe une deuxième application depuis 2003, avec l'installation par BP Chemical's au Royaume-Uni d'une unité de production d'acétate de vinyle utilisant un catalyseur à base d'alliage or-palladium.

### Pour en savoir plus sur la catalyse par l'or

- Numéro spécial de *Applied Catalysis A*, **2003**, 243.
- Site du World Gold Council : [www.gold.org](http://www.gold.org) (accès gratuit au *Gold Bulletin* et à *CatGold News*).
- En ce qui concerne la catalyse homogène à base d'or, voir l'article de revue de Hashmi A.S.K., *Gold Bull.*, **2004**, 37, p. 51.

Cette fiche a été préparée par **Catherine Louis**, directrice de recherche au Laboratoire de réactivité de surface, UMR 7609 CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

Courriel : [louisc@ccr.jussieu.fr](mailto:louisc@ccr.jussieu.fr)

Les fiches catalyse sont soumises au bureau de la division Catalyse et sont coordonnées par **Jean-François Lambert** ([lambert@ccr.jussieu.fr](mailto:lambert@ccr.jussieu.fr)).