Apport des techniques de caractérisation pour les catalyseurs hétérogènes en limitation diffusionnelle interne

Loic Sorbier

▶ **To cite this version:**

Loic Sorbier. Apport des techniques de caractérisation pour les catalyseurs hétérogènes en limitation diffusionnelle interne. Catalyse. Université Lyon 1 Claude Bernard, 2015. tel-01893161

HAL Id: tel-01893161
https://ifp.hal.science/tel-01893161

Submitted on 11 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Direction Physique et Analyse

N°étude :	XZA04 002	**N°référence:**	
Partenaires :		***N°contrat:***	

Titre :	**Apport des techniques de caractérisation pour les catalyseurs hétérogènes en limitation diffusionnelle interne**		
Auteur(s) et (appartenance) :	**Loïc Sorbier**		
Diffusion	**1-Public**	**Date de publication**	

Mots-clés :	Module de Thiele, limitation diffusionnelle, hydrocraquage, hydrotraitement, hydrogénation sélective

Résumé

Une approche génie chimique du transfert de matière dans un grain de catalyseur hétérogène fait apparaitre un critère, le module de Thiele, permettant d'établir si un catalyseur est en limitation de transfert de masse interne. Ce critère fait intervenir la constante cinétique de la réaction, le coefficient de diffusion effectif du réactif dans le grain et la taille du grain. Dans le but de mieux comprendre les limitations de transfert de masse interne ou d'améliorer la fabrication industrielle de ces systèmes, j'ai proposé une stratégie visant à développer des techniques de caractérisation ou des modèles. Une fois ces techniques développées lors de l'encadrement de thèse, de stage ou dans le cadre d'étude collaborative interne, leur application soulève de nouvelles questions ou demande leur amélioration (représentativité, coût, facilité de mise en œuvre, ...). Un cercle vertueux est ainsi initié. Je présente dans ce mémoire les développements analytiques réalisés sur les catalyseurs d'hydrogénation sélective des composés insaturés, d'hydrotraitement des résidus ou d'hydrocraquage des coupes lourdes. J'ai abordé les aspects réactivité (diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, tomographie analytique), transport de masse (mesure et modélisation des cinétiques de diffusion-adsorption de molécules lourdes, mesure de coefficients de diffusion effectif par résonance magnétique nucléaire) et taille de grain (microsonde de Castaing, microscopie optique, microscopie électronique à balayage). Les outils développés dans ce travail ont permis une meilleure compréhension de systèmes catalytiques et produit des outils génériques pouvant être utilisés dans d'autres domaines d'étude.

Direction Physique et Analyse

Liste nominative de diffusion papier :	Nombre d'exemplaires
Documentation	**1**
C. Barrere-Tricca	**1**
D. Espinat	**1**
C. Pichon	**1**
A.-S. Gay	**1**
A. Baudot	**1**
L. Sorbier	**3**

Liste nominative d'accès électronique :	

Pour accord,

Université Claude Bernard Lyon 1

Direction de la Recherche et des Etudes Doctorales (D.R.E.D)
Service des Etudes Doctorales
Bâtiment Atrium
43, Bd du 11 Novembre 1918
69622 VILLEURBANNE cedex

N° ORDRE : 011-2015

A V I S D E P R E S E N T A T I O N D E S T R A V A U X

D ' H A B I L I T A T I O N A D I R I G E R D E S R E C H E R C H E S

Monsieur Loïc SORBIER

présentera ses travaux intitulés :

« Apport des techniques de caractérisation pour les catalyseurs hétérogènes en limitation diffusionnelle interne »

pour l'obtention du Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches

le 10 mars 2015 à 14h00

à

L'amphithéâtre Thémis 8

11, Avenue Gaston Berger VILLEURBANNE

Composition du jury

- **Monsieur Renaud DENOYEL,** Directeur de Recherche CNRS, Campus de St-Jérome, MARSEILLE
- **Monsieur Christophe DUJARDIN**, Maître de Conférence, Cité scientifique, Université Lille 1, VILLENEUVE d'ASCQ
- **Monsieur Ovidiu ERSEN**, Professeur des Universités, IPCMS, Université de Strasbourg,
- **Monsieur Didier ESPINAT**, Directeur, IFPEN Direction Physique et Analyse, SOLAIZE
- **Monsieur Christophe GEANTET**, Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1
- **Monsieur Pierre LEVITZ,** Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire P HENIX, Université Pierre et Marie Curie, PARIS
- **Madame Melaz TAYAKOUT-FAYOLLE**, Professeur des Universités, IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1

Résumé

Une approche génie chimique du transfert de matière dans un grain de catalyseur hétérogène fait apparaitre un critère, le module de Thiele, permettant d'établir si un catalyseur est en limitation de transfert de masse interne. Ce critère fait intervenir la constante cinétique de la réaction, le coefficient de diffusion effectif du réactif dans le grain et la taille du grain. Dans le but de mieux comprendre les limitations de transfert de masse interne ou d'améliorer la fabrication industrielle de ces systèmes, j'ai proposé une stratégie visant à développer des techniques de caractérisation ou des modèles. Une fois ces techniques développées lors de l'encadrement de thèse, de stage ou dans le cadre d'étude collaborative interne, leur application soulève de nouvelles questions ou demande leur amélioration (représentativité, coût, facilité de mise en œuvre, ...). Un cercle vertueux est ainsi initié. Je présente dans ce mémoire les développements analytiques réalisés sur les catalyseurs d'hydrogénation sélective des composés insaturés, d'hydrotraitement des résidus ou d'hydrocraquage des coupes lourdes. J'ai abordé les aspects réactivité (diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, tomographie analytique), transport de masse (mesure et modélisation des cinétiques de diffusion-adsorption de molécules lourdes, mesure de coefficients de diffusion effectif par résonance magnétique nucléaire) et taille de grain (microsonde de Castaing, microscopie optique, microscopie électronique à balayage). Les outils développés dans ce travail ont permis une meilleure compréhension de systèmes catalytiques et produit des outils génériques pouvant être utilisés dans d'autres domaines d'étude.

Table des matières

1 Introduction **9**
1.1 Contexte . . . 9
1.2 Catalyseur en limitation diffusionnelle . . . 10
1.2.1 Catalyseur monofonctionnel : un modèle simple . . . 10
1.2.2 Catalyseur bifonctionnel : équilibre . . . 12
1.3 Quelques exemples de procédés . . . 13
1.3.1 Hydrogénations sélectives . . . 13
1.3.2 Hydrocraquage . . . 14
1.3.3 Hydrotraitement et hydroconversion de résidus . . . 14
1.4 Stratégie d'étude . . . 15
1.4.1 Besoins en caractérisation . . . 15
1.4.2 Stratégie adoptée . . . 15

2 Catalyseurs en limitations diffusionnelles internes **17**
2.1 Réactions rapides : outils de caractérisation de la phase active . . . 17
2.1.1 Caractérisation de la morphologie de nanoparticules . . . 18
2.1.1.1 Modélisation des diagrammes de diffraction des rayons X . . . 18
2.1.1.2 Tomographie électronique . . . 19
2.1.1.3 Segmentation semi-automatique d'images de Microscopie Électronique 21
2.1.2 Histogrammes de répartition en taille . . . 23
2.1.2.1 Histogrammes et statistiques descriptives . . . 23
2.1.2.2 Ajustement par une loi normale . . . 24
2.1.2.3 Ajustement par une loi log-normale . . . 26
2.1.2.4 Calcul de la dispersion . . . 28
2.1.2.5 Calcul de la dispersion à partir des lois ajustées . . . 31
2.1.2.6 Exemple d'application . . . 31
2.1.3 Caractérisation de la répartition de la phase active . . . 32
2.1.3.1 Mesure d'épaisseur de croûte de palladium par microsonde de Castaing . . . 32
2.1.3.2 Mesure d'épaisseur de croûte de palladium par microscopie optique . 35
2.1.3.3 Densité de particules . . . 36
2.2 Diffusion lente : outils de caractérisation du support . . . 39
2.2.1 Mesure de coefficient de diffusion effectif par Résonance Magnétique Nucléaire 39
2.2.1.1 Mesure des rayons de giration . . . 40
2.2.1.2 Coefficients d'autodiffusion en solvant libre . . . 40
2.2.1.3 Caractéristiques texturales des supports bimodaux étudiés . . . 41
2.2.1.4 Coefficients d'autodiffusion dans les supports bimodaux . . . 41
2.2.2 Cinétique des diffusion-adsorption de polystyrènes . . . 43
2.2.2.1 Mesure des cinétiques de diffusion-adsorption . . . 43
2.2.2.2 Modélisation des cinétiques dans les supports bimodaux . . . 43
2.2.2.3 Comparaison avec les mesures RMN et conséquences sur l'ingénierie des supports . . . 47
2.2.3 Cinétiques de diffusion-adsorption d'asphaltènes . . . 47
2.2.3.1 Universalité des cinétiques . . . 48

2.2.3.2 Limites de l'isotherme de Henry . . . 49
2.2.3.3 Modèle simple milieux, loi de Langmuir et diffusion de Stephan-Maxwell . . . 51
2.2.4 Profils de dépôt des métaux . . . 52
2.2.4.1 Mesure de la longueur moyenne de pénétration des métaux par microsonde . . . 53
2.2.4.2 Lien avec la réactivité . . . 54
2.2.4.3 Exemple d'exploitation des profils . . . 56
2.3 Conclusion . . . 57

3 Catalyseurs bifonctionnels 59
3.1 Homogénéité des supports silice-alumine amorphe . . . 59
3.1.1 La nanotomographie analytique pour l'étude des catalyseurs hétérogènes . . . 59
3.1.1.1 Méthodologie générale . . . 59
3.1.1.2 Validation sur un échantillon simple . . . 60
3.1.2 Étude d'une série de Silice-alumine . . . 61
3.1.2.1 Échantillons étudiés . . . 61
3.1.2.2 Analyse élémentaire de surface . . . 63
3.1.2.3 Mesures d'acidité de surface par adsorption de CO . . . 63
3.1.2.4 Nanotomographie analytique . . . 63
3.1.2.5 Corrélation avec la nanotomographie analytique : ligne active . . . 66
3.2 Supports mixtes alumine-zéolithe . . . 66
3.2.1 Outils de traitement et d'analyse d'images . . . 66
3.2.1.1 Outils de segmentation d'images . . . 67
3.2.1.2 Outils d'analyse d'images . . . 68
3.2.2 Développement de l'acquisition automatique d'images MEB . . . 71
3.2.2.1 Caractérisation de sections polies . . . 72
3.2.2.2 Caractérisation de poudres . . . 74
3.2.3 Distance moyenne entre cristaux . . . 75
3.3 Conclusion . . . 76

4 Conclusion et perspectives 79

5 Références 81

6 Liste des acronymes 89

7 Liste des publications 91
7.1 Articles . . . 91
7.2 Actes de congrès . . . 91
7.3 Divers . . . 92
7.4 Stages de Master encadrés . . . 92
7.5 Thèses encadrées ou en cours . . . 93

1 Introduction

1.1 Contexte

La croissance de la demande énergétique mondiale en énergie primaire est estimée à un rythme annuel de 0,6 à 1,5% par an sur la période 2012-2035 [1]. Cette croissance essentiellement issue des pays émergents, sera de 1,3% en rythme annuel pour la demande en carburants pour les transports. Ces carburants seront issus essentiellement du pétrole mais également du gaz naturel ou dans une moindre mesure de la ressource biomasse ou du charbon. La raréfaction des énergies fossiles et la dégradation de leur qualité (pétroles lourds, fortes teneurs en métaux et en soufre, ...) comme l'utilisation de nouvelles ressources (biomasse, charbon, gaz) pour produire des carburants avec des normes environnementale de plus en plus sévères vont nécessiter des développements technologiques importants pour répondre à la demande. De plus, des pressions sociétales, relayées par l'agence internationale de l'énergie dans son scénario "*Energy efficiency*", s'expriment pour une utilisation raisonnée des ressources avec un impact limité sur le climat.

Les catalyseurs utilisés dans l'industrie du raffinage du pétrole se trouvent ainsi au cœur de ces problématiques énergétiques. En effet, le marché des catalyseurs, évalué à 22,5 milliards d'euros en 2010, concerne principalement les applications environnementales pour 40% (dont les catalyseurs de dépollution automobile), et l'industrie du raffinage du pétrole pour 30% [2]. De plus, un catalyseur permet d'améliorer l'efficacité d'un procédé soit de façon directe en améliorant la cinétique de conversion, soit de façon indirecte en obtenant une meilleure sélectivité en produits à forte valeur ajoutée.

Les différentes étapes pour obtenir un produit dans un procédé utilisant un catalyseur hétérogène sont les suivantes :

1. Diffusion des réactifs vers la surface du grain du catalyseur ;
2. Diffusion des réactifs dans le grain jusqu'au site catalytique ;
3. Adsorption ;
4. Réaction ;
5. Désorption des produits ;
6. Diffusion des produits jusqu'à la surface du grain de catalyseur ;
7. Diffusion des produits loin de la surface du grain de catalyseur.

On conçoit bien que si l'une de ces étapes est limitante, l'efficacité du procédé ne sera pas optimale. Le principal travail d'ingénierie de conception de nouveaux catalyseurs est d'essayer de trouver un bon compromis entre ces étapes pour des coûts d'investissement et d'opération acceptables. Pour certains procédés, la limitation est sévère par exemple lorsque les réactions sont très rapides ou la diffusion des espèces très lente à cause de leur très grande taille. Pour des catalyseurs bifonctionnels, le compromis est encore plus complexe puisque la problématique de la diffusion du produit de la première réaction vers le site de la seconde peut s'ajouter. C'est sur ces catalyseurs hétérogènes mono ou bifonctionnels en limitations diffusionnelles que mes travaux de recherche se sont focalisés au cours de ces dix dernières années.

Il existe de nombreuses méthodes expérimentales de génie chimique permettant de déterminer si une de ces étapes est limitantes. En particulier, pour déterminer si un catalyseur est en limitation uniquement due aux étapes de transport de matière internes aux grains (étapes 2 et/ou 6, en s'étant assuré préalablement de l'absence de limitation externe) nous pouvons citer comme méthodologies [3, 4] :

- la mesure de la conversion en fonction de la taille des grains : une conversion diminuant quand la taille des grains croit est signe de limitation interne ;
- la mesure de l'énergie d'activation : un catalyseur en limitation interne a une énergie d'activation mesurée moitié de la valeur théorique ;
- la mesure de l'ordre de la réaction : un ordre de réaction supérieur à l'ordre attendu est mesuré en cas de limitation interne ;
- le calcul du critère de Weisz-Pratter, une valeur suffisamment faible indique l'absence de limitation interne ;
- la mesure des sélectivités pour les réactions consécutives : une modification des sélectivités de ces réactions avec la taille de grain est un signe de limitation interne.

Les techniques de caractérisation des catalyseurs peuvent également, dans de nombreux cas, améliorer la description ou la compréhension de ces systèmes. Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués en tant qu'ingénieur de recherche à IFP Energies nouvelles au sein de la direction Physique et Analyse. Mes fonctions ont été celles de responsable du laboratoire de microscopies puis de chargé de recherche en texture et morphologie de solides divisés. L'essentiel des travaux effectués met en œuvre de la microscopie optique ou des microscopies électroniques et techniques associées (microanalyses). Il peut paraitre surprenant de premier abord que les microscopies puissent apporter des informations sur la diffusion ou la réactivité mais nous verrons que c'est le cas et que ces techniques peuvent être très précieuses pour la compréhension de mécanismes catalytiques dans le but de la mise au point de nouveaux catalyseurs.

Nous compléterons cette introduction par des modèles simples précisant la notion de catalyseur en limitation diffusionnelle puis par une présentation des principaux procédés cités dans ce travail. Nous recenserons les questions relatives aux caractérisations pour ces procédés tels qu'elles existaient lorsque j'ai entrepris mes travaux de recherche. Puis je détaillerai ma stratégie de recherche pour y répondre. Le deuxième chapitre sera consacré aux catalyseurs monofonctionnels. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux réactions rapides et j'exposerais les travaux effectués et dirigés sur la caractérisation de la morphologie puis de la répartition de la phase active. Dans un second temps, nous aborderons les systèmes à diffusion lente et je montrerais les résultats de mes travaux obtenus sur la caractérisation des supports. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des catalyseurs bifonctionnels et plus particulièrement des supports acides de type silice-alumine amorphe et alumine-zéolithe. Enfin je conclurai et donnerai des perspectives à ce mémoire.

1.2 Catalyseur en limitation diffusionnelle

1.2.1 Catalyseur monofonctionnel : un modèle simple

Pour un grain de catalyseur isotherme, de forme simple dans lequel se déroule une réaction chimique du premier ordre $A \xrightarrow{k} B$, il est possible de calculer le profil de concentration des produits et réactifs en supposant un transport de matière suivant une loi de Fick et en négligeant les limitation de transport de masse externe. Le calcul fait apparaitre une grandeur adimensionnelle, le module de Thiele ϕ défini par :

$$\phi = \frac{V}{S}\sqrt{\frac{k}{D}} \tag{1.2.1}$$

Avec V/S le rapport volume sur surface du grain, k la constante de vitesse de la réaction et D le coefficient de diffusion effectif du réactif A dans le grain. On défini l'efficacité η du catalyseur comme le rapport entre la quantité du réactif A produite par unité de temps sur la quantité qui serait produite pour un transfert de matière instantané ($D = 0$). Le tableau 1.1 regroupe les rapports volume sur surface, l'expression du profil de concentration et l'efficacité pour les trois géométries simples pour lesquelles on obtient une formule analytique simple :

- la plaque d'épaisseur R ;

– le cylindre infini de rayon R ;
– la sphère de rayon R.

Géométrie	Plaque	Cylindre	Sphère
V/S	R	$\frac{R}{2}$	$\frac{R}{3}$
Profil $\frac{c(r)}{c(R)}$	$\frac{\cosh\left(\phi\frac{r}{R}\right)}{\cosh\phi}$	$\frac{I_0\left(2\phi\frac{r}{R}\right)}{I_0(2\phi)}$	$\frac{R}{r}\frac{\sinh\left(\frac{3\phi r}{R}\right)}{\sinh(3\phi)}$
Efficacité η	$\frac{\tanh\phi}{\phi}$	$\frac{I_1(2\phi)}{\phi I_0(2\phi)}$	$\frac{1}{3\phi^2}\left[\frac{3\phi}{\tanh(3\phi)}-1\right]$

TABLEAU 1.1: Expressions du profil de concentration et de l'efficacité pour trois géométries simples. I_0 et I_1 sont les fonctions de Bessel modifiées d'ordre 0 et 1 respectivement (voir [5] p374).

La figure 1.1 montre le profil de concentration du réactif A dans le grain pour différentes valeurs de ϕ. Plus ϕ est grand, plus la réaction est rapide par rapport au transfert de masse interne et plus le profil de concentration à l'intérieur du grain est creusé. On intuite déjà qu'un profil creusé ne correspondra pas à une utilisation optimale du catalyseur.

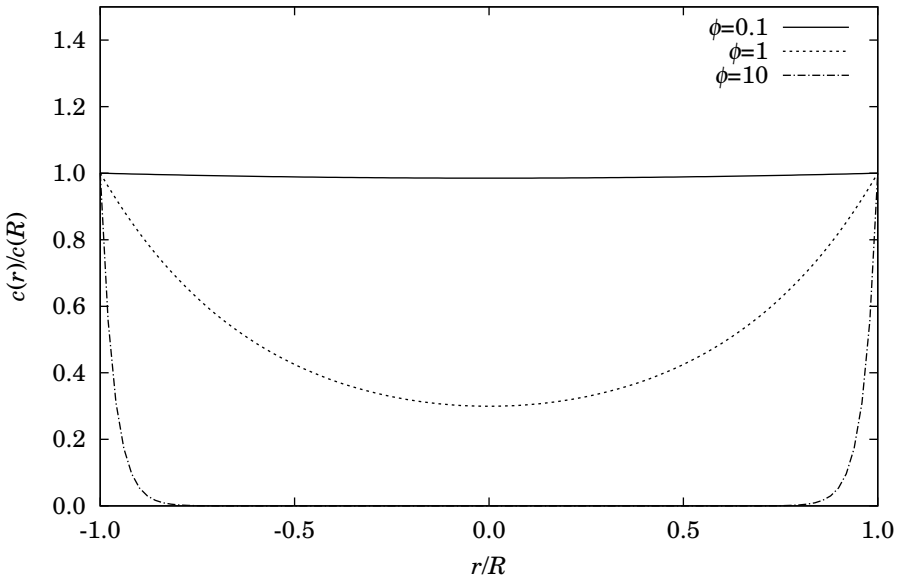


FIGURE 1.1: Profils de concentration en fonction de ϕ pour un grain sphérique.

La Figure 1.2 montre la dépendance en ϕ de l'efficacité η pour les trois géométries simples. La normalisation de ϕ par le rapport volume sur surface du grain permet d'obtenir des courbes d'efficacité presque superposables.

L'efficacité catalytique est voisine de 1 pour $\phi \ll 1$ et chute brutalement dès que ϕ devient significatif. L'expression de ϕ donne les trois stratégies pour optimiser l'efficacité d'un catalyseur :

1. Diminuer la taille des grains pour diminuer le rapport V/S ;
2. Augmenter le transfert de matière interne en augmentant le coefficient de diffusion effectif D ;
3. Diminuer la vitesse de la réaction.

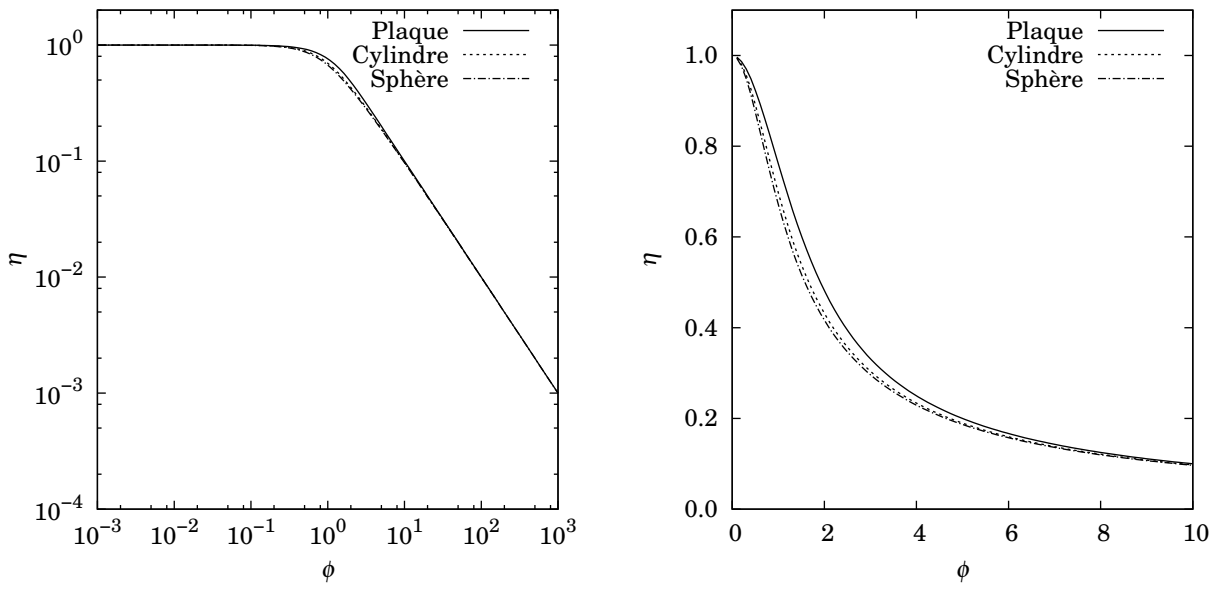


FIGURE 1.2: Efficacité catalytique η en fonction du module de THIELE ϕ pour les trois géométries simples.

1.2.2 Catalyseur bifonctionnel : équilibre

Pour certains catalyseurs, des réactions successives se situant dans deux phases différentes mènent aux produits recherchés. On comprend bien que si l'un des (ou les deux) systèmes se trouve en limitation diffusionnelle, le catalyseur tout entier ne sera pas exploité de façon optimale. Nous proposons d'utiliser le modèle simple proposé par WEISZ [6] pour une situation plus proche des supports alumine-zéolithe utilisés par exemple pour l'hydrocraquage des distillats sous vide. Le modèle de WEISZ suppose deux réactions consécutives (du premier ordre) se situant dans les deux milieux distincts X et Y :

$$\mathrm{A} \underset{k'_X}{\overset{k_X}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B} \xrightarrow{k_Y} \mathrm{C} \tag{1.2.2}$$

Pour reprendre les notations de WEISZ, nous supposerons le milieu X dispersé dans le milieu Y comme schématiquement indiqué sur la figure 1.3. Nous supposerons que le transfert de masse entre les deux milieux n'est limité que par les transferts internes dans chaque milieu, c'est à dire qu'il n'existe pas de barrière de diffusion entre les deux milieux. Les deux critères proposés par WEISZ s'écrivent :

$$\begin{cases} \dfrac{dN}{dt}\dfrac{1}{[\mathrm{B_{eq}}]} & \dfrac{R_\mathrm{X}^2}{D_\mathrm{X}} < 1 \\ \\ \dfrac{dN}{dt}\dfrac{1}{[\mathrm{B_{eq}}]} & \dfrac{R_\mathrm{Y}^2}{D_\mathrm{Y}} < 1 \end{cases} \tag{1.2.3}$$

avec $\frac{dN}{dt}$ la vitesse de réaction globale, $[\mathrm{B_{eq}}]$ la concentration à l'équilibre en B de la réaction $\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$, R_X le rayon des grains de la phase X, D_X le coefficient de diffusion effectif de l'espèce B dans le grain de la phase X et les notations équivalentes pour la phase Y. Ces deux critères ne se réduisent pas à un seul si $R_\mathrm{X} \neq R_\mathrm{Y}$ ou $D_\mathrm{X} \neq D_\mathrm{Y}$ ce qui est bien souvent le cas.

On voit que le critère d'équilibre demande de mesurer :

- les coefficients de diffusion effectifs dans chacune des phases ;
- le rayon des grains de la phase X et de la phase Y.

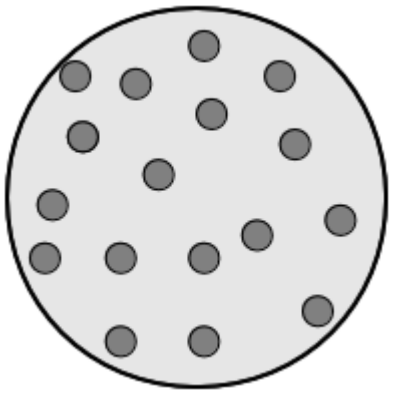


FIGURE 1.3: Modèle de catalyseur biphasique et bifonctionnel. La phase X (gris foncé) est dispersée dans la phase Y (gris clair).

Pour un échantillon tel que la figure 1.3, le rayon des grains de la phase Y est la moitiée de la distance moyenne entre grain de la phase X. La mesure du rayon de la phase Y revient donc à calculer la distance moyenne (correctement pondérée) entre les objets de la phase X.

1.3 Quelques exemples de procédés

Dans cette partie, je vais décrire quelques procédés utilisant des catalyseurs hétérogènes en limitation diffusionnelle interne dans le domaine du raffinage du pétrole et de la pétrochimie. C'est sur ces procédés que se sont concentrées mes recherches. J'ai choisi ces procédés, d'une part à cause de leur caractère illustratif des problématiques de caractérisation qu'ils soulèvent et d'autre part pour leur importance industrielle. Pour chacun de ces procédés, je vais décrire les catalyseurs habituellement utilisés et leurs caractéristiques spécifiques qui amèneront à formaliser les besoins en caractérisation pour la compréhension ou l'optimisation de leurs performances.

1.3.1 Hydrogénations sélectives

En raffinage, l'hydrogénation sélective des essences de vapocraquage ou de pyrolyse permet de stabiliser les espèces réactives (dialcènes conjugués, styrène, indène) en n'hydrogénant qu'une insaturation pour conserver un bon indice d'octane [7]. Ces procédés sont également importants en pétrochimie pour la stabilisation des charges de synthèse de polymères. Les catalyseurs pour la production de polystyrène sont très sensibles à la présence de phenylacétylène qui doit être hydrogéné sans transformer le styrène. Pour la production de polyéthylène ou de polypropylène, les charges doivent être traitées pour éliminer les alcynes sans transformer les produits recherchés, éthylène ou propylène [8].

Afin d'obtenir une bonne sélectivité et des activités raisonnables, des catalyseurs hétérogènes sont mis en œuvre, en général en lit fixe. Les phases actives sont les métaux nobles (Pd, Pt, Au, Ag) ou les métaux de transition (Ni, Co). Le plus souvent, les catalyseurs sont à base de palladium déposé sur alumine. La très grande activité du palladium en hydrogénation des liaisons carbone-carbone insaturées rend ces catalyseurs très sensibles à la répartition du palladium au sein du grain. Il est connu depuis longtemps que la répartition de la phase active au sein du grain de catalyseur a une influence sur la sélectivité de réactions successives ou sur une réaction d'auto-empoisonnement [9–11]. Il a été montré expérimentalement que les catalyseurs d'hydrogénation sélective pour lesquels le palladium est déposé en croûte ont une meilleure activité [12], sélectivité [12] et résistance au cokage [13] que des catalyseurs de même teneur pour lesquels le palladium est bien réparti.

1.3.2 Hydrocraquage

Le procédé d'hydrocraquage combine le craquage de coupes lourdes (distillats sous vide) avec l'élimination de la majorité des impuretés (principalement soufre et azote) et la saturation des molécules craquées [14]. C'est un procédé important pour convertir les coupes lourdes en distillats légers (essence) et surtout moyens de bonne qualité (kérosène et gazole). Il est plus versatile que le FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) pour ajuster le rendement sur la fraction recherchée. Son principal inconvénient est d'opérer sous forte pression d'hydrogène (50 à 200 bars) générant un investissement et des couts opératoires supérieurs au FCC.

Le procédé est opéré en lit fixe en une ou deux étapes (séparation des fractions légères entre les deux étapes). Les catalyseurs sont bifonctionnels, possédant une fonction acide de Brønsted pour le craquage et une fonction hydro-déshydrogénante. La fonction acide est apportée en général par une zéolithe ou un aluminosilicate amorphe. La fonction hydro-déshydrogénante est apportée par un sulfure de métal de transition promu (NiMoS ou NiWS) ou, si les teneurs en soufre et azote sont faibles (cas de la deuxième étape pour le procédé en deux étape) par un métal noble (Pd ou Pt). L'équilibre entre les deux fonctions est essentiel pour les performances du catalyseur (activité, sélectivité, stabilité). Les meilleures performances sont obtenues pour un rapport nombre de sites hydrogénants sur nombre de sites acides suffisamment important [15]. Cet équilibre est une condition nécessaire mais non suffisante. De nombreuses études ont montré que la proximité des deux sites était essentielle pour une bonne activité et une bonne sélectivité [16, 17].

1.3.3 Hydrotraitement et hydroconversion de résidus

Les procédés d'hydrotraitement et d'hydroconversion des résidus permettent de convertir les fractions les plus lourdes (résidus atmosphériques et résidus sous vides) en produits légers (essence, gazole) ou en fioul à faible teneur en soufre [18]. Il s'agit donc d'un procédé important, les pétroles exploités étant de plus en plus lourds et les normes de teneur en soufre sur les fiouls devenant de plus en plus sévères [19]. Les procédés se déroulent sous forte pression d'hydrogène, pour des valeurs croissantes de conversion :

- en lit fixe ;
- en lit bouillonnant ;
- en *slurry*.

Les catalyseurs utilisés en lit fixe et lit bouillonnant sont des phases sulfures (NiMoS ou CoMoS) déposées sur alumine. Ces catalyseurs sont confrontés à une forte désactivation due au cokage et au dépôt des métaux présents dans les fractions lourdes (principalement nickel et vanadium) qui finissent par boucher la porosité. La conversion est réalisée par craquage thermique, la phase hydrogénante (sulfure) servant à limiter le cokage du catalyseur et désulfurer la charge. Les impuretés métalliques sont essentiellement concentrées dans une fraction du résidu que l'on appelle les asphaltènes. Ces asphaltènes sont définis comme la fraction du résidu soluble dans le toluène et précipitant dans un n-alcane [20]. La figure 1.4 montre un schéma d'une molécule de la fraction asphalténique et son association à différentes échelles.

La texture des catalyseurs influence fortement les performances du catalyseur. L'activité optimale en hydrodésulfuration, en hydrodémétallation et en conversion des asphaltènes est obtenue pour des tailles de pores différentes [22]. Le profil de dépôt des métaux est très en croûte pour des catalyseurs purement mésoporeux, en cuvette pour des catalyseurs présentant deux familles de pores (méso et macroporeux), et plat pour des catalyseurs multimodaux (distribution en taille de pores continue des macropores aux mésopores) [23].

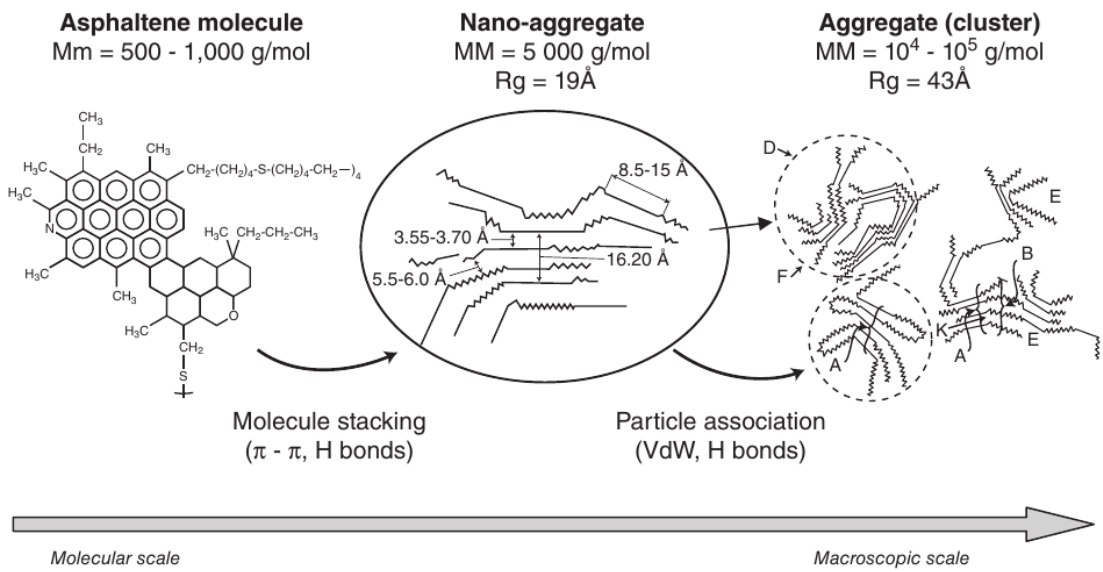


FIGURE 1.4: Description schématique des asphaltènes et de leur association d'après le modèle de Yen [21]. Figure issue de [18].

1.4 Stratégie d'étude

1.4.1 Besoins en caractérisation

Les modèles simples présentés dans la section 1.2 et les exemples issus du raffinage et de la pétrochimie de la section 1.3 montrent que des moyens de caractérisation sont nécessaire pour mieux décrire les catalyseurs en limitation diffusionnelle interne. En particulier, on comprend bien l'intérêt de focaliser leur étude sur :

- la mesure de la taille des grains ou de la taille de la zone du grain active catalytiquement ;
- les morphologies, taille et structure des phases actives susceptibles d'influer sur la vitesse de la réaction ;
- la caractérisation du transport de matière dans le grain et son lien avec la morphologie du réseau poreux afin d'améliorer le transport de matière ;
- la répartition des phases pour les catalyseurs biphasiques et bifonctionnels du type hydrocraquage sur support alumine-zéolithe.

1.4.2 Stratégie adoptée

J'ai choisi d'aborder dans mes recherches et de présenter dans ce mémoire une ou des études pour chacun de ces thèmes. Ma stratégie générale a été d'initier la mise au point de techniques de caractérisation permettant de décrire finement la morphologie et les propriétés de transport dans ces systèmes. Cela m'a amené à concevoir, réaliser ou diriger des développement de méthodes d'analyse ou de simulation pour l'aide à l'interprétation ou de traitement de données. La mise au point de ces techniques affine leur compréhension et pose de nouvelles questions demandant soit une nouvelle amélioration de ces techniques soit le développement de nouvelles techniques. Un cercle vertueux est alors enclenché permettant à chacune des approches, compréhension et développement de techniques, de se nourrir mutuellement. Il est important de noter que ce type de démarche permet également de bénéficier de techniques de caractérisation pouvant être appliquées à des thématiques assez éloignées de leur but premier.

Pour les deux premiers besoins, j'ai concentré mes recherches sur le développement de méthodologies de caractérisation pour obtenir les informations recherchées. Ces méthodologies sont des

adaptations à cette problématique de techniques bien établies (sur les catalyseurs hétérogènes ou sur d'autres matériaux) comme la microscopie électronique à balayage, la microscopie optique ou la microanalyse par sonde électronique pour les études à l'échelle du grain ou la microscopie électronique en transmission ou la diffraction des rayons X pour les études de la phase active. Ces développements ont également concerné l'amélioration de l'efficacité de ces techniques pour accroitre leur représentativité ou permettre d'envisager des analyses haut débit par l'automatisation de l'acquisition ou du traitement des données.

En plus de ces besoins de développement de techniques, l'étude du transport de matière et son lien avec la texture du support a nécessité en plus des études de compréhension. En particulier je me suis attaché à identifier les bons modèles et bons descripteurs de la morphologie du support pour simuler fidèlement le transport de matière. C'est un point important auquel j'ai consacré une part importante de mes travaux de recherche et qui m'a permis d'appliquer les développements méthodologiques que j'avais réalisés.

Les axes que j'ai explorés ont donc été les suivants :

- une conséquence naturelle des résultats de ma thèse qui a permis l'exploitation quantitative des mesures en microsonde est le lien entre épaisseur de croûte et activité apparente sur les catalyseurs d'hydrogénation sélective au palladium (voir section 2.1.3.1) ou l'étude du dépôt des métaux dans les catalyseurs d'hydrotraitement de résidus (section 2.2.4) ;
- mon poste de responsable du laboratoire de microscopies a également orienté mes recherches vers l'utilisation d'analyse d'images (sections 2.1.1.3, 2.1.3.2, 3.2.1) et le traitement des données issus de ces images (section 2.1.2) pour aller jusqu'à l'automatisation de la prise de clichés (section 3.2.2) ;
- enfin l'étude du lien entre propriétés de transport et texture des solides m'a conduit à réaliser des développement expérimentaux et aborder la modélisation des phénomènes afin d'interpréter les expériences (sections 2.2.1, 2.2.2 et 2.2.3).

2 Catalyseurs en limitations diffusionnelles internes

2.1 Réactions rapides : outils de caractérisation de la phase active

Pour les réactions très rapides, la caractérisation détaillée de la phase active est primordiale. L'augmentation de l'efficacité ne peut se faire que via deux leviers :

- L'augmentation de la vitesse de réaction ;
- La diminution de la taille des grains soit directement, soit indirectement via le dépôt de la phase active en croûte.

Un exemple frappant est l'hydrogénation sélectives des coupes insaturées (voir § 1.3.1). Sur ce type de catalyseurs, j'ai travaillé sur ces deux leviers. Pour cela, j'ai travaillé sur des méthodologies impliquant la diffraction des rayons X, la microscopie électronique en transmission, la microanalyse par sonde électronique ou microsonde de Castaing et la microscopie optique.

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode de choix pour l'analyse structurale. La forme des raies des diagrammes de DRX des poudres contient des informations sur les défauts des phases cristallines (taille finie, contraintes, ...) [24]. L'utilisation la plus classique de cette propriété est la mesure de la taille des domaines de cohérence à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic par la formule de Scherrer [25]. Pour de très petits cristaux contenant jusqu'à quelques dizaines de mailles seulement, les formes des raies sont également dépendantes de la forme des cristaux. On comprend dès lors bien l'intérêt d'un telle approche pour caractériser des phases actives sous forme de nanoparticules pour des réactions sensibles à la structure c'est à dire dépendantes du type cristallographique d'atomes exposés en surface. L'approche est d'autant plus intéressante que la faible interaction des photons X avec la matière permet d'envisager une caractérisation sous conditions réactionnelles [26].

La microscopie électronique en transmission (MET) est un outil de base pour la caractérisation des catalyseurs [27]. L'obtention d'images à l'échelle du nanomètre en fait une bonne méthode pour la caractérisation des phases actives ou de la morphologie des supports. On doit à la MET la mise en évidence de la phase active des catalyseurs sulfures [28, 29]. En haute résolution ou contraste de phase, elle permet d'imager les colonnes atomiques et devient une méthode d'analyse structurale. La pratique habituelle est de simuler des séries focales d'un modèle structural de l'objet observé à l'aide de logiciels utilisant la méthode *multi-slice* [30] ou par somme d'ondes de Bloch [31]. La comparaison avec les images expérimentales permettent en général de trancher sur le bon modèle structural.

La microsonde de Castaing a pour principal but de caractériser le profil du dépôt de la phase active le long du grain de catalyseur avec une résolution de l'ordre du micron. Elle est la plupart du temps utilisée de façon qualitative. Une des raisons est que les spécialistes ont longtemps cru que l'analyse quantitative locale était impossible sur les échantillons poreux [32–34]. L'explication de l'échec de l'analyse quantitative sur les catalyseurs, et les milieux poreux en particulier, ont fait l'objet de ma thèse. Une fois les raisons de l'échec des analyse quantitative découvert et maitrisé, nous avons pu proposer plusieurs descripteurs quantitatifs de l'épaisseur de croûte et les corréler à l'activité de catalyseurs.

La microscopie optique est aussi souvent utilisée de façon qualitative pour caractériser le profil de dépôt de métaux le long du grain. Elle a été mise en œuvre sur les catalyseurs Fischer-Tropsch en lit fixe [35], les catalyseurs au platine [36, 37] ou palladium [38, 39] déposés sur alumine. Comme pour la microsonde de Castaing, nous avons proposé un descripteur quantitatif de la répartition

(épaisseur de croûte) et l'avons relié à l'activité du catalyseur.

2.1.1 Caractérisation de la morphologie de nanoparticules

2.1.1.1 Modélisation des diagrammes de diffraction des rayons X

Des méthodes de caractérisation de la forme de nanoparticules par l'exploitation des élargissement de raies suivant différentes directions ont été proposées [40]. La modélisation fine des diagrammes de diffraction sur nanocristaux nécessite toutefois le calcul de la fonction de Debye [41]. Différentes approches sont proposées dans la littérature, du calcul complet [42,43], par minimisation du nombre de calcul de distances dans la maille [44], regroupement des distances [45,46], calcul par *FFT* (*Fast Fourier Transform*) [47], ou utilisation de calcul sur *GPU* (*Graphics Processing Unit*) [48]. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, ce type d'approche a été utilisé pour la caractérisation de particules de platine sur silice [49], des défauts cristallins dans les particules de cobalt pour le procédé Fischer-Tropsch [50], les feuillets de MoS_2 et WS_2 [51], de NiMoS [52], et même de cristallites de boehmite [53]. Cette approche a été également abordée dans d'autres domaines : les complexes organométalliques [54, 55], les géo-nanoparticules [56], ou des assemblages de nanoparticules [57].

Ce travail est issu de la thèse de Marta Ramos-Fernández sur l'étude de la morphologie, structure et agrégation des particules de palladium issues de synthèse colloïdale [58]. La différence d'activité entre la voie acide et la voie basique pourrait être expliqué par une différence de morphologie des particules [59]. La caractérisation de la morphologie et de la structure des nanoparticules de palladium a été faite en comparant des résultats expérimentaux à des simulations d'images de microscopie électronique en transmission en haute résolution et de diagrammes de diffraction des rayons X. Mon apport dans ce travail a été de programmer le logiciel de simulation des diagrammes de diffraction des rayons X et de diffuser les résultats obtenus sous la forme d'un article **[A4]**.

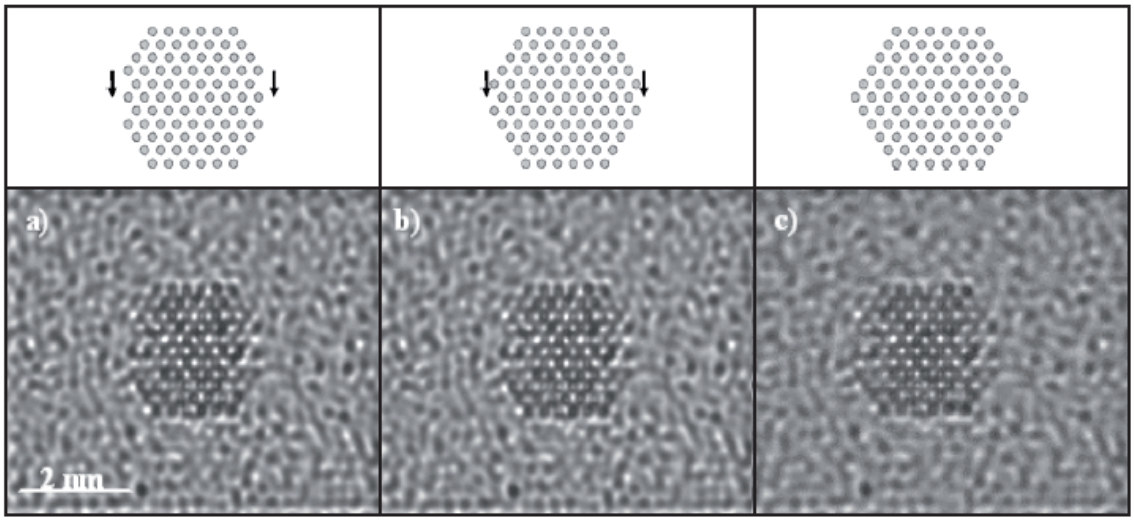


Figure 2.1: Images simulées au focus de Scherzer de particules supportées sur un film de carbone amorphe d'épaisseur 10 nm suivant l'axe [110] : (a) cuboctaèdre rugueux 551 atomes, (b) cuboctaèdre rugueux 559 atomes, (c) cuboactaèdre complet 561 atomes. Figure tirée de **[A4]**.

La microscopie électronique à haute résolution nous a permis de conclure sur la morphologie de nanoparticules non supportées de l'ordre de 2 nm. Les particules, introduites sous forme oxyde, sont réduites sous le faisceau électronique lors de l'observation. La morphologie cuboctaèdre est systématiquement observée, tant pour la voie acide que pour la voie basique, mais les effets de délocalisation empêchent de conclure sur la présence de défauts de surface (voir figure 2.1). Pour les particules supportées sur alumine, l'épaisseur du support est trop importante pour pouvoir

trancher sur les différentes morphologies (icosaèdre, cuboctaèdre, dodécaèdre, cuboctaèdre tronqué). Ces limitations sur la visibilité par MET haute résolution des atomes de coins des particules de palladium seraient aujourd'hui levées avec un microscope moderne ayant un correcteur d'aberration sphérique [60, 61].

La simulation des diagrammes de diffraction des rayons X fait appel à un algorithme rapide [62] adapté sur PC à l'occasion de ce travail. La comparaison des diagrammes de DRX simulés et du diagramme expérimental sur les particules non supportées montre un meilleur accord avec des particules PdO sous forme octaédrique. Pour les particules supportées, l'interférence avec les raies de l'alumine empêche toute conclusion sur la morphologie, malgré des essais en diffraction anomale des rayons X.

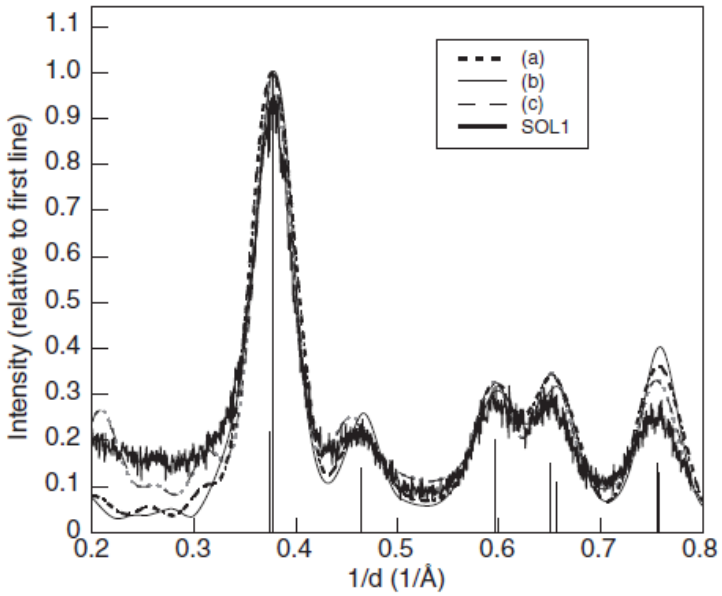


FIGURE 2.2: Comparaison des diagrammes DRX de l'échantillon SOL1 (voie acide, pH final 1,5) avec les simulations de modèles de particules de PdO : a) cube, b) plaquette, c) octaèdre. Les lignes verticales sont issues des positions des raies pour le PdO massif (base de donnée JCPDS). Figure tirée de **[A4]**

2.1.1.2 Tomographie électronique

La tomographie électronique a été abondamment utilisée pour obtenir des informations sur les caractéristiques des phases actives sous forme de particules nanométriques. Ces informations peuvent être seulement descriptives comme la présence dans des nanotubes de carbone de particules de palladium [63], ou plus quantitatives comme la forme des particules [64], la distribution en taille de particules [64–66], la distance à leur premier voisin [65, 66] ou à la surface des pores [65], la teneur locale en métal dans un pore [66] , la localisation préférentielle des particules sur des défauts cristallographiques du support [67] ou des zones de fortes courbure locale [64].

Je me suis intéressé ici à la localisation de nanoparticules de palladium de morphologie contrôlée à la surface d'un support d'alumine delta. La localisation des particules sur certaines faces cristallographiques d'un support peuvent renseigner sur les mécanismes de greffage ou de germination des particules sur la surface ou expliquer des performances catalytiques dépendantes des interactions métal-support. Ce travail s'est inscrit dans le cadre de la thèse de LUCIAN ROIBAN **[T2]** que j'ai encadré et a fait l'objet d'un article **[A8]**. Une étude du support, à fort grossissement, a permis de déterminer la morphologie du support. L'hypothèse du mécanisme de formation de l'alumine δ à

partir de la coalescence de plaquettes d'alumine γ [68] est ici clairement confirmé par l'observation des lacunes de plaquettes (voir figure 2.3).

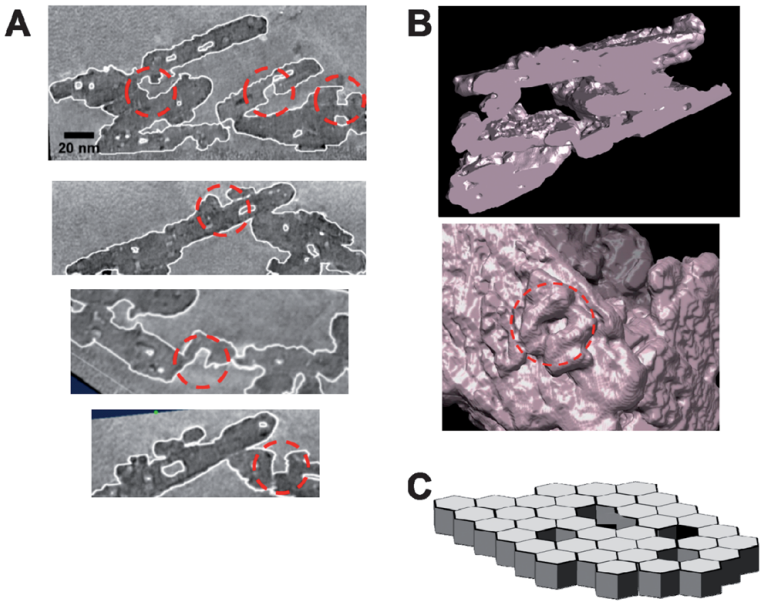


FIGURE 2.3: (A) Coupes représentatives extraites du volume reconstruit, orienté pour permettre la visualisation des pores. Les quatre images sont au même grossissement. (B) Modèle 3D de l'agrégat coupé pour observer des pores ; zoom sur le modèle 3D près d'une bouche de pore (bas). (C) Schéma expliquant l'origine de certains pores, formés par des défauts ponctuels lors de la coalescence de plaquettes d'alumine γ pour former les plaquettes d'alumine δ. Figure tirée de **[A8]**.

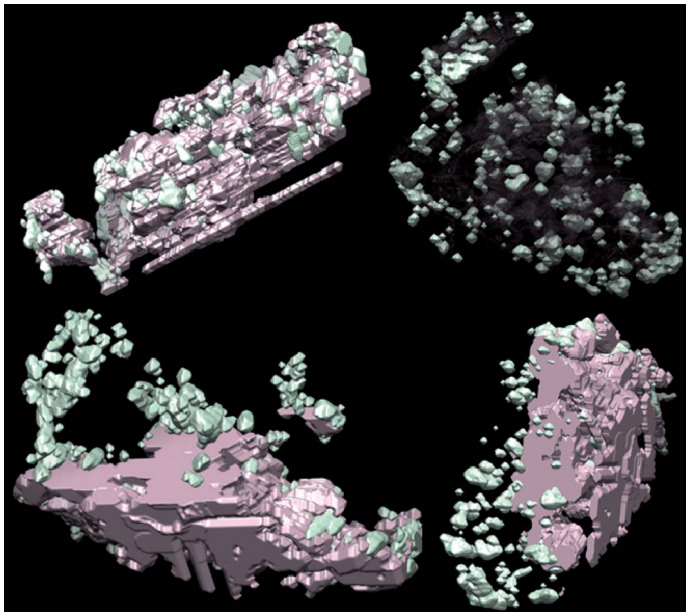


FIGURE 2.4: Représentations 3D obtenue par segmentation du volume reconstruit. Les particules de palladium sont en vert tandis que le support d'alumine δ apparait en rose. Figure tirée de **[A8]**.

Une segmentation du volume reconstruit en trois phases (porosité, support, particules de Pd, voir figure 2.4) permet l'étude de la distribution des nanoparticules à la surface du support. Une

distribution préférentielle des nanoparticules sur les faces latérales des plaquettes du support est observée. Ces faces latérales contiennent donc probablement une densité de sites d'ancrage beaucoup plus importante que les faces basales. Les particules situées sur le plan basal des plaquettes sont plus grosses (30±15 nm) que celles situées sur les faces latérales (20±10 nm).

2.1.1.3 Segmentation semi-automatique d'images de Microscopie Électronique

La détermination de la taille d'objets est essentielle pour la caractérisation des catalyseurs hétérogènes. Elle intervient soit pour mesurer une taille de la phase active (soit pour estimer une dispersion, soit pour déterminer la taille d'objets pour une réaction sensible à la structure) voire même une taille de grain, essentielle pour les catalyseurs en limitation diffusionnelle.

La mesure de la taille d'objets en catalyse hétérogène est souvent opérée par microscopie du fait de l'échelle des objets concernés. La microscopie électronique à balayage (MEB) ou microscopie optique est souvent employée pour la détermination de la taille des grains alors que la microscopie électronique en transmission est plus adaptée à l'étude des phases actives en raison de sa résolution sub-nanométrique.

La stratégie employée est d'acquérir de nombreux clichés de zones représentatives de l'échantillon, de mesurer un grand nombre d'objets sur ces zones et d'en tirer des statistiques sur les tailles d'objets (taille moyenne, écart type, histogramme de distribution en taille) [69]. Les images en microscopie et en particulier en MET ne sont souvent pas assez contrastées pour détecter automatiquement les objets par seuillage de l'histogramme en niveau de gris. La mesure des objets est donc souvent faite manuellement, souvent à l'aide de logiciels. Ces mesures manuelles entrainent un temps conséquent pour l'analyse des données et une robustesse très dépendante de l'expérience de l'opérateur.

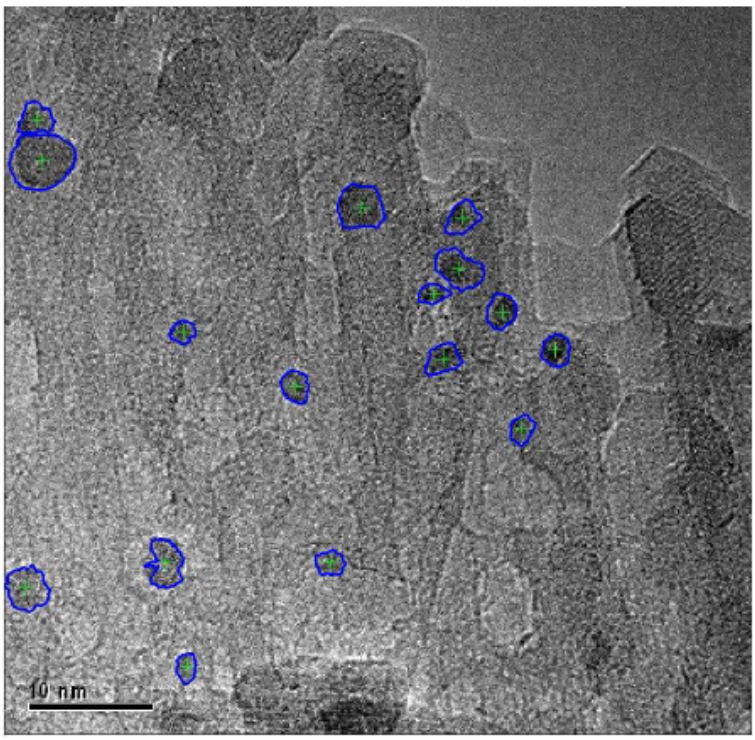


FIGURE 2.5: Contours (en bleu) détectés de façon semi-automatique à partir des graines (croix vertes). Catalyseur palladium sur alumine delta observé en microscopie électronique en transmission.

Dans le cadre d'une collaboration interne, mené avec l'apport de stagiaires de master, j'ai participé à la définition de stratégies de mesures semi-automatiques de taille d'objets par croissance de contours. Après une phase d'ajustement des paramètres pour un type d'image donné, l'interven-

tion de l'opérateur est limitée à la détection des objets dont l'algorithme détecte automatiquement les contours. Cette stratégie permet d'éliminer des artefacts sur l'image qui seraient détectés par un algorithme automatique et s'adapte mieux à des variations de contrastes locales (épaisseur du support variable en MET). Nous avons ainsi proposé la détection semi-automatique des contours :

- d'objets "sphériques" pour lesquels l'opérateur clique approximativement au centre de l'objet ;
- d'empilement de feuillets pour lesquels l'opérateur délimite deux droites approximativement parallèles aux feuillets.

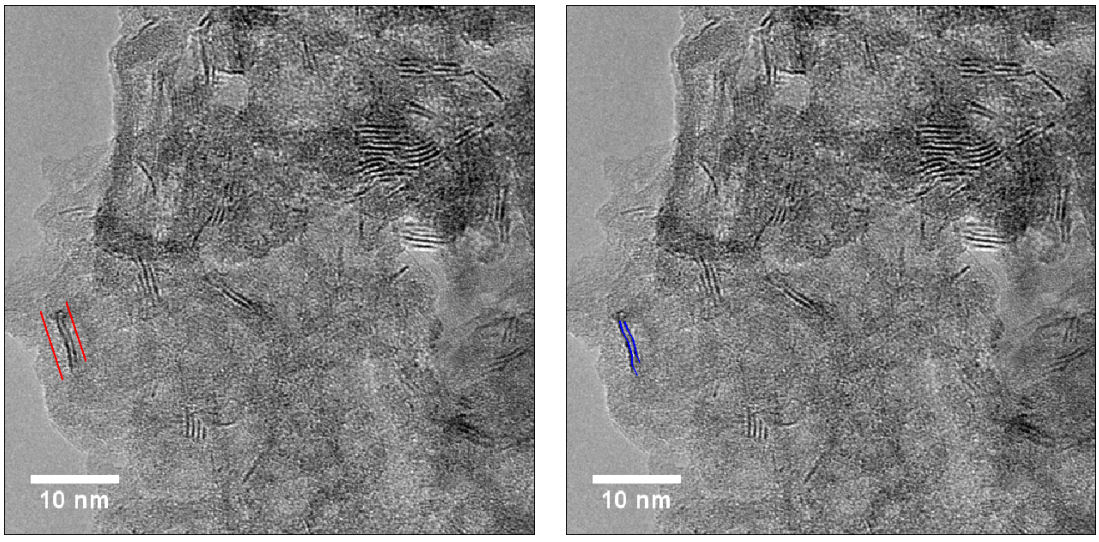
La détection d'objets "sphériques" se fait en quatre étapes :

1. Optimisation du contraste et débruitage du cliché.
2. Croissance de région à partir d'une graine définie par l'opérateur (centre approximatif de l'objet). Deux critères d'arrêt du contour sont utilisés : la variation du niveau de gris sur le segment reliant entre la graine et un point de contour et la courbure du contour qui permet de séparer des particules entremêlées.
3. Affinement du contour final par contours actifs.
4. Mesures sur le contour : taille minimale, maximale, moyenne, surface, ...

La figure 2.16 montre les contours de particules de palladium détectés partir de graines définies par l'opérateur. L'intervention de l'opérateur permet de sélectionner les zones de faible épaisseurs du support compatibles avec une bonne visibilité des particules.

Cette approche a été adaptée à la mesure de longueur et d'empilement de feuillets pour les phases sulfures de métaux de transition. La démarche est très similaire :

1. Définition d'un zone d'intérêt (voir figure 2.6).
2. Prétraitement des images : rotation et décalage local pour obtenir des feuillets verticaux et application d'un filtre directionnel.
3. Détection des feuillets par contour actif. Une ligne déformable se déplace de gauche à droite en se plaquant sur les zones de forte variation de contraste (voir figure 2.7).
4. Affinement de la longueur des feuillets (recollage).
5. Mesures sur les contours obtenus (longueur, empilement).



(a) (b)

FIGURE 2.6: (a) Définition d'une zone d'intérêt. (b) Contours obtenus

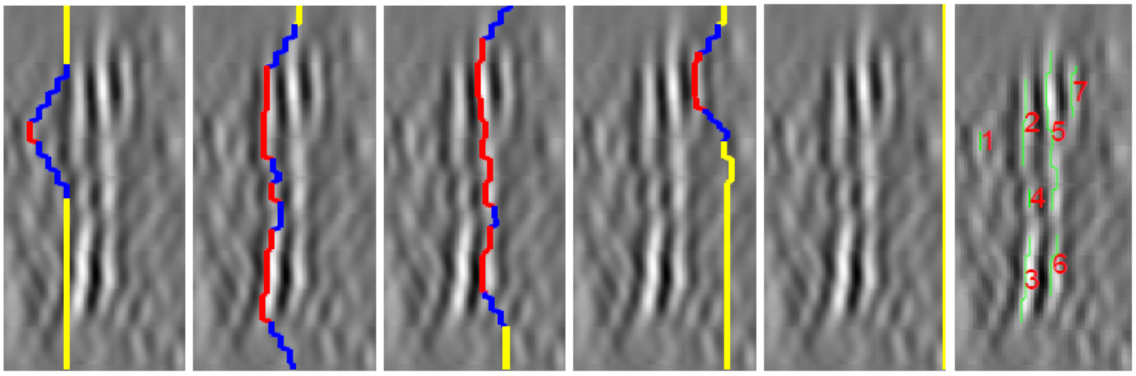


FIGURE 2.7: Illustration de la détection par contour actifs : en rouge contour détecté, en bleu : points rejetés pour courbure trop importante, en jaune : contour en mouvement. Figure tirée de **[C3]**.

Ces outils peuvent ainsi être mis en œuvre pour la caractérisation de la taille des particules de palladium sur les catalyseurs d'hydrogénations sélectives ou la longueur et l'empilement de feuillets des catalyseurs d'hydrocraquage ou des catalyseurs d'hydrotraitement des résidus.

2.1.2 Histogrammes de répartition en taille

Une fois les tailles d'objets mesurées, l'exploitation des données peut permettre :

- d'obtenir des statistiques descriptives (taille moyenne, écart type) pour les distributions. Il sera intéressant d'obtenir les tailles moyennes en nombre, volume et surface afin de corréler les résultats de microscopie (sensibles en nombre) avec ceux de mesures de dispersion par chimisorption (sensibles en surface) ou de diffraction des rayons X (sensibles en volume).
- de déterminer l'histogramme de répartition en taille et de tester si il se modélise correctement par une loi théorique (normale, log-normale) qui peut donner des informations sur le mécanisme de genèse des objets [70, 71].
- de calculer une dispersion : ratio du nombre d'atomes de surface sur le nombre d'atome total.

La littérature sur la catalyse est bien souvent pauvre sur l'exploitation des distributions en tailles issues des microscopies. La taille moyenne en nombre est très souvent la seule valeur exploitée alors que des informations bien plus riches peuvent être extraites : taille moyenne en volume, type de distribution, dispersion, ... De plus, si on trouve dans les livres classiques de statistiques le formalisme nécessaire (calcul des moments, tests d'appartenance à une loi, tri de valeurs aberrantes) concernant la loi normale, les études sur la loi log-normale, fréquemment rencontrée en catalyse, sont bien plus rares. Ces deux constatations m'ont poussé à formaliser l'exploitation statistique poussée des distribution en taille, adaptée aux applications pour la catalyse hétérogène. Les résultats présentés ci-dessous ont été obtenus dans le cadre de travaux internes que j'ai mené. Un programme de traitement des données a été développé afin d'extraire de façon automatique la dispersion, les statistiques descriptives et les histogrammes de répartition en taille à partir des données issues de la détection semi-automatique des objets. Ce travail, non publié à ce jour, est exposé ici intégralement.

2.1.2.1 Histogrammes et statistiques descriptives

Soit d_i les N valeurs de taille mesurées. On défini, pour tout $n \in \mathbb{N}$:

$$S_n = \sum_{i=1}^{N} (d_i)^n \tag{2.1.1}$$

$$(f_i)_n = \frac{(d_i)^n}{S_n} \tag{2.1.2}$$

La distribution en taille est obtenue en groupant les d_i par classes de pas constant p. Une taille d_i appartient à la classe j de largeur p et de taille $j \times p$ si :

$$\frac{(2j-1)\,p}{2} < d_i \leq \frac{(2j+1)\,p}{2} \tag{2.1.3}$$

La fréquence $(F_j)_n$ de chaque classe j est égale à la somme des fréquences des d_i appartenant à la classe j :

$$(F_j)_n = \sum_{i;d_i \in j} (f_i)_n \tag{2.1.4}$$

Ainsi l'histogramme de répartition des tailles a pour fréquence $(F_j)_0$ en nombre, $(F_j)_2$ en surface et $(F_j)_3$ en volume.
On défini :

$$D_n = \frac{S_{n+1}}{S_n} \tag{2.1.5}$$

La taille moyenne en nombre est égale à D_0 , la taille moyenne en surface à D_2 et la taille moyenne en volume à D_3. Un estimateur non biaisé des variances associées est égal à :

$$\left(\sigma^2\right)_n = \frac{N}{N-1}\left(\frac{S_{n+2}}{S_n} - \left(\frac{S_{n+1}}{S_n}\right)^2\right) \tag{2.1.6}$$

2.1.2.2 Ajustement par une loi normale

La loi de distribution normale modélise les objets créés par murissement d'Ostwald [70]. La loi de distribution normale de paramètres μ et σ s'écrit :

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) \tag{2.1.7}$$

La fonction génératrice des moments de loi normale $M(t) = \mathbb{E}(\exp(tx))$ est égale à :

$$M(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(tx - \frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) dx \tag{2.1.8}$$

En posant $x = \mu + \sigma y$ il vient :

$$M(t) = \frac{\exp(\mu t)}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\sigma t y - \frac{y^2}{2}\right) du = \frac{\exp(\mu t)}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{\sigma^2 t^2}{2} - \frac{1}{2}(y-\sigma t)^2\right) dy \tag{2.1.9}$$

En posant $z = \frac{y-\sigma t}{\sqrt{2}}$ on obtient :

$$M(t) = \frac{\exp\left(\mu t + \frac{\sigma^2 t^2}{2}\right)}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-z^2\right) dz \tag{2.1.10}$$

On reconnait l'intégrale de Gauss qui est égale à $\sqrt{\pi}$ et finalement :

$$M(t) = \exp\left(\mu t + \frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \tag{2.1.11}$$

On peut ainsi calculer les moments d'ordre n de la loi normale par (voir [72] p22) :

$$M_n = \left.\frac{\partial^n M(t)}{\partial t^n}\right|_{t=0} \tag{2.1.12}$$

Ainsi :

$$\begin{cases} \frac{\partial M(t)}{\partial t} = & \left(\mu + \sigma^2 t\right) M(t) \\ \frac{\partial^2 M(t)}{\partial t^2} = & \left(\mu^2 + \sigma^2 + 2\mu\sigma^2 t + \sigma^4 t^2\right) M(t) \\ \frac{\partial^3 M(t)}{\partial t^3} = & \left(\mu^3 + 3\mu\sigma^2 + \left(3\mu^2\sigma^2 + 3\sigma^4\right) t + 3\mu\sigma^4 t^2 + \sigma^6 t^3\right) M(t) \\ \frac{\partial^4 M(t)}{\partial t^4} = & \left(\mu^4 + 6\mu^2\sigma^2 + 3\sigma^4 + \left(12\mu\sigma^4 + 4\mu^3\sigma^2\right) t + o\left(t^2\right)\right) M(t) \\ \frac{\partial^5 M(t)}{\partial t^5} = & \left(\mu^5 + 10\mu^3\sigma^2 + 15\mu\sigma^4 + o(t)\right) M(t) \end{cases} \tag{2.1.13}$$

Et les cinq premiers moments sont égaux à :

$$\begin{cases} M_1 = & \mu \\ M_2 = & \mu^2 + \sigma^2 \\ M_3 = & \mu^3 + 3\mu\sigma^2 \\ M_4 = & \mu^4 + 6\mu^2\sigma^2 + 3\sigma^4 \\ M_5 = & \mu^5 + 10\mu^3\sigma^2 + 15\mu\sigma^4 \end{cases} \tag{2.1.14}$$

Les distributions en tailles pondérées en surface $P_S(x)$ et en volume $P_V(x)$ s'expriment simplement à partir de la distribution en nombre $P(x)$ et de ses moments :

$$P_S(x) = \frac{x^2 P(x)}{M_2} \tag{2.1.15}$$

$$P_V(x) = \frac{x^3 P(x)}{M_3} \tag{2.1.16}$$

L'ajustement des paramètres μ et σ est effectué sur les estimateurs de maximum de vraisemblance $\hat{\mu}$ et $\hat{\sigma}$:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} d_i \tag{2.1.17}$$

$$\hat{\sigma^2} = \frac{1}{N-1} \left(\sum_{i=1}^{N} (d_i)^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^{N} d_i \right)^2 \right) \tag{2.1.18}$$

Le tri des valeurs aberrantes est fait à l'aide du test de Rosner [73] en supposant que le nombre de valeurs aberrantes N_a est limitée à 5% de l'effectif (10 mesures aberrantes pour 200 objets) :

1. On pose $j = 1$;
2. On calcule la moyenneμ et l'écart type σ ;
3. On calcule $R_j = \frac{\max_i |d_i - \mu|}{\sigma}$;
4. On retire la valeur qui maximise $|d_i - \mu|$ et si $j < N_a$, $j = j + 1$ et on itère au point 2 ;
5. On cherche le plus grand $j \in \{1 \dots N_a\}$, tel que $R_j > \lambda_j$ avec :

$$\lambda_j = \frac{(n-j)\, t_{p,n-j-1}}{\sqrt{\left(n - j - 1 + t^2_{p,n-j-1}\right)(n-j+1)}} \tag{2.1.19}$$

avec $t_{p,n}$ le 100$p$ième percentile de la loi de Student à n degrés de libertés et :

$$p = 1 - \frac{\alpha}{2(n-j+1)} \tag{2.1.20}$$

α étant le seuil de confiance choisi pour l'exclusion des valeurs aberrantes.

Le test de la normalité d'une distribution est effectué par test du χ^2 de la façon suivante :

1. La moyenne μ et l'écart type σ des N mesures d_i sont calculés ;
2. On établi des classes de valeurs contenant au moins 5 mesures de la façon suivante :
   a) On pose $d_1 = \mu - 6\sigma$, $\Phi_1 = \Phi(d_1)$, $d_4 = \mu - 6\sigma$, $\Phi_4 = \Phi(d_4)$,$\Phi(x)$ étant la fonction de répartition de la loi normale de moyenne μ et écart type σ ;
   b) On pose $\delta d = \sigma/8$, $d = d_1$, $\Phi_2 = \Phi_1$, $x_1 = d$ et $j = 2$;
   c) On pose $d = d + \delta d$
   d) si $N(\Phi_4 - \Phi(d)) < 5$ alors $x_j = d_4$, toutes les classes sont trouvées, aller au point (f) ;
   e) sinon :
      i. si $N(\Phi(d) - \Phi_2) < 5$ alors aller au point (c) ;
      ii. sinon $x_j = d$, $\Phi_2 = \Phi(d)$, $j = j + 1$ et aller au point (c) ;
   f) le nombre de classes m est égal à j.
3. Les N mesures d_i sont classées et on obtient un histogramme de pas non constant de population n_j, $j \in \{1 \dots m\}$ avec n_j le nombre de valeurs comprises entre x_j et x_{j+1}(on notera au passage que $n_m = 0$) ;
4. On calcule χ^2 défini par :
$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{m-1} \frac{(n_j - N_j)^2}{N_j} \tag{2.1.21}$$
   avec $N_j = N(\Phi(x_{j+1}) - \Phi(x_j))$
   Pour $m \to \infty$ et $N \to \infty$, χ^2 tend asymptotiquement vers une loi du χ^2 à $m - 4$ degrés de liberté ($m - 1$ classes non nulles et trois contraintes : normalisation à N et calculs de μ et σ).
5. On calcule la probabilité $p = 1 - P\left(\frac{m-4}{2}, \frac{\chi^2}{2}\right)$, avec $P(a,x) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^x e^{-t} t^{a-1} dt$ la fonction gamma incomplète [5]. Si p est inférieur à un seuil de confiance fixé (par exemple 5%), l'hypothèse de distribution normale des mesures d_i est rejetée.

2.1.2.3 Ajustement par une loi log-normale

La loi de distribution log-normale modélise les histogrammes de taille en nombre de nanoparticules et de feuillets formés par coalescence [70]. La loi de distribution log-normale de paramètres μ et σ s'écrit :

$$P(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right)^2\right) \tag{2.1.22}$$

Ses moments M_n d'ordre n sont égaux à :

$$M_n = \int_0^\infty x^n P(x)\, dx = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x^{n-1} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \mu}{\sigma}\right)^2\right) dx \tag{2.1.23}$$

En faisant le changement de variable $y = \ln x$ on obtient :

$$M_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{y^2}{\sigma^2} + \left(n + \frac{\mu}{\sigma^2}\right) y - \frac{\mu^2}{2\sigma^2}\right) dy \tag{2.1.24}$$

En posant $z = \frac{1}{\sigma\sqrt{2}}\left(y - \mu - n\sigma^2\right)$ il vient :

$$M_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(\mu n + \frac{n^2\sigma^2}{2}\right) \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-z^2\right) dz \tag{2.1.25}$$

On reconnait l'intégrale de Gauss qui est égale à $\sqrt{\pi}$ et finalement :

$$M_n = \exp\left(\mu n + \frac{n^2\sigma^2}{2}\right) \tag{2.1.26}$$

Les tailles moyennes D_n et variances $\left(\sigma^2\right)_n$ sont égales à :

$$D_n = \frac{M_{n+1}}{M_n} = \exp\left(\mu + \frac{(2n+1)\,\sigma^2}{2}\right) \tag{2.1.27}$$

$$\left(\sigma^2\right)_n = \frac{N}{N-1}\left(\frac{M_{n+2}}{M_n} - \left(\frac{M_{n+1}}{M_n}\right)^2\right) = \frac{N}{N-1}\left[\exp\left(2\mu + (2n+1)\,\sigma^2\right)\left(\exp\left(\sigma^2\right) - 1\right)\right] \tag{2.1.28}$$

L'ajustement des paramètres μ et σ est effectué sur les estimateurs de maximum de vraisemblance $\hat{\mu}$ et $\hat{\sigma}$:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} \ln d_i \tag{2.1.29}$$

$$\hat{\sigma^2} = \frac{1}{N-1}\left(\sum_{i=1}^{N} (\ln d_i)^2 - \frac{1}{N}\left(\sum_{i=1}^{N} \ln d_i\right)^2\right) \tag{2.1.30}$$

Un tri des valeurs aberrantes peut être effectué à l'aide du test propose par Li *et al.* [74]. Soit α le seuil de confiance choisi, on prend traditionnellement $\alpha = 5\%$. Le test de déroule de la façon suivante :

1. les N données d_i sont triées par ordre croissant : $d_{(i)}$;
2. on calcule les deux grandeurs $L_{(1)}$ et $L_{(N)}$ définies par :

$$L_{(1)} = \frac{\frac{1}{2}\left(\ln d_{(n_1)} + \ln d_{(n_2)}\right) - \ln d_{(1)}}{\ln d_{(n_1)} - \ln d_{(n_2)}} \tag{2.1.31}$$

$$L_{(N)} = \frac{\ln d_{(N)} - \frac{1}{2}\left(\ln d_{(n_1)} + \ln d_{(n_2)}\right)}{\ln d_{(n_1)} - \ln d_{(n_2)}} \tag{2.1.32}$$

   avec $n_1 = \left[\frac{N}{4}\right] + 1$ et $n_2 = N - n_1 + 1$ où $[\,]$ désigne la partie entière.
3. on calcule x tel que :

$$x = \frac{\phi^{-1}\left((1-\alpha)^{\frac{1}{N}}\right)}{1,34898} \tag{2.1.33}$$

   où ϕ^{-1} est la fonction probit (inverse de la fonction de distribution Gaussienne).
4. si $L_{(1)} > x$ alors la donnée $d_{(1)}$ est aberrante et il faut l'écarter ; si $L_{(N)} > x$ alors la donnée $d_{(N)}$ est aberrante et il faut l'écarter ;
5. si une donnée a été écartée on itère au point 2, sinon il n'y a pas de valeur aberrante.

Le test de log-normalité par *bootstrap* paramétrique proposé par Meintanis [75] est utilisé. Un grand nombre n_B d'échantillons distribués suivant une loi log-normale de même paramètres que les estimateurs de maximum de vraisemblance sont générés pour déterminer le seuil critique d'acceptabilité de l'ajustement.

Soit $\mathbf{Y} = \left\{Y_i = \frac{d_i}{\exp(\hat{\mu})}\right\}$ pour $i \in \{1, \ldots, N\}$, avec $\hat{\mu}$ l'estimateur de maximum de vraisemblance défini par l'équation 2.1.29 , Meintanis propose de calculer le test statistique T :

$$T(\mathbf{Y},\sigma)=\frac{1}{N}\left(\sum_{j,k=1}^{N}\ln Y_j\ln Y_k I^{(0)}(Y_jY_k)+\sigma^4\sum_{j,k=1}^{N}I^{(2)}(Y_jY_k)-2\sigma^2\sum_{j,k=1}^{N}\ln Y_j I^{(1)}(Y_jY_k)\right) \tag{2.1.34}$$

Avec :

$$\begin{cases} I^{(0)}(x)= & \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{2}}\exp\left(u^2\right)\left[1+\operatorname{sign}(\ln x)\operatorname{Erf}(u)\right] \\ I^{(1)}(x)= & \frac{1}{8\sqrt{2}}\left[2\sqrt{2}+\sqrt{\pi}\left(1+\operatorname{sign}(\ln x)\operatorname{Erf}(u)\right)\exp\left(u^2\right)\ln x\right] \\ I^{(2)}(x)= & \frac{1}{32\sqrt{2}}\left[2\sqrt{2}\ln x+\sqrt{\pi}\left(4+\ln^2 x\right)\left(1+\operatorname{sign}(\ln x)\operatorname{Erf}(u)\right)\exp\left(u^2\right)\right] \end{cases} \tag{2.1.35}$$

où $u=\frac{|\ln x|}{2\sqrt{2}}$ et $\operatorname{Erf}(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x\exp\left(-t^2\right)dt$.
Le test se déroule de la façon suivante :

1. On calcule $\hat{\mu}$ et $\hat{\sigma}$ par les équations 2.1.29 et 2.1.30 ;
2. On calcule $\mathbf{Y}=\left\{\frac{d_i}{\exp(\hat{\mu})},i\in\{1,\ldots,N\}\right\}$ pour $i\in\{1,\ldots,N\}$;
3. On calcule $T(\mathbf{Y},\hat{\sigma})$ à l'aide de l'équation 2.1.34 ;
4. Pour tout $j\in\{1,\ldots,n_B\}$
   a) On génère un échantillon $d_i^{*(j)}$ pour $i\in\{1,\ldots,N\}$ distribué suivant une loi log-normale de paramètres $\hat{\mu}$ et $\hat{\sigma}$;
   b) On calcule $\hat{\mu}^{*(j)}$ et $\hat{\sigma}^{*(j)}$ par les équations 2.1.29 et 2.1.30 ;
   c) On calcule $\mathbf{Y}^{*(j)}=\left\{\frac{d_i^{*(j)}}{\exp\left(\hat{\mu}^{*(j)}\right)},i\in\{1,\ldots,N\}\right\}$;
   d) On calcule $T^{*(j)}=T\left(\mathbf{Y}^{*(j)},\hat{\sigma}^{*(j)}\right)$ à l'aide de l'équation 2.1.34 ;
5. On trie les valeurs de $\mathbf{T}^*=\left\{T^{*(j)},j\in\{1,\ldots,n_B\}\right\}$ en ordre croissant pour obtenir $\overrightarrow{\mathbf{T}^*}=\left\{\overrightarrow{T^{*(j)}},j\in\{1,\ldots,n_B\}\right\}$;
6. On calcule le seuil d'acceptation $p_\alpha=\overrightarrow{T^{*(n_B-\alpha n_B)}}$;
7. Si $T(\mathbf{Y},\hat{\sigma})>p_\alpha$, les d_i ne sont pas distribués suivant une loi log-normale au seuil de confiance α.

Le test est utilisé au seuil de confiance $\alpha=0,05$. Le nombre de *bootstrap* choisi, $n_B=500$, est limité par le temps de calcul de $\mathbf{T}^*$, linéaire en n_B et quadratique en N. La génération d'échantillons suivant une loi log-normale est effectuée à partir d'échantillons distribués suivant une loi normale car si x est distribué suivant une loi log-normale alors $y=\ln x$ est distribué suivant une loi normale. On utilise alors l'algorithme de Box-Muller [76] pour générer une loi normale réduite :

1. on tire deux nombres aléatoires r_1 et r_2 uniformément répartis sur $0;1$;
2. on pose $y=\sqrt{-2\ln r_1}\cos(2\pi r_2)$;
3. on calcule $x=\exp(\mu+\sigma y)$, x est alors distribué suivant une loi log-normale de paramètres μ et σ.

2.1.2.4 Calcul de la dispersion

L'obtention de la dispersion (fraction des atomes en surface) à partir de données de microscopie est possible moyennant des conditions assez strictes :

– la microscopie image tout les objets : il n'y a pas d'objets trop petits pour être visibles ou trop gros pour ne pas avoir été observés ;

– les objets sont isotropes et leur surface est lisse et nue ;
– la forme des objets est régulière et constante ;
– on néglige les points de contact avec le support.

Les limites de cette approche sont connues de longue date que ce soit sur les biais de visibilités des particules en épitaxie sur des supports plats [77] ou sur les formes peu régulières des particules [78]. Elle permet néanmoins d'avoir un ordre de grandeur sur la fraction d'atome en surface et de trancher entre des mécanismes de désactivation par frittage ou empoisonnement.

Le modèle de forme le plus simple est la sphère. Pour un objet sphérique, le nombre n_V d'atomes dans une sphère de diamètre d est égal à :

$$n_V = \frac{\mathcal{N}_A \rho}{\mathcal{M}} \frac{\pi d^3}{6} \tag{2.1.36}$$

Avec $\mathcal{N}_A$ nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique de l'objet et $\mathcal{M}$ sa masse molaire. Le nombre n_S d'atomes en surface est égal à :

$$n_S = \frac{\pi d^2}{S_a} \tag{2.1.37}$$

Avec S_a la surface occupée par un atome que l'on suppose constante). La dispersion $\mathcal{D}$ est alors égale à :

$$\mathcal{D} = \frac{6\mathcal{M}}{\mathcal{N}_A \rho S_a d} \tag{2.1.38}$$

Pour une assemblée de N particules de diamètre d_i la dispersion $\mathcal{D}$ est égale à :

$$\mathcal{D} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\pi \left(d_i\right)^2}{S_a} / \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathcal{N}_A \rho}{\mathcal{M}} \frac{\pi \left(d_i\right)^3}{6} = \frac{6\mathcal{M}}{\mathcal{N}_A \rho S_a D_2} \tag{2.1.39}$$

Ainsi il existe une relation simple entre la dispersion $\mathcal{D}$ et la taille moyenne pondérée en surface D_2.

Le modèle sphérique est simpliste et ne résiste pas aux observations (voir §2.1.1.1 ou [78]). La forme des nanoparticules sont plutôt des polyèdres de Wulf qui minimisent les tensions de surface. Van Hardeveld et Hartog ont proposé différents modèles et dénombré le nombre de sites de surface [79]. Nous utiliserons leurs résultats sur le cuboctaèdre tronqué pour les métaux en empilement cubique faces centrées dont une représentation est donnée Figure 2.8. Pour un tel objet, le nombre d'atomes en volume n_V et le nombre d'atomes en surface n_S sont reliés simplement au nombre m d'atomes sur l'arête par :

$$\begin{cases} n_V = & 16m^3 - 33m^2 + 24m - 6 \\ n_S = & 30m^2 - 60m + 32 \end{cases} \tag{2.1.40}$$

Le diamètre apparent d (diamètre de la sphère ayant le même ratio surface/volume), le nombre d'atomes n_V et la taille d'un atome a sont reliés par [79] :

$$n_V = \frac{d^3}{\left(1,105a\right)^3} \tag{2.1.41}$$

Le calcul de la dispersion pour une particule de taille d se déroule alors comme suit :

1. on calcule le volume de la particule à l'aide de l'équation 2.1.41 ;
2. on cherche ensuite numériquement les racines de l'équation 2.1.42 :

$$f\left(m\right) = 16m^3 - 33m^2 + 24m - 6 - \frac{d^3}{\left(1,105a\right)^3} = 0 \tag{2.1.42}$$

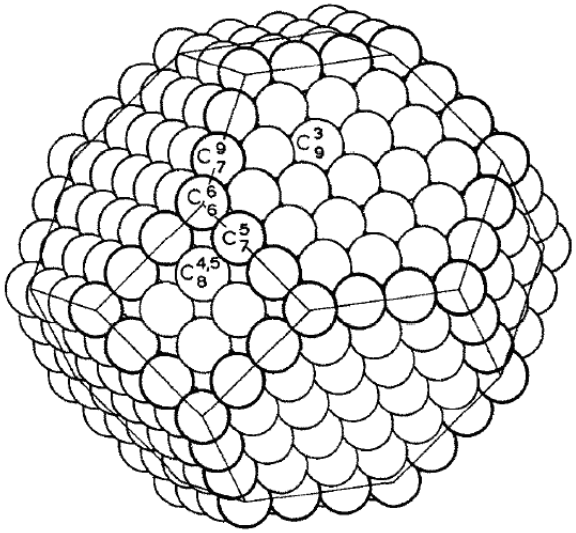


FIGURE 2.8: Cuboctaèdre tronqué avec $m = 4$ atomes par arête, Figure tirée de [79].

Cette approche néglige le caractère discontinu de m mais se justifie par les incertitudes de mesure de d par microscopie (difficilement meilleure qu'un atome en pratique). Nous pouvons remarquer que les cas $m < 1$ (moins d'un atome) ne sont pas physiques et en deçà de la limite de visibilité des particules (de l'ordre de 0,5 nm sur alumine). On remarque que $f'(m) = 48m^2 - 66m + 24$ n'a pas de racine réelle, donc est de signe constant et positif. f est donc croissante. Or $f(0) < 0$ et $f(m)$ tend vers l'infini quand m tend vers l'infini. f a donc une racine unique positive m_d. Un minorant plus précis de m_d peut être trouvé. On remarque que $-33m^2 + 24m - 6 < 0$ pour tout m d'où pour tout m :

$$f(m) < 16m^3 - \frac{d^3}{(1,105a)^3} \tag{2.1.43}$$

Ce qui implique :

$$m_d > \frac{d}{1,105a\sqrt[3]{16}} \tag{2.1.44}$$

D'autre part, une inspection de la figure 2.8 montre que pour un cuboctaèdre d'au moins un atome, la longueur d'une arrête est inférieure à la taille de l'objet ce qui implique :

$$m_d \leq \max\left(1, \frac{d}{a}\right) \tag{2.1.45}$$

La racine positive m_d de f étant encadrée, elle est recherchée numériquement par une méthode de Newton-Raphson robuste (voir [80] p355).

3. la dispersion $\mathcal{D}$ pour cette particule est égale à :

$$\mathcal{D} = \frac{n_s(m_d)}{n_V(m_d)} \tag{2.1.46}$$

Pour une assemblée de N particules de taille d_i, on calcule numériquement pour chaque particule m_{d_i} par la méthode précédente puis le nombre d'atomes en surface et en volume de la particule à l'aide de l'équation 2.1.40. La dispersion $\mathcal{D}$ est égale à :

$$\mathcal{D} = \sum_{i=1}^{N} n_S(m_{d_i}) \,/\, \sum_{i=1}^{N} n_V(m_{d_i}) \tag{2.1.47}$$

2.1.2.5 Calcul de la dispersion à partir des lois ajustées

Soit $P(d)$ la loi de distribution en taille. Le calcul de la dispersion pour le modèle sphérique est assez simple puisque la dispersion est inversement proportionnelle à la taille moyenne en surface D_2 (voir équation 2.1.39).

Pour la loi normale, en utilisant l'équation 2.1.14 :

$$\mathcal{D} = \frac{6\mathcal{M}\left(\mu^2 + \sigma^2\right)}{\mathcal{N}_a \rho S_a \left(\mu^3 + 3\mu\sigma^2\right)} \tag{2.1.48}$$

Pour la loi log-normale, en utilisant l'équation 2.1.27, la dispersion $\mathcal{D}$ est égale à :

$$\mathcal{D} = \frac{6\mathcal{M}}{\mathcal{N}_a \rho S_a \exp\left(\mu + \frac{5}{2}\sigma^2\right)} \tag{2.1.49}$$

Pour le modèle cuboctaèdrique, la dispersion est calculée numériquement à partir de :

$$\mathcal{D} = \frac{\int_0^\infty n_S\left(m_d(x)\right) P(x)\, dx}{\int_0^\infty n_V\left(m_d(x)\right) P(x)\, dx} \tag{2.1.50}$$

On remarquera que $n_S\left(m_d(x)\right) P(x)$ et $n_V\left(m_d(x)\right) P(x)$ tendent vers 0 lorsque x tend vers 0 au moins quadratiquement. De même elles tendent vers 0 plus vite que $x^3 \exp\left(-x^2\right)$ lorsque x tend vers l'infini. Nous n'expliciterons que le calcul du numérateur de l'équation 2.1.50 pour la loi log-normale, le dénominateur et la loi normale se calculant par une méthode similaire. Pour la loi log-normale, le numérateur de l'équation 2.1.50 est évalué numériquement entre a et b tels que :

$$\begin{cases} a < \exp(\mu - 8\sigma) & \text{et } n_S\left(m_d(a)\right) P(a) < \varepsilon \\ b > \exp(\mu + 8\sigma) & \text{et } n_S\left(m_d(b)\right) P(b) < \varepsilon \end{cases} \tag{2.1.51}$$

Avec $\varepsilon = 10^{-13}$ la précision machine. L'intégration est effectuée à l'aide de la méthode de Gauss-Legendre à 20 points (voir [80] p145) avec contrôle de l'erreur.

2.1.2.6 Exemple d'application

La figure 2.9 montre un exemple d'application du logiciel de détection semi-automatique des contours et du traitement des données tiré de la thèse de Anne Gandubert [81]. Il s'agit de l'étude de la sulfuration d'un catalyseur au molybdène promu au cobalt, formant après sulfuration des feuillets semblables à ceux de la figure 2.6. Les barres d'erreur reportées sur la figure 2.9 représentent la reproductibilité de la mesure (deux jeux de clichés différents pris et traités par deux opérateurs différents). La phase active, invisible pour des températures de sulfuration inférieures à 300°C, se structure jusqu'à posséder une taille stable au delà de 500°C.

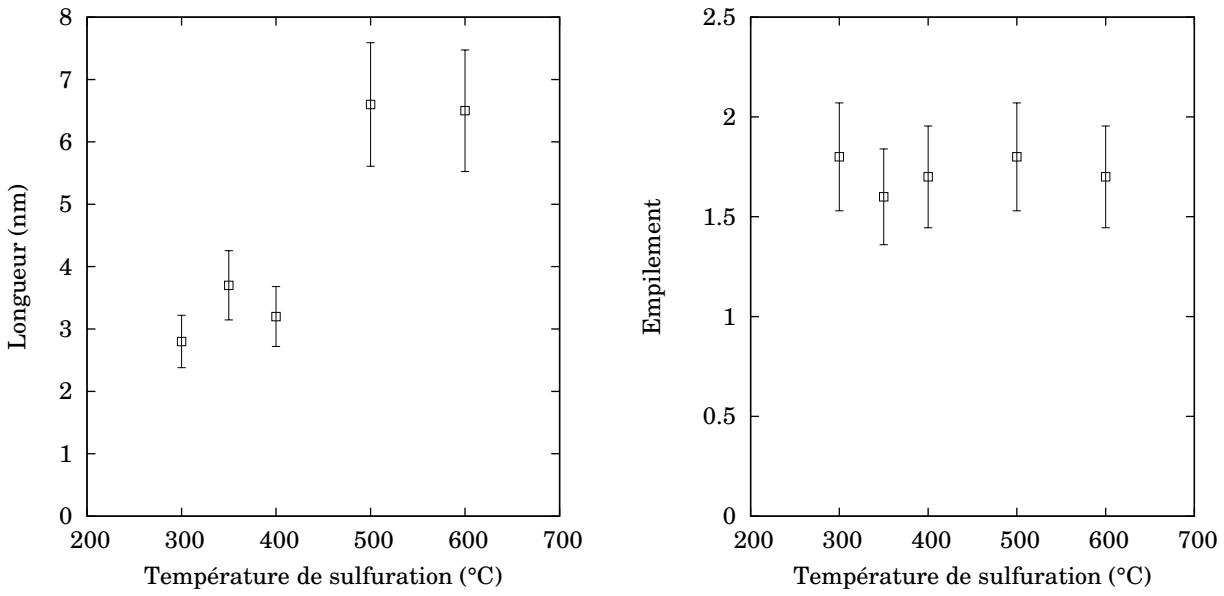


FIGURE 2.9: Influence de la température de sulfuration d'un catalyseur CoMoS sur alumine sur la morphologie des feuillets (longueur et empilement) [81].

2.1.3 Caractérisation de la répartition de la phase active

Il est connu depuis longtemps que les catalyseurs au palladium d'hydrogénation sélective des composés insaturés sont bien plus efficaces et sélectifs lorsque le palladium est déposé en croûte. Il est frappant de constater que si nombre d'auteurs a effectivement observé le lien entre taille de croûte et propriétés catalytiques, aucun à ma connaissance n'a proposé de méthodologie détaillée pour une mesure quantitative de cette épaisseur de croûte. J'ai donc initié des travaux de recherche afin de définir deux méthodologies pour mesurer l'épaisseur de cette croûte. La combinaison de la mesure d'épaisseur de croûte par microsonde avec d'autres caractérisations nous a permis de quantifier la densité de particules de palladium dans la croûte. Cette approche a permis de protéger par un brevet d'invention, de nouveaux catalyseurs particulièrement actifs.

2.1.3.1 Mesure d'épaisseur de croûte de palladium par microsonde de Castaing

Ce travail a été mené dans le cadre d'une collaboration interne et a donné lieu à une brève communication à un congrès **[C4]**. La microsonde de CASTAING permet de mesurer le profil de répartition du palladium le long du diamètre d'un grain sphérique de rayon R de catalyseur. Ce profil est noté $c(x)$ pour $x \in [0, 2R]$. Un exemple d'un profil moyen est donné figure 2.10.

A partir de ce profil, deux stratégies ont été mises en œuvre pour mesurer une épaisseur de croûte par microsonde :

- en traçant la quantité de palladium en fonction de la distance au bord du grain ;
- en modélisant empiriquement le profil par une loi exponentielle décroissante.

La quantité de palladium $Q(x)$ en fonction de la distance au bord du grain peut se calculer à partir du profil de répartition pour $x \in [0, R]$. En prenant des grains de forme sphérique, on a (voir figure 2.11 (a)) :

$$Q(x) = 2\pi \left[\int_0^x c(R-y)(R-y)^2 \, dy + \int_{2R-x}^{2R} c(y-R)(y-R)^2 \, dy \right] \tag{2.1.52}$$

Le profil mesuré n'étant pas forcément symétrique, le calcul de $Q(x)$ correspond à la somme de la contribution de la demi-couronne de gauche (premier terme, début du profil) et de al demi-couronne de droite (deuxième terme, fin du profil). On défini l'épaisseur de croûte t_X , l'épaisseur

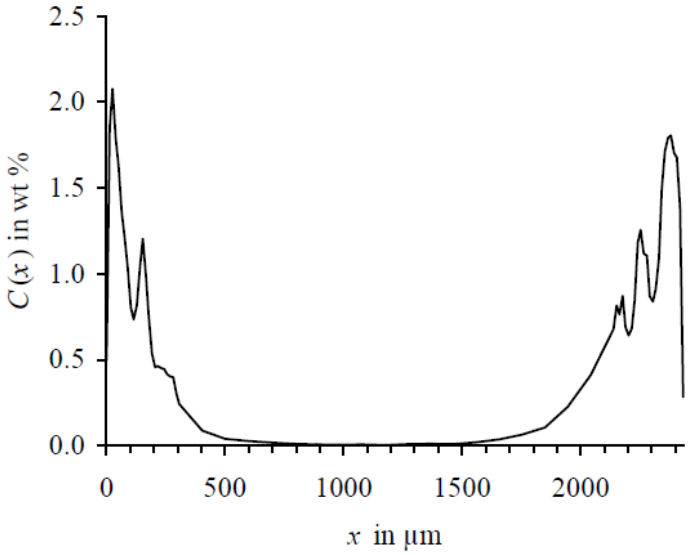
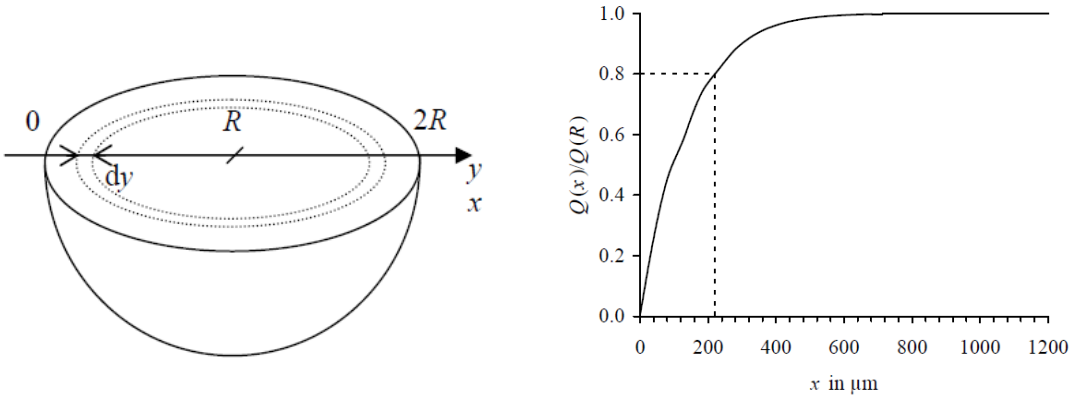


FIGURE 2.10: Profil moyen du palladium le long du diamètre des grains. Figure issue de **[C4]**.

de la couronne contenant la fraction X de palladium. On l'obtient en cherchant la valeur t_X pour laquelle :

$$\frac{Q(t_X)}{Q(R)} = X \tag{2.1.53}$$



(a) (b)

FIGURE 2.11: (a) Calcul de $Q(x)$ en géométrie sphérique (b) Exemple de courbe $Q(x)/Q(R)$ permettant de mesurer l'épaisseur de croûte. Les lignes pointillés permettent d'obtenir graphiquement $t_{80\%}$. Figure issue de **[C4]**.

La figure 2.11 (b) montre un exemple de courbe $Q(x)/Q(R)$. L'épaisseur $t_{80\%}$ est l'abscisse correspondant à l'ordonnée 80%. On calcule numériquement cette courbe à partir du profil $c(x)$ par la méthode des trapèzes et t_X par interpolation linéaire de la courbe.

Nous avons par ailleurs ajusté par moindre carrés $c(x)$ pour $x \in [0, R]$ sur une forme exponentielle décroissante de la forme :

$$\tilde{c}(x) = a_1 \exp(-a_2 x) + a_3 \tag{2.1.54}$$

L'épaisseur de croûte t_{fit} est définie comme l'abscisse du point d'intersection de la tangente de $\tilde{c}\,(x)$ en $x = 0$ avec l'axe des abscisses. On a :

$$t_{fit} = \frac{a_1 + a_3}{a_1 a_2} \tag{2.1.55}$$

La figure 2.12 montre un exemple d'ajustement d'un profil.

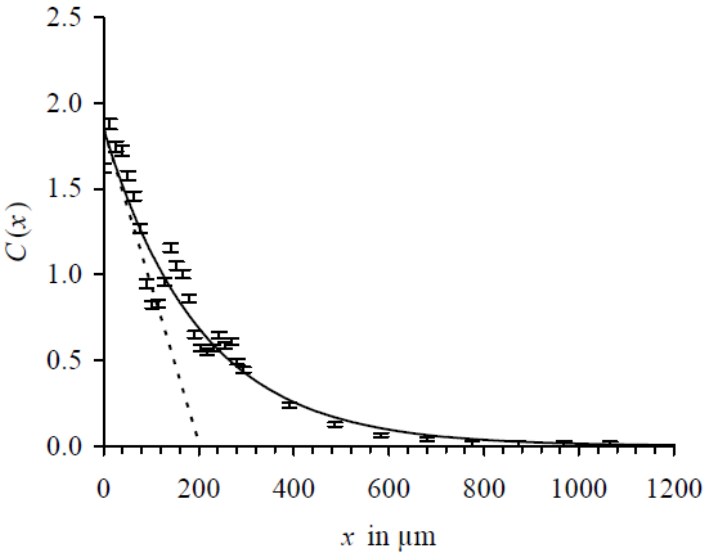
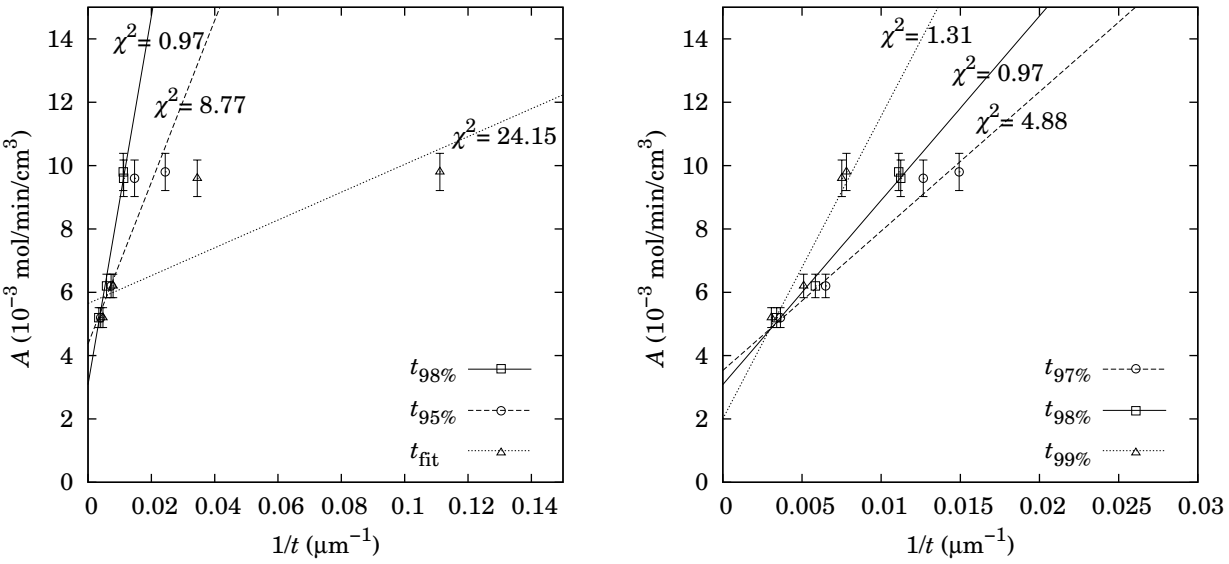


FIGURE 2.12: Exemple d'ajustement du profil de palladium sur une fonction exponentielle décroissante. La ligne pointillée permet d'obtenir graphiquement t_{fit}.



(a) (b)

FIGURE 2.13: Activité A en fonction de l'inverse de l'épaisseur de croûte t. Les qualité d'ajustement sur une droite χ^2 sont indiqués. (a) comparaison entre la méthode de calcul par intégration ($t_{98\%}$,$t_{95\%}$) et par ajustement (t_{fit}) (b) Optimum du seuil pour le calcul par intégration. Figure adaptée de **[C4]**.

Les activités en hydrogénation sélective d'un mélange styrène-isoprène dilué dans de l'heptane sur quatre catalyseurs d'épaisseur de croûte variable ont été mesurées. On s'attend à une corrélation entre l'activité en hydrogénation A et l'épaisseur de la croûte t :

$$A = \frac{\beta}{t} + \delta \tag{2.1.56}$$

avec β et δ deux constantes. La figure 2.13 montre les régressions linéaires de l'activité en fonction de l'inverse de l'épaisseur de croûte pour différents modes de calcul. La figure 2.13 (a) montre que la méthode par intégration corrèle beaucoup mieux que la méthode par ajustement. Le profil de dépôt du palladium n'a en effet pas de raison de suivre une loi empirique exponentielle décroissante. Pour la méthode par intégration, l'optimum du seuil est trouvé à 98% du palladium total et est issu d'un compromis entre la prise en compte de tout les sites actifs et l'existence d'une limite de détection finie.

2.1.3.2 Mesure d'épaisseur de croûte de palladium par microscopie optique

Les croutes de palladium apparaissant en brun sur un support d'alumine blanc, la microscopie optique est particulièrement bien adaptée pour imager ces croûtes. L'utilisation d'outils d'analyse d'images permettant d'automatiser le traitement des données donne à cette méthode une bonne robustesse et une mise en œuvre rapide. L'avantage par rapport à la microsonde est donc un temps de mise en œuvre bien plus court et une représentativité bien meilleure sur les lots de catalyseurs plutôt hétérogènes. Dans le cadre d'une collaboration interne, j'ai donc initié puis participé au développement d'un logiciel dédié (PACIA,) pour obtenir cette taille de croûte de façon robuste et rapide. Ce travail a été publié sous la forme d'un article **[A10]**.

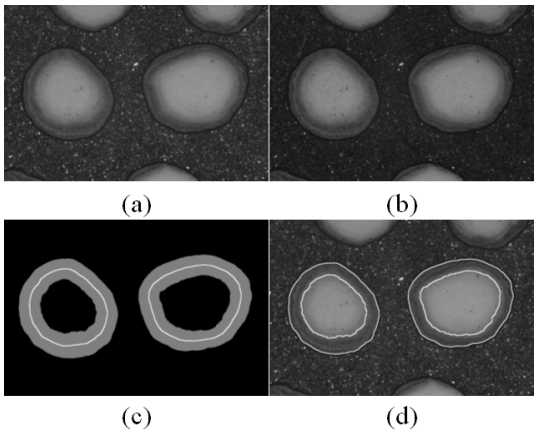
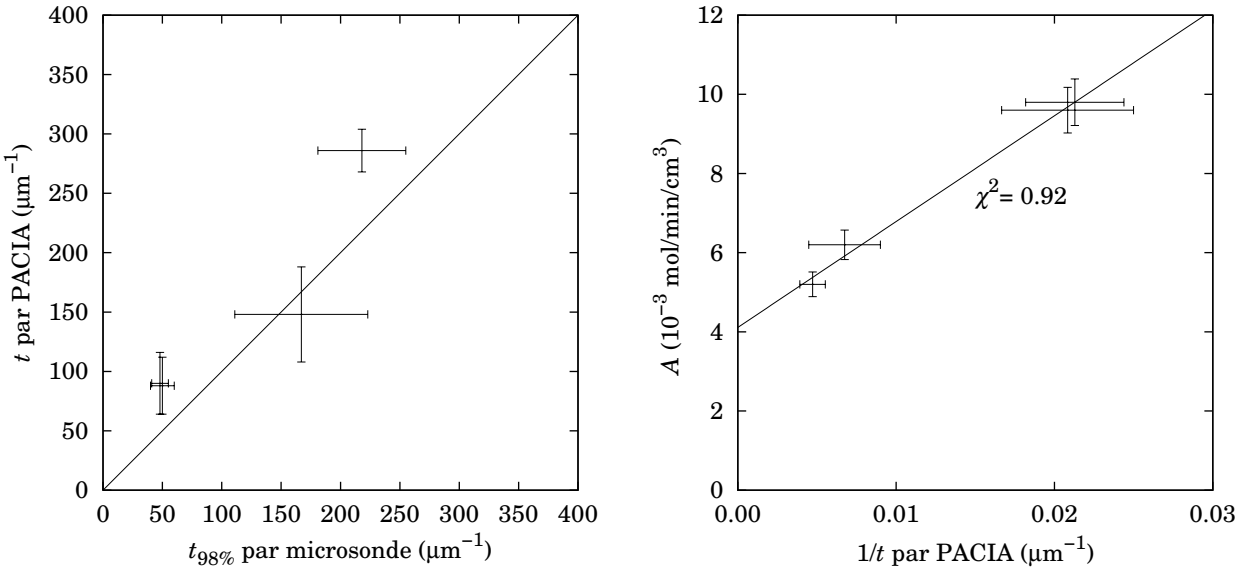


FIGURE 2.14: Processus pour la détermination de l'épaisseur de croûte par microscopie optique. (a) image originelle (b) image débruitée, (c) segmentation de la croûte en gris et ligne médiane morphologique en blanc (d) superposition de l'image originelle avec les bords de la croûte segmentés en blanc. Figure issue de **[A10].**

La figure 2.14 montre le principe de la mesure de l'épaisseur de croûte . La mesure se fait en cinq étapes :

1. L'image de microscopie optique est d'abord débruitée à l'aide d'un filtre bilatéral préservant les transitions franches de contraste dans l'image.
2. Le bord externe du grain est trouvé par ouverture par critères respectant une taille minimale λ_1 et maximale λ_2 prédéfinies. Les trous dans les composantes connexes sont supprimés et une ouverture morphologique par un disque de diamètre $\lambda_1/2$ est appliquée pour lisser la surface externe du grain.

3. Le bord interne de la croûte est trouvé par seuillage de l'histogramme du grain par maximisation de la variance inter-classe. Une fermeture puis une ouverture par reconstruction par un disque de diamètre $\lambda_1/15$ permet de boucher les trous et reconnecter les composantes non connexes. Un dernier lissage est effectué par une ouverture puis une fermeture morphologique par un disque de diamètre $\lambda_1/25$.
4. La ligne médiane morphologique est calculée par ligne de partage des eaux à partir de marqueurs provenant du bord externe et du bord interne de la croute.
5. Les épaisseurs locales sont mesurées sur la ligne de partage des eaux par propagation de la fonction distance.



(a) (b)

FIGURE 2.15: (a) Épaisseur de croûte de palladium par microscopie optique couplée à l'analyse d'image (PACIA) en fonction de l'épaisseur de croûte mesurée par microsonde ($t_{98\%}$). La ligne continue est la droite de parité. (b) Corrélation entre l'activité A mesurée en hydrogénation d'un mélange styrène-isoprène et l'inverse de l'épaisseur de croûte t mesurée par analyse d'image (PACIA) . La qualité de l'ajustement linéaire est donnée par χ^2. Figure adaptée de **[A10]**.

La figure 2.15 (a) montre la corrélation entre la mesure d'épaisseur de croûte par microsonde ($t_{98\%}$) et par analyse d'image. L'épaisseur par microscopie optique est systématiquement inférieure à celle obtenue par microsonde sauf pour l'échantillon ayant une épaisseur moyenne, particulièrement hétérogène. La corrélation entre l'activité en hydrogénation d'un mélange styrène-isoprène et l'inverse de l'épaisseur de croûte est montrée sur la figure 2.15 (b). Cette bonne corrélation permet d'utiliser la microscopie optique couplée à l'analyse d'image pour sélectionner les catalyseurs les plus prometteurs avant tests. La mise en œuvre de la technique étant assez rapide et la mesure de l'épaisseur étant faite sur toute la coupe du grain, elle permet d'étudier l'hétérogénéité des lots de façon très aisée. En conséquence, cette méthode est aujourd'hui abondamment utilisée au laboratoire de microscopies d'IFPEN pour le développement de nouveaux catalyseurs d'hydrogénations sélectives.

2.1.3.3 Densité de particules

Les travaux de BENKHALED ont montré un effet de la densité en particules de palladium sur le support sur son activité [82]. Cette densité est assez difficile à évaluer. On pourrait penser à utiliser

la microscopie électronique en transmission sur des coupes d'épaisseur constantes et connues (ou mesurées) et décompter les particules sur un champ de taille connue. Toutefois cette méthodologie impliquerait deux conditions contradictoires. D'une part il faudrait que la coupe soit suffisamment fine pour être transparente aux électrons et permette d'imager les particules. D'autre part, il faudrait que l'épaisseur de la coupe soit suffisamment importante par rapport aux dimensions caractéristiques des objets élémentaires composant le support, de façon à avoir, sur chaque champ, une surface spécifique constante. Ce compromis n'est pas toujours aisé à trouver.

Aussi, nous avons adopté une autre stratégie en combinant les mesures de taille de particule en MET, de taille de croûte par microsonde et de surface spécifique par adsorption d'azote. Ce travail a donné lieu à un brevet **[D2]**. La densité moyenne de particules de palladium D_{Pd} (nombre/m^2) dans la croûte s'écrit :

$$D_{\mathrm{Pd}} = \frac{N_{\mathrm{Pd}}}{S_{\mathrm{C}} n_{\mathrm{Pd}}} \tag{2.1.57}$$

avec N_{Pd} le nombre d'atomes de palladium dans le grain, S_{C} la surface développée dans la croûte (en m^2) et n_{Pd} le nombre d'atomes de palladium par particule mesuré à partir de la dispersion par chimisorption de CO en utilisant le modèle cuboctaèdre (équations 2.1.40 et 2.1.46). Le nombre d'atomes de palladium dans le grain N_{Pd} s'écrit :

$$N_{\mathrm{Pd}} = \frac{c_{\mathrm{Pd}} \mathcal{N}_A \rho}{\mathcal{M}_{\mathrm{Pd}}} V_{\mathrm{T}} \tag{2.1.58}$$

où c_{Pd} est la concentration massique de palladium (g/g) dans le grain, mesurée par fluorescence X, $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro (mol), ρ la masse volumique du catalyseur (g/cm^3), $\mathcal{M}_{\mathrm{Pd}}$ la masse molaire (g/mol) du palladium et V_{T} le volume de la bille de catalyseur (en cm^3). La surface développée dans la croûte S_{c} est égale à :

$$S_{\mathrm{C}} = S_{\mathrm{BET}} \rho V_{\mathrm{C}} \tag{2.1.59}$$

avec S_{BET} la surface spécifique du support (en cm^2/g) mesurée par adsorption d'azote et V_{C} le volume de la croûte (en cm^3). Finalement, la densité de particules de palladium dans la croûte D_{Pd} s'écrit :

$$D_{\mathrm{Pd}} = \frac{c_{\mathrm{Pd}} \mathcal{N}_A}{S_{\mathrm{BET}} \mathcal{M}_{\mathrm{Pd}} n_{\mathrm{Pd}}} \frac{V_{\mathrm{T}}}{V_{\mathrm{C}}} \tag{2.1.60}$$

Pour une bille sphérique de rayon R, et une épaisseur de croûte $t_{80\%}$ mesurée par microsonde on a :

$$\begin{cases} V_{\mathrm{T}} = & \frac{4\pi}{3} R^3 \\ V_{\mathrm{C}} = & \frac{4\pi}{3} \left[R^3 - (R - t_{80\%})^3 \right] \end{cases} \tag{2.1.61}$$

Les activité mesurées en hydrogénation du 1,3 butadiène pour quatre catalyseurs sont reportées figure 2.16 en fonction de la densité moyenne de particules de palladium. Les catalyseurs se situant dans la plage revendiquée par le brevet (entre les tirets) possèdent bien des activités supérieures.

Cet exemple donne un exemple d'une combinaison de nombreuses techniques (fluorescence X, chimisorption, adsorption d'azote, microsonde de Castaing) pour accéder à un descripteur (densité de particules de palladium) difficile à obtenir directement. Il aurait été possible de l'obtenir en combinant le comptage de particules en microscopie électronique en transmission sur des coupes d'épaisseur contrôlée et la mesure de surface spécifique (S_{BET}). Cela n'a pas été possible, le palladium étant déposé en croûte (densité de particule non constante) et tous les supports ne permettant pas de réaliser des coupes de bonne qualité.

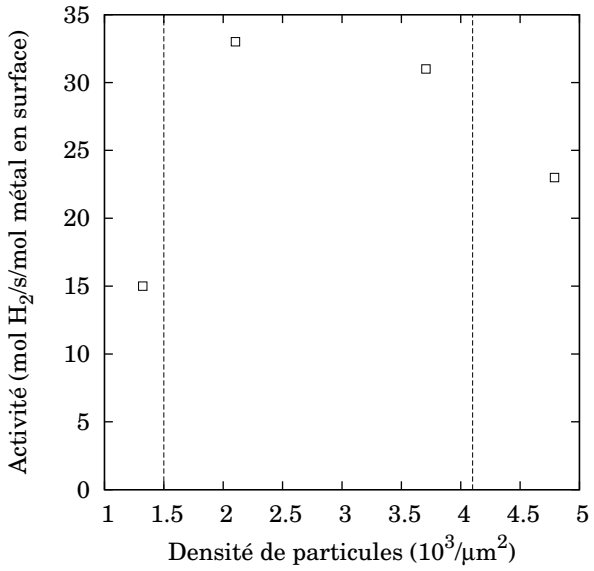


FIGURE 2.16: Activité en hydrogénation du 1,3 butadiène en fonction de la densité de particules de palladium. Les lignes pointillées indiquent la plage de densité optimale revendiquée par le brevet.

2.2 Diffusion lente : outils de caractérisation du support

Lorsque le procédé met en jeu de grosses molécules, l'efficacité catalytique est essentiellement contrôlée par le transport diffusif de ces grosses molécules. Ce transport est lui même intimement lié à la texture du support. Un moyen bien connu d'optimiser le transport diffusif est d'utiliser un support ayant plusieurs échelles de porosité. Les grands pores jouent alors le rôle "d'autoroutes" irriguant de petits domaines contenant une grande surface spécifique. Les supports bimodaux (macro et mésoporeux) utilisés en hydrotraitement des résidus sous vide ou les zéolithes Y ultrastabilisées (méso et microporeuses) utilisées en hydrocraquage des distillats sous vide en sont des exemples typiques. Les problématiques de caractérisation associées à ce type d'échantillons sont les suivantes :

- disposer de méthodes de caractérisation afin de comparer (même de façon semi-quantitative) le transport de grosses molécules dans des supports pour une stratégie de développement de catalyseurs par essais-erreur en s'affranchissant de tests catalytiques lourds à mettre en œuvre lors d'une phase de criblage des meilleurs candidats.
- comprendre le transport dans ces systèmes multiéchelles afin d'optimiser la texture du support pour un procédé ou une charge donnée :
  - quel est le rôle de la porosité de chaque échelle ?
  - quel paramètre textural limite le transport à l'échelle du grain ?
  - quel type de modèle est il nécessaire d'utiliser pour simuler le transport à l'échelle du grain ? Simple milieu à une équation ou modèle plus complet décrivant le transport aux deux échelles de porosité ?

J'ai travaillé sur ces questions suivant trois axes :

- mesurer directement des coefficients d'autodiffusion de grosses molécules (polystyrènes) dans des supports ;
- mesurer et modéliser des cinétiques de diffusion-adsorption de grosses molécules (polystyrènes, asphaltènes) dans des catalyseurs ou supports ;
- corréler la répartition spatiale dans le grain des sous-produits (Ni et V issus des asphaltènes en hydrotraitement des résidus sous vide) avec la réactivité.

La mesure directe des coefficients de diffusion en milieux poreux est une direction intuitive pour la caractérisation du transport de grosses molécules dans un catalyseur. L'apport de la modélisation des cinétiques est double. Il permet d'une part de travailler sur des systèmes plus divers que la mesure directe et sa mise en œuvre est plus simple. D'autre part, la modélisation des cinétiques de diffusion-adsorption permet de tester différentes hypothèses permettant d'invalider certains modèles trop simpliste (voir l'exemple de la limite d'une isotherme de type Henry § Limites de l'isotherme de Henry) ou au contraire de confirmer qu'un modèle simple est suffisant (voir l'exemple du modèle simple milieu § Modélisation des cinétiques dans les supports bimodaux). L'idée de l'étude des profils de dépôt pour les relier aux propriétés catalytiques n'est pas nouvelle, on trouve des liens qualitatifs dans la littérature [83]. L'originalité de mon approche sur ce point est d'avoir exploré des relations quantitatives.

2.2.1 Mesure de coefficient de diffusion effectif par Résonance Magnétique Nucléaire

Ce travail a été effectué dans le cadre de la thèse de Raphaël Mesnier que j'ai proposé et encadré **[T1]**. La mesure de coefficient de diffusion en milieux liquide est nécessaire pour l'évaluation des propriétés de transport de molécules dans un support catalytique. La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'obtenir le coefficient d'autodiffusion d'une espèce, en milieux liquide, y compris en milieux contraint (en milieux poreux). Les polystyrènes sont des polymères que l'on peut obtenir sous une forme assez monodisperse en masse moléculaire et donc en rayon de giration.

TABLEAU 2.1: Masse molaire mesurée par chromatographie de perméation de gel (GPC) et rayon de giration des polystyrènes dans CCl_4. * La taille de PS0 a été extrapolée à partir des tailles PS1 et PS2.

Polystyrène	Masse molaire (g/mol) GPC	Rayon de giration (nm)
PS0	1240	0,5*
PS1	2960	1,05
PS2	19680	4,7

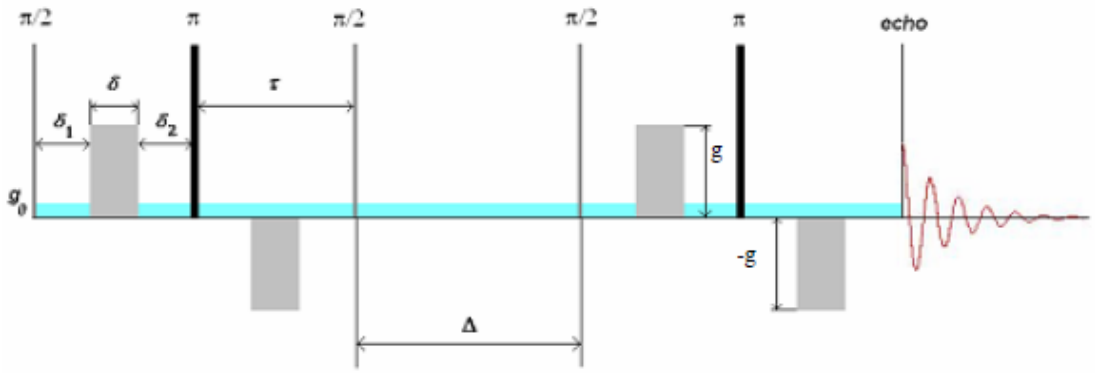


FIGURE 2.17: Séquence PGSTEBP à 13 impulsions.

2.2.1.1 Mesure des rayons de giration

La première étape de ce travail a été de mesurer les rayons de giration de différents polystyrènes dans un solvant. Des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles ont permis de mesurer le rayon de giration de deux polystyrènes (PS1 et PS2, voir tableau 2.1). Le rayon de giration du plus petit polystyrène a été extrapolé à partir de la mesure en utilisant une loi d'échelle entre la masse molaire $\mathcal{M}$ et le rayon de giration R_g :

$$R_g = a\mathcal{M}^{\alpha} \tag{2.2.1}$$

La corrélation donne $a = 0,0019$ et $\alpha = 0,79$. La valeur de α proche de $3/5$ indique que le CCl4 est un bon solvant pour le polystyrène.

2.2.1.2 Coefficients d'autodiffusion en solvant libre

Les coefficients de diffusion ont été mesurés en utilisant la séquence à échos stimulés avec gradients de polarités alternées (PGSTEBP, Pulse Gradient STimulated Echo BiPolar) pour s'affranchir des gradients de champ magnétique internes dus aux différences de susceptibilité magnétiques entre différentes zones de l'échantillon. La séquence PGSTEBP à 13 impulsions utilisée est présentée figure 2.17. Nous avons vérifié que le temps de codage τ était petit par rapport au temps de relaxation transversal T_2 et le temps de diffusion Δ petit par rapport au temps de relaxation longitudinal T_1. Pour cette séquence avec $\delta_1 = \delta_2 = \delta$ et τ petit, l'atténuation du signal ψ est reliée aux paramètres de la séquence et au coefficient d'autodiffusion D par :

$$\psi = P\left(T_1, T_2\right) \exp\left(-\gamma^2 \delta^2 g^2 \left(4\Delta + 6\tau - 2\delta/3\right) D\right) \tag{2.2.2}$$

avec γ le rapport gyromagnétique du spin étudié et $P\left(T_1, T_2\right)$ un facteur ne dépendant que des temps de relaxation. Par convention, on pose $\Delta_{eff} = 4\Delta + 6\tau - 2\delta/3$

Le tableau 2.2 donne les résultats des mesures de coefficients de diffusion pour les polystyrènes en milieu liquide. Les mesures sont indépendantes de la concentration en polystyrène dans la gamme

Tableau 2.2: Coefficients d'autodiffusion D des solution de 1 % poids de polystyrènes solvatés dans CCl_4 mesurés à 21°C.

Polystyrène	D en m^2/s
PS0	$3{,}9 \pm 0{,}1\ 10^{-10}$
PS1	$2{,}2 \pm 0{,}1\ 10^{-10}$
PS2	$6{,}0 \pm 0{,}1\ 10^{-11}$

Tableau 2.3: Caractéristiques texturales des supports bimodaux.

	GAB1	GAB2
Volume macroporeux (cm^3/g) intrusion de mercure	0,13	0,24
Diamètre des seuils de macropores (nm) intrusion de mercure à $V_{Macro}/2$	315	540
Volume mésoporeux (cm^3/g) intrusion de mercure	0,61	0,63
Volume microporeux (cm^3/g) adsorption d'azote	0,003	0,003
Diamètre des mésopores (nm) adsorption d'azote BJH	10	12
Surface spécifique (m^2/g) adsorption d'azote BET	268	245

0,1 à 1% poids et au temps de diffusion Δ pour des temps supérieurs à 20 ms. En deçà de 20 ms, les coefficients de diffusion mesurés sont significativement sur-estimés.

2.2.1.3 Caractéristiques texturales des supports bimodaux étudiés

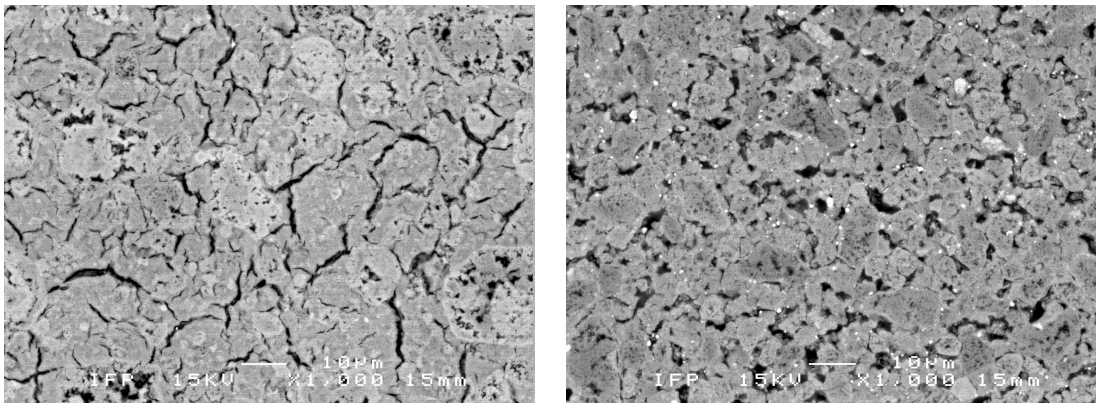
Deux supports de catalyseurs d'alumine bimodale, comprenant un réseau de macropores irriguant des domaines mésoporeux ont été choisis dans le cadre de cette étude. Ils possèdent des caractéristiques texturales proches (voir tableau 2.3) mais des réseaux macroporeux assez différents (voir figure 2.18). L'échantillon GAB1 possède un réseau macroporeux plutôt de type fissure alors que la macroporosité est de type intergranulaire pour GAB2. La taille des domaines mésoporeux est de l'ordre de 10 à 20 µm.

2.2.1.4 Coefficients d'autodiffusion dans les supports bimodaux

Dans le cas où la molécule diffuse dans deux milieux A et B, avec un propagateur gaussien dans chaque milieux, en négligeant l'échange entre les deux phases, l'atténuation du signal ψ s'écrit :

$$\psi = P_A \exp\left(-\gamma^2\delta^2 g^2 \Delta_{eff} D_A\right) + P_B \exp\left(-\gamma^2\delta^2 g^2 \Delta_{eff} D_B\right) \tag{2.2.3}$$

Les temps de diffusion sont limités pour leur borne basse par la limite des 20 ms mise en évidence pour les mesures en solvant libre et pour leur borne haute par le temps de relaxation longitudinal T_1. Nous avons évalué les distances explorées dans chaque milieux par la formule d'Einstein $\langle r^2 \rangle = 6D\Delta$ pour les temps de diffusion accessibles dans le tableau 2.4. La gamme de temps de diffusion accessible ne permet clairement pas d'explorer le réseau macroporeux des grains de catalyseurs. En revanche, la distance sondée dans la mésoporosité est faible par rapport à la taille des domaines mésoporeux ce qui justifie l'hypothèse de non-échange entre les deux milieux.



GAB1 GAB2

FIGURE 2.18: Texture de la macroporosité par microscopie électronique à balayage.

TABLEAU 2.4: Distances de diffusion sondées par RMN.

	D (m^2/s)	Δ (ms)	$\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ (µm)
PS0 dans la macroporosité	4 10^{-10}	20	7
		100	15
PS0 dans la mésoporosité	1 10^{-12}	30	0,5
		200	1

La figure 2.19 montre un exemple de courbes d'atténuation mesurées par RMN permettant par ajustement de l'équation 2.2.3 de mesurer les coefficients de diffusion des polystyrènes dans la macroporosité et la mésoporosité.

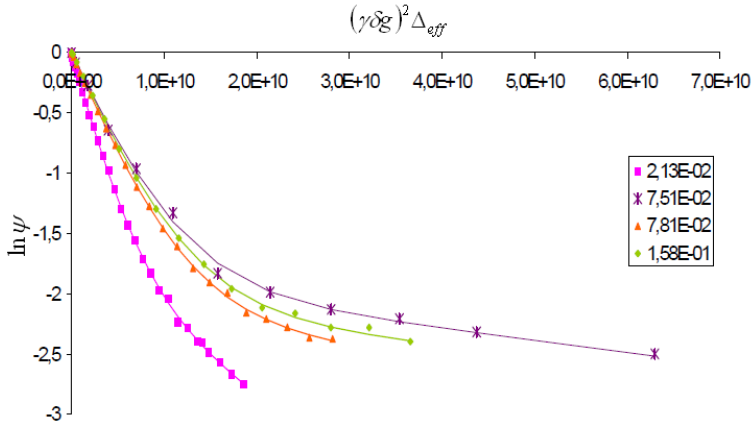


FIGURE 2.19: Courbes d'atténuation pour le PS1 dans GBA2 en fonction des paramètres de la séquence pour différents temps de diffusion Δ. Les courbes correspondent à l'équation 2.2.3 après ajustement par moindres carrés des paramètres P_A, D_A, P_B et D_B.

On exprime la tortuosité de diffusion τ comme le rapport du coefficient de diffusion effectif par le coefficient de diffusion en milieux non confiné, corrigé de la porosité. Pour la tortuosité τ_μ dans les domaines mésoporeux :

$$\tau_\mu = \frac{\varepsilon_\mu D}{D_\mu} \tag{2.2.4}$$

avec ε_μ la fraction de vide mésoporeuse, D_μ le coefficient de diffusion effectif dans la mésoporosité

et D le coefficient de diffusion en milieux liquide non contraint. On observe bien une tortuosité qui croit fortement quand la taille de la molécule diffusante croit. La valeur pour le PS2 dans GAB1 est suspecte.

Tableau 2.5: Tortuosités mesurées dans les deux alumines GBA1 et GBA2 pour les trois polystyrènes dans CCl_4.

Polystyrène	GAB1	GAB2
PS0	4,8	9,5
PS1	6,7	13
PS2	3,7	37

2.2.2 Cinétique des diffusion-adsorption de polystyrènes

Les mesures par RMN ne permettent pas d'étudier l'influence du réseau macroporeux sur les supports bimodaux. D'autre part, il serait intéressant de savoir si le caractère bimodal de ces supports doit être conservé pour simuler le transport à l'échelle d'un grain ou si ces deux milieux peuvent être homogénéisés comme un milieu simple possédant un coefficient de diffusion effectif global. L'utilisation d'expériences de cinétiques de diffusion-adsorption et leur modélisation a permis, dans le cadre de la thèse de Raphaël Mesnier que j'ai encadrée **[T1]**, de répondre à ces questions.

2.2.2.1 Mesure des cinétiques de diffusion-adsorption

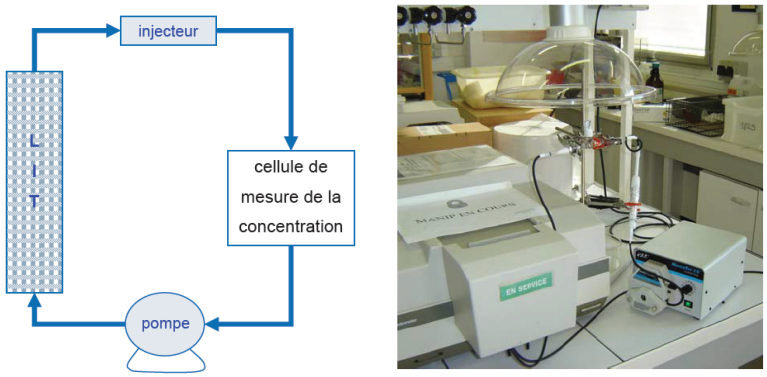
Le principe de la mesure des cinétiques de diffusion-adsorption est de mettre en contact une quantité connue d'un support, préalablement imprégné de solvant avec une quantité connue d'une solution de polystyrène. En mesurant au cours du temps l'appauvrissement de la solution surnageante en polystyrène, on accède à la cinétique de diffusion à l'intérieur des grains du support. Deux types de montages peuvent être réalisés : en cellule fermée ou en lit circulant. L'avantage du lit circulant est d'assurer un bon transfert de matière à l'extérieur des grains de catalyseurs et en particulier une bonne homogénéité de la solution. Le principe du montage est montré sur la figure 2.20. Une masse de catalyseur (environ 1,2 g) est pesée, plongée dans le solvant pur pour saturer les pores puis placée dans le lit. Le volume nécessaire pour remplir le lit, la cellule de mesure et les tuyaux d'une solution de concentration connue de polystyrène est injecté et mesuré. Le montage est fermé, la pompe mise en route et la mesure de la concentration par spectrométrie UV-visible démarrée. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de la journée, aussi l'acquisition est automatique. Les mesures d'absorbance relatives en UV-visible sont directement converties en concentration relatives en s'assurant d'être dans la gamme de linéarité du détecteur.

La figure 2.21 montre les cinétiques obtenues pour les trois polystyrènes et les deux supports. L'équilibre n'est toujours pas atteint pour PS2 dans GAB1 au bout de 3 jours et demi. On observe bien une forte dépendance des temps caractéristiques en fonction de la taille du polystyrène. La comparaison des deux supports pour une même taille de molécule est moins triviale.

2.2.2.2 Modélisation des cinétiques dans les supports bimodaux

Un schéma décrivant les différentes échelles présentes dans le lit d'extrudés est proposé figure 2.22. Les cinétiques de diffusion-adsorption des polystyrènes ont été modélisées en supposant un transport diffusif en loi de Fick et une isotherme d'adsorption de type Langmuir suivant deux approches :

- un modèle de simulation directe à l'échelle des macropores : un réseau macroporeux irrigue des domaines mésoporeux qui sont homogénéisé. Cette vision est confortée par les clichés de microscopie (voir figure 2.18) et les courbes d'intrusion de mercure qui montrent bien un réseau percolant de macropores.



(a) (b)

FIGURE 2.20: (a) Schéma de principe de la mesure des cinétiques de diffusion-adsorption (b) Cliché du montage.

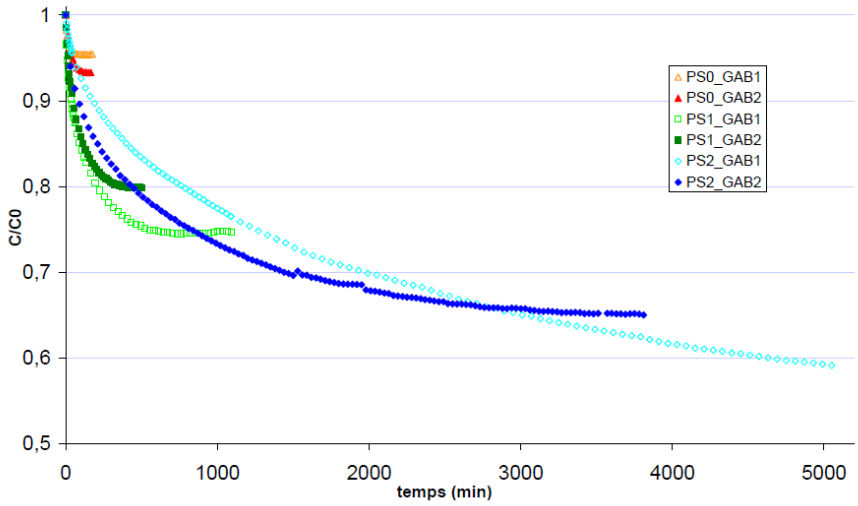


FIGURE 2.21: Cinétiques de diffusion-adsorption des polystyrènes dissous dans CCl_4 pour les deux supports GAB1 et GAB2.

– un modèle avec équilibre local dans les macropores : l'extrudé est considéré comme pseudo-homogène et n'est plus régi que par un unique coefficient de diffusion global.

Une modélisation complète du grain sans homogénisation des domaines macroporeux est hors de portée compte tenu de la différence d'échelle entre la taille des mésopores (quelques nm) et la taille des extrudés (mm).

Pour le modèle direct, le transport est décrit par deux équations :

$$\begin{cases} \frac{\partial c_M}{\partial t} = \nabla . D_M \nabla c_M & \text{dans les macropores} \\ \frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_\mu C_\mu + a_{\mu s} F\left(C_\mu\right)\right) = \nabla . \left(\varepsilon_\mu \mathbf{D}_\mu^* . \nabla C_\mu\right) & \text{dans le domaine mésoporeux} \end{cases} \tag{2.2.5}$$

avec :

– D_M le coefficient de diffusion effectif dans les macropores, considéré comme égal au coefficient de diffusion en liquide libre compte tenu de la taille des macropores (de l'ordre du micron) ;
– c_M la concentration en polystyrène dans les macropores ;
– ε_μ la porosité du domaine mésoporeux (supposée constante) ;
– C_μ la concentration locale moyenne en polystyrène dans les pores du domaine mésoporeux ;

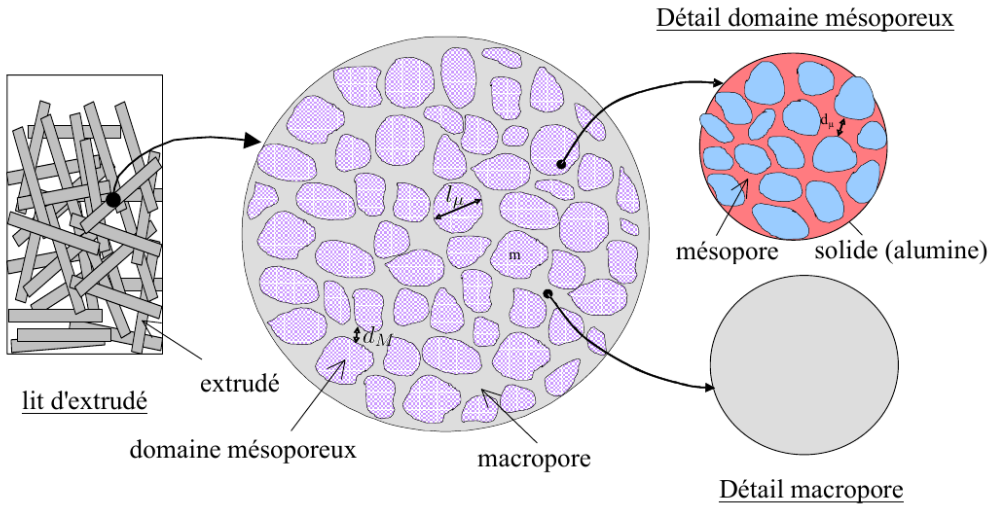


FIGURE 2.22: Les différentes échelles dans le lit d'extrudés.

- $a_{\mu s}$ l'aire par unité de volume dans le domaine mésoporeux (supposée constante) ;
- $F(C_\mu) = \frac{K_L q_m C_\mu}{1+K_L C_\mu}$ l'isotherme d'adsorption des polystyrènes (de type LANGMUIR) ;
- $\mathbf{D}^*_\mu$ le coefficient de diffusion effectif du domaine mésoporeux.

Les conditions aux limites sont :

- égalité des concentrations aux interfaces macropores - domaines mésoporeux : $c_M = C_\mu$;
- égalité du flux aux interfaces macropores - domaines mésoporeux en négligeant l'adsorption sur la surface externe des domaines mésoporeux et en supposant que le gradient de concentration à l'interface est faible : $\mathbf{n}_{M\mu}.D_M \nabla c_M = \mathbf{n}_{M\mu}.\varepsilon_\mu \mathbf{D}^*_\mu.\nabla C_\mu$ avec $\mathbf{n}_{M\mu}$ le vecteur unité normal à l'interface et orienté des macropores au domaine mésoporeux.

En supposant un équilibre local (les concentrations dans les macropores et les domaines mésoporeux sont localement égales), on obtient un modèle à une équation (extrudé entièrement homogénéisé) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_M C^* + (1-\varepsilon_M)\,\varepsilon_\mu C^* + (1-\varepsilon_M)\,a_{\mu s} F(C^*)\right) = \nabla.\left(\mathbf{D}^*_E \nabla C^*\right) \tag{2.2.6}$$

avec :

- ε_M la macroporosité (fraction volumique de macropores) ;
- C^* la concentration locale en polystyrène dans la phase liquide ;
- ε_μ la porosité du domaine mésoporeux (supposée constante) ;
- $\mathbf{D}^*_E$ le coefficient de diffusion effectif global (à l'échelle de l'extrudé).

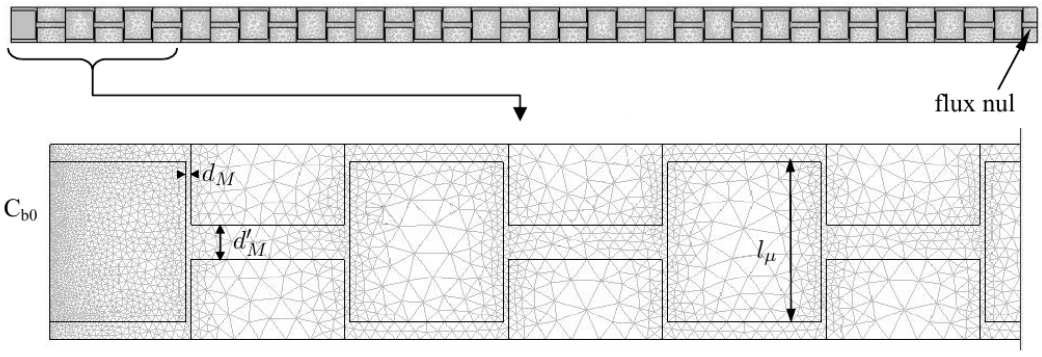


FIGURE 2.23: Tranche radiale d'extrudé selon le modèle direct.

L'implémentation numérique des deux modèles a été réalisée par éléments finis sous COMSOL. La figure 2.23 montre l'implémentation du modèle direct. Un réseau macroporeux formé par des pores de taille d_M et d'_M irrigue des domaines mésoporeux carré de coté l_μ. Les paramètres géométriques du modèle sont estimés à partir de données de caractérisation :

- les porosités ε_M et ε_μ sont extraites de la porosimétrie mercure ;
- la taille des macropores d_M est donnée par la taille de seuil moyenne des macropores donnée par porosimétrie mercure ;
- la taille des macropores d'_M est ajustée pour être compatible avec ε_M ;
- la taille des domaines mésoporeux l_μ est issue des clichés MEB ;
- la surface spécifique des domaines mésoporeux $a_{\mu s}$ est extraite des isothermes d'adsorption d'azote ;
- la tortuosité du réseau macroporeux, de l'ordre de 2, est probablement surestimée du fait que le réseau macroporeux du modèle est percolant en deux dimensions ce que contredisent les clichés MEB sur les échantillons (voir figure 2.18). Ce point n'est pas critique, une étude paramétrique ayant montré la faible sensibilité du modèle à D_M.

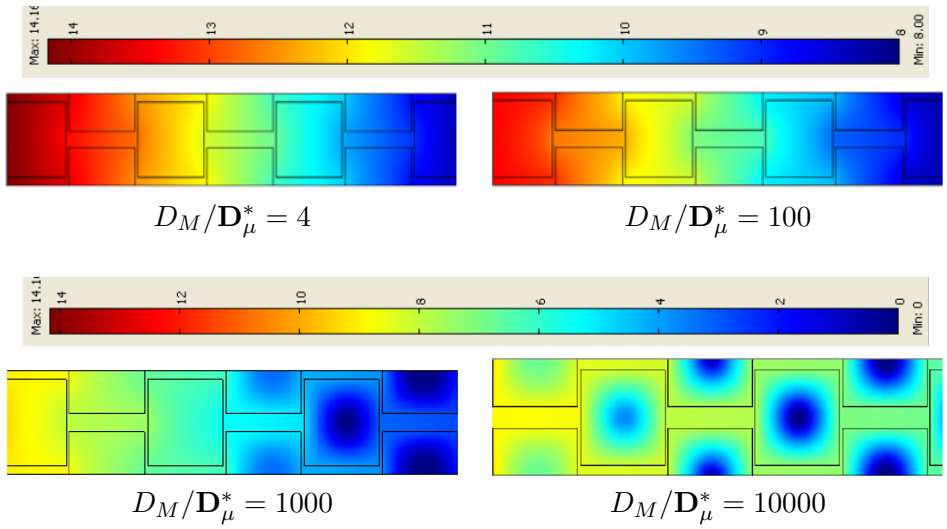


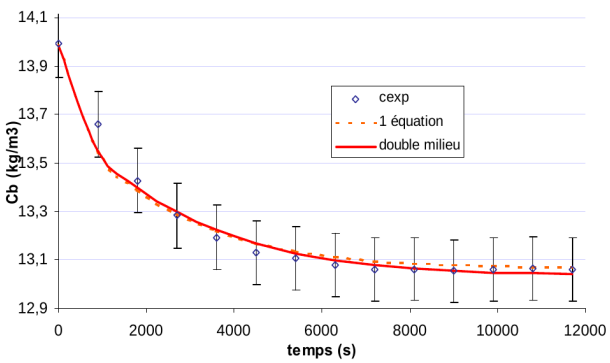
FIGURE 2.24: Champs de concentrations dans une tranche d'extrudé selon le modèle direct pour différents rapports de coefficients de diffusion dans les deux milieux.

L'étude des champs de concentrations pour différents rapports $D_M/\mathbf{D}^*_\mu$ figure 2.24 donne une indication sur la pertinence du modèle équilibre local. Les concentrations sont localement différentes entre les macropores et les domaines mésoporeux pour des rapports de coefficients de diffusion de l'ordre ou supérieur à 1000. Compte tenu des coefficients de diffusion dans les macropores (en liquide libre) et dans les mésopores mesurés par RMN on s'attend à ce que les supports GAB1 et GAB2 se comportent comme un modèle simple milieux (équilibre local vérifié).

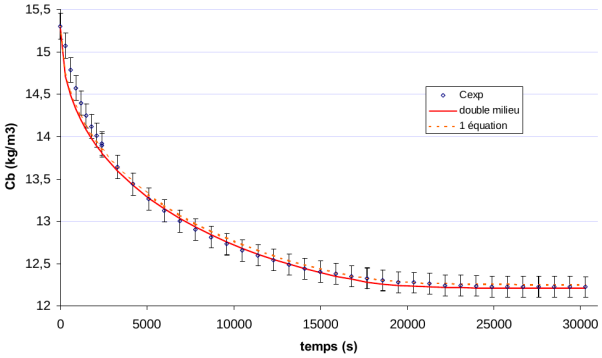
L'ajustement des paramètres sur les mesures expérimentales est effectué à l'aide de MATLAB. Les paramètres libres sont :

- pour le modèle direct, les paramètres de l'isotherme d'adsorption K_L et q_m et le coefficient de diffusion effectif dans les domaines mésoporeux $\mathbf{D}^*_\mu$;
- pour le modèle équilibre local, le coefficient de diffusion effectif à l'échelle de l'extrudé $\mathbf{D}^*_E$. Les paramètres d'adsorption K_L et q_m optimaux pour le modèle direct sont réutilisés.

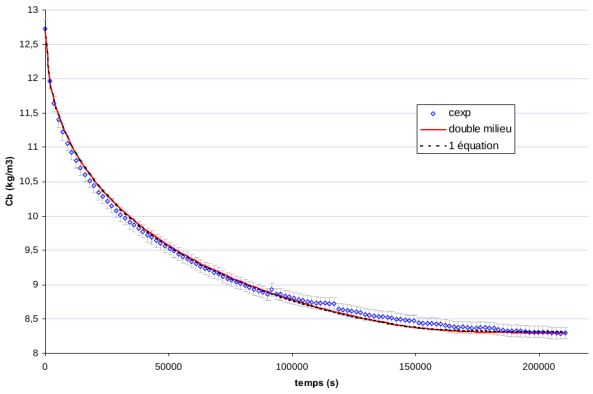
La figure 2.25 montre que l'accord entre mesures et modèles optimisés est très bon pour les trois polystyrènes diffusant dans le support GAB2. La même qualité d'ajustement est obtenue pour les trois polystyrènes sur le support GAB1. Le bon accord entre expérience et modèle équilibre local confirme les conclusions tirées de la simulation des champs de concentrations (figure 2.24).



PS0



PS1



PS2

FIGURE 2.25: Comparaison entre les mesures expérimentales (point bleus, incertitude sur la concentration de 1% en relatif) et les modèles optimisés pour les trois polystyrènes et le support GAB2. Ligne continue : modèle direct, ligne pointillée : modèle une équation équilibre local.

2.2.2.3 Comparaison avec les mesures RMN et conséquences sur l'ingénierie des supports

La figure 2.26 compare les coefficients de diffusion effectifs issus des modèles avec le coefficient de diffusion effectif dans les domaines mésoporeux mesuré par RMN en fonction de λ, rapport entre le rayon de giration du polystyrène et la taille des mésopores (mesurée sur la branche d'adsorption d'azote). On remarque tout d'abord que $\mathbf{D}_{\mu}^{*}$ est proche de la valeur mesurée par RMN (sauf pour PS2 dans GAB1) ce qui valide l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (pas de cinétique d'adsorption). De plus, $\mathbf{D}_{E}^{*}$ est fortement corrélé à $\mathbf{D}_{\mu}^{*}$ ce qui implique que le transport dans les domaines mésoporeux est limitant pour les deux types de support. L'optimisation du transport de grosses molécules dans ce type d'échantillons nécessite donc de caractériser finement les propriétés des domaines mésoporeux (texture, taille).

2.2.3 Cinétiques de diffusion-adsorption d'asphaltènes

Les asphaltènes sont des molécules de grandes taille, contenant la majorité des impuretés métalliques des résidus sous vide. La caractérisation du transport de ces molécules dans les catalyseurs d'hydrodémétallation est donc une étape cruciale pour l'amélioration de leur performance. Ces asphaltènes peuvent être extraits d'une charge et réintroduits dans un bon solvant (le toluène). Il parait alors intéressant de mettre en œuvre des expériences permettant de caractériser directement le transport de ces espèces dans les catalyseurs. Une expérience simple, le dosage d'une solution surnageante d'asphaltènes par spectrométrie UV-visible permet l'étude de la cinétique de diffusion

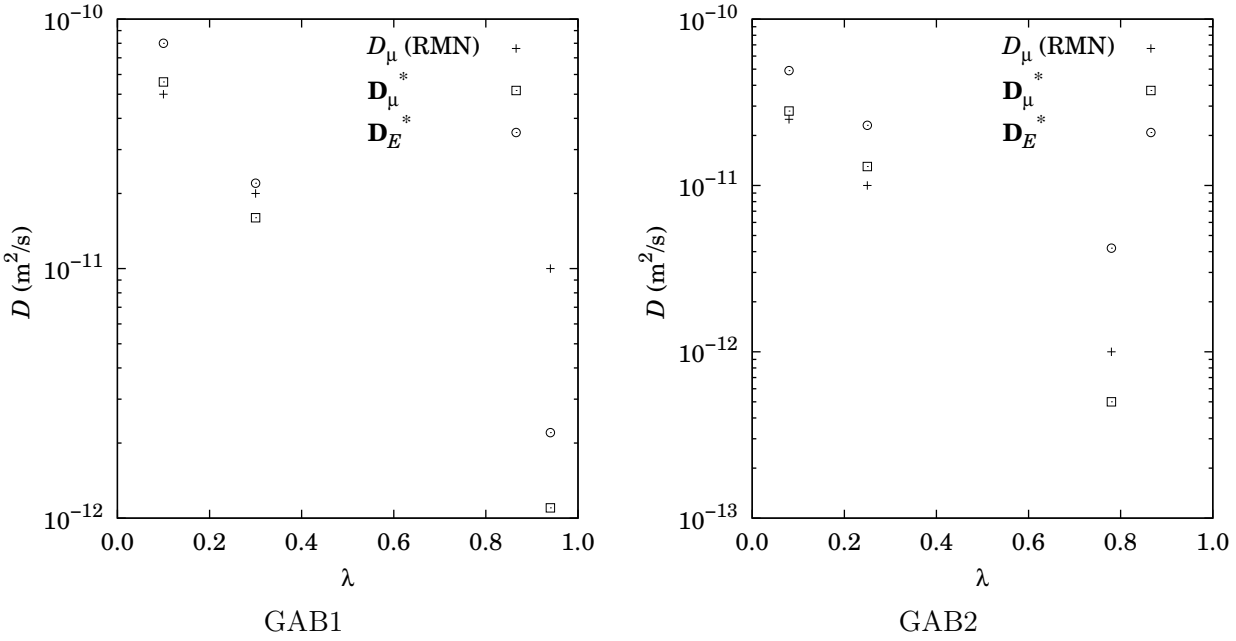


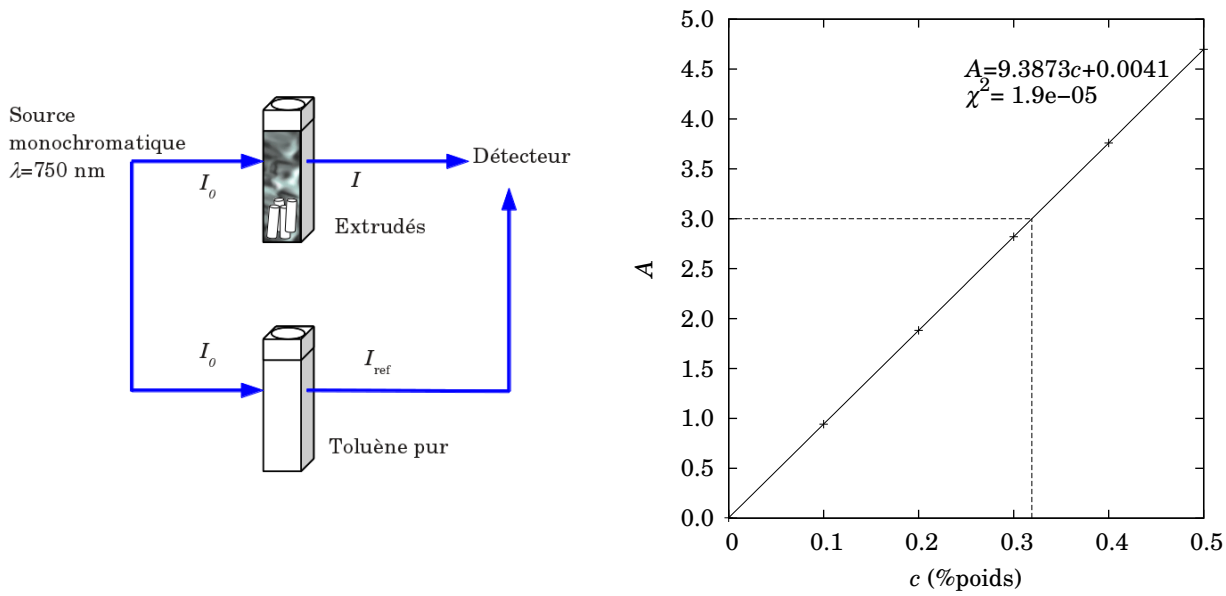
FIGURE 2.26: Comparaison des coefficients de diffusions effectifs mesurés par RMN et extraits des modèles en fonction de λ, rapport entre rayon de giration du polystyrène et taille de mésopore.

et adsorption de ces espèces dans les catalyseurs. La modélisation de ces cinétiques permet alors, comme dans le cas des polystyrènes, d'extraire des informations sur les coefficients de diffusion effectifs et l'interaction des asphaltènes avec la surface. Ces travaux ont été réalisés lors de travaux internes et du stage de Master de LUDMILLA FEKAR que j'ai proposé et encadré **[M1]**.

2.2.3.1 Universalité des cinétiques

Le principe de la mesure des cinétiques de diffusion-adsorption est schématisé sur la figure 2.27 (a). Des extrudés sont imbibés de toluène puis mis en contact avec une solution d'asphaltènes dans le toluène de concentration et volume connus dans une cellule de mesure d'un spectromètre UV-visible. Les asphaltènes présents dans la solution vont progressivement diffuser à l'intérieur des extrudés et s'adsorber à leur surface interne. On mesure alors l'absorbance relative du surnageant pour une longueur d'onde de 750 nm par rapport à une cellule contenant du toluène pur. Cette stratégie permet de corriger les dérives de la source et du détecteur. La bonne linéarité entre l'absorbance (voir figure 2.27 (b)), établie sur des solutions étalons préparées par pesées, permet de suivre les cinétiques en absorbance relative $A(t)/A(t=0)$ égale à la concentration relative $c(t)/c(t=0)$. La précision de la mesure des concentrations est de l'ordre de 1% en relatif.

Les temps caractéristiques des cinétiques sont assez longs, de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures. La figure 2.28 (a) montre quelques cinétiques pour sept catalyseurs différents. Lorsque les cinétiques sont mesurées avec la même concentration de départ et les mêmes volumes de solution et de catalyseurs, il est possible de superposer toutes les cinétiques en renormalisant l'échelle des temps par une facteur d'échelle linéaire. Les temps caractéristiques des différents catalyseurs peuvent ainsi être quantitativement comparés en relatif. Il est néanmoins impossible de savoir si ces différences proviennent de la taille ou forme du grain, de l'affinité de la surface avec les asphaltènes (propriétés d'adsorption) ou d'une texture poreuse différente donnant des propriétés de transport des asphaltènes différentes.



(a) (b)

FIGURE 2.27: Mesure des cinétiques de diffusion-adsorption des asphaltènes. (a) Principe de la mesure par spectrométrie UV-visible (b) droite d'étalonnage ; la limite du domaine de travail du spectromètre est symbolisée par les ligne pointillées.

2.2.3.2 Limites de l'isotherme de Henry

Il est possible de modéliser simplement les cinétiques de diffusion-adsorption en prenant les hypothèses suivantes :

- Les grains de catalyseurs sont supposés cylindriques, de rayon R et homogènes ;
- Les asphaltènes sont considérés comme une espèce simple (pas de polydispersité en taille ou en affinité avec la surface du catalyseur) ;
- Les asphaltènes diffusent dans le catalyseur de porosité ε avec une loi de FICK de coefficient de diffusion D_e ;
- L'adsorption des asphaltènes suit une loi de HENRY, la concentration en asphaltènes en surface c_s dans le catalyseur est reliée à la concentration dans les pores c par $c_s = \rho K c$, avec ρ la masse volumique du catalyseur et K la constante d'adsorption ;
- On néglige la cinétique d'adsorption ;
- On considère qu'un asphaltène adsorbé dans un pore n'engendre pas de gêne stérique pour le transport d'autres asphaltènes ;
- On néglige les asphaltènes adsorbés sur la surface externe du grain ;
- La résistance au transfert de masse externe est négligeable.

Il s'agit du modèle le plus simple, menant à une expression analytique des cinétiques. Il m'a donc paru important de vérifier si le plus simple des modèles était apte à reproduire les cinétiques mesurées. Dans le cadre de ce modèle, la concentration dans le grain obéit à l'équation différentielle suivante :

$$(\varepsilon + \rho K)\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{2.2.7}$$

avec les conditions aux limites et initiales suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial r}\big|_{r=0} & = 0 \\ c\,(r, t=0) & = 0 \end{cases} \tag{2.2.8}$$

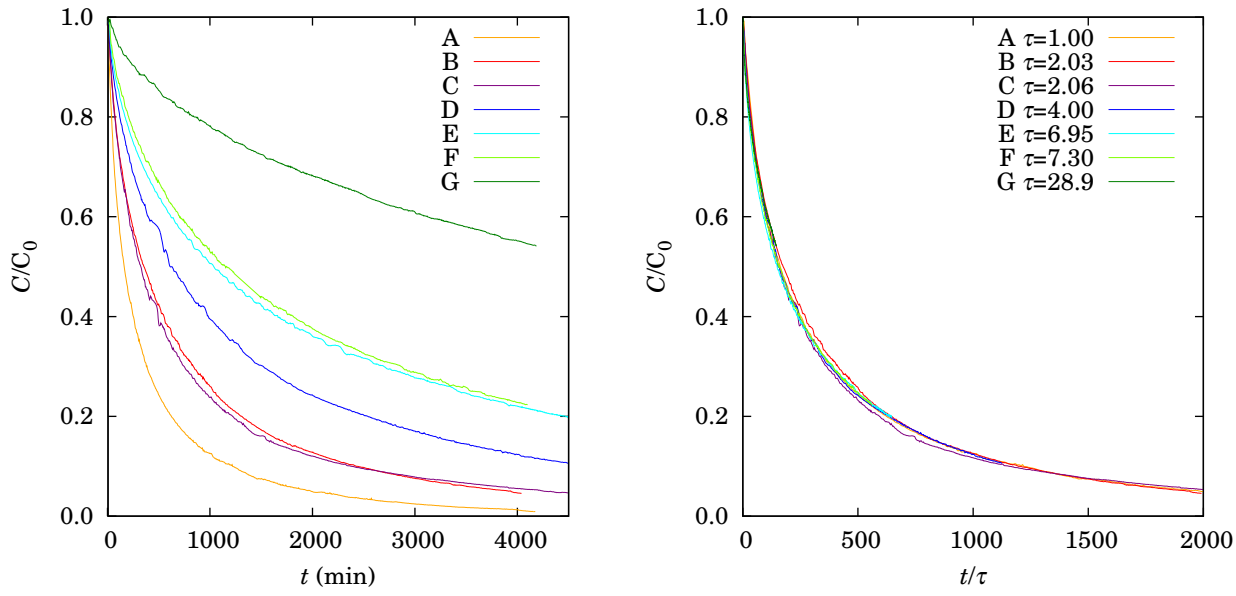


FIGURE 2.28: Exemples de cinétiques de diffusion-adsorption des asphaltènes. (a) Cinétiques pour différents catalyseurs (b) Universalité des cinétiques après renormalisation de l'échelle des temps.

Le bilan de flux à la surface du grain donne l'équation différentielle régissant la concentration du bain C :

$$V_B \frac{\partial C}{\partial t} = -2\pi R h D_e \left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_{r=R} \tag{2.2.9}$$

avec h la hauteur totale des cylindres. Les conditions aux limites et initiales suivantes :

$$\begin{cases} C(t) & = c(R,t) \\ C(0) & = C_0 \end{cases} \tag{2.2.10}$$

En posant :

$$\begin{cases} \zeta & = \frac{r}{R} \\ \theta & = \frac{c}{C_0} \\ \Theta & = \frac{C}{C_0} \\ B & = \frac{V_B}{V_C}\frac{1}{\varepsilon+\rho K} \\ t^* & = \frac{D_e}{R^2}\frac{1}{\varepsilon+\rho K}t \end{cases} \tag{2.2.11}$$

On obtient le système d'équation et ses conditions aux limites et initiales.

$$\begin{cases} \frac{\partial \theta}{\partial t^*} & = \frac{1}{\zeta}\frac{\partial}{\partial \zeta}\left(\zeta \frac{\partial \theta}{\partial \zeta}\right) \\ \theta(\zeta,0) & = 0 \\ \left.\frac{\partial \theta}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=0} & = 0 \\ \frac{\partial \Theta}{\partial t^*} & = \frac{-2}{B}\left.\frac{\partial \theta}{\partial \zeta}\right|_{\zeta=1} \\ \theta(1,t^*) & = \Theta(t^*) \\ \Theta(0) & = 1 \end{cases} \tag{2.2.12}$$

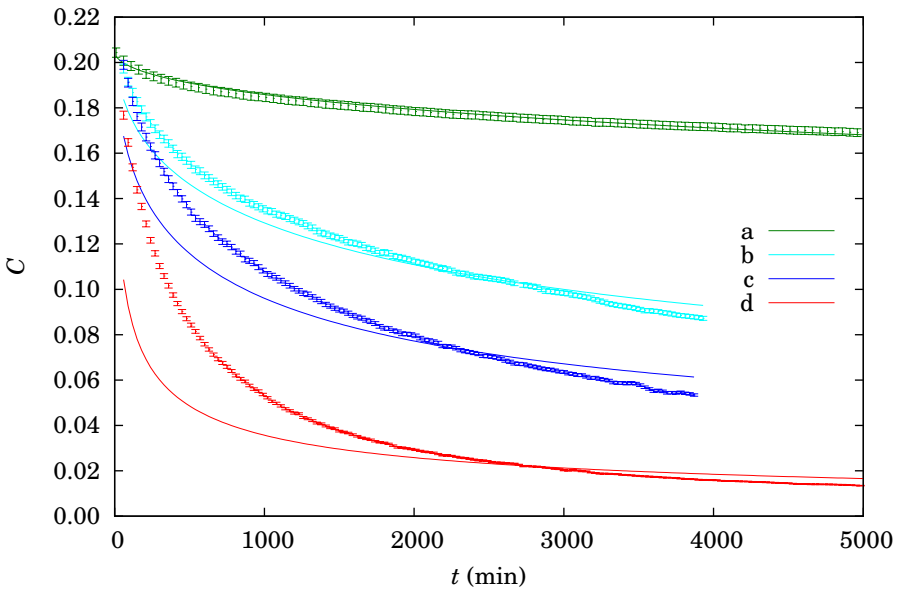


FIGURE 2.29: Exemples d'ajustements de l'équation 2.2.13 (traits continus) sur des données expérimentales avec l'erreur de mesure de concentration estimée à 1% en relatif.

La solution est analytique [84] et est donnée par :

$$\Theta\left(t^*\right) = \frac{B}{(1+B)} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{4B}{4+4B+B^2 b_i^2} \exp\left(-b_i^2 t^*\right) \tag{2.2.13}$$

où les b_i sont les racines en x strictement positives de l'équation :

$$xBJ_0\left(x\right) + 2J_1\left(x\right) = 0 \tag{2.2.14}$$

avec J_0 et J_1 les fonctions de Bessel de la première espèce. La série 2.2.13 converge assez rapidement sauf pour les temps courts. Il faut sommer typiquement quelques milliers de termes pour la seconde, quelques centaines pour la minute et quelques dizaines au delà de l'heure pour la précision machine. Le calcul est assez rapide pour ajuster K et D_e à la série 2.2.13 sur les données expérimentales. La figure 2.29 montre de tels ajustements pour plusieurs catalyseurs de forme identique (extrudé cylindrique) mais de texture différente. Seules les cinétiques engendrant une faible variation de la concentration du bain (catalyseur a de la figure 2.29) sont correctement modélisées. La raison est que l'isotherme d'adsorption des asphaltènes n'est pas linéaire mais plus proche d'une isotherme de type LANGMUIR.

2.2.3.3 Modèle simple milieux, loi de Langmuir et diffusion de Stephan-Maxwell

La prise en compte de la non linéarité de l'isotherme d'adsorption a été effectuée dans le cadre d'une collaboration interne et a fait l'objet d'une publication **[A7]**. Le transport des asphaltènes a été modélisé en utilisant le formalisme de FORNASIERO [85] qui prend correctement en compte la différence de taille entre les asphaltènes et le solvant (toluène).

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- La solution d'asphaltènes est idéale ;
- Le système est isotherme ;
- Les catalyseurs sont sous la forme d'extrudés cylindriques de rayon 1 mm ;
- Les asphaltènes sont considérés comme une espèce unique monodisperse ;
- Les volumes molaires dans les phases liquides et adsorbées sont identiques ;
- Toutes les espèces ont la même chaleur d'adsorption ;

TABLEAU 2.6: Paramètres ajustés pour chaque fraction. b_{tol} a été estimé sur deux cinétiques de solutions à 0,2% et 0,3% non séparées.q_{max} est ajusté pour F1 et conservé pour les autres fractions. Adapté d'après **[A7].**

	F1	F2	F3	F4	F5	F6
$D_\infty \pm 0,11$ (10^{-10} m^2/s)	1,25	1,2	1,2	1,15	1,1	1,05
b_{asp} (m^3/mol)	8,5	10,5	5	20	25	25
$n_{s,asp}$	10	30	40	50	60	70
M_{asp} (kg/mol)	1.24	3.72	5	6.2	7.44	8.6

- On suppose un équilibre d'adsorption local dans tout l'extrudé, c'est à dire que l'on suppose une cinétique d'adsorption instantanée ;
- L'équilibre d'adsorption est modélisé pour toutes les espèces par une loi de LANGMUIR généralisée ;
- On suppose que le transport dans l'extrudé se modèlise par un simple milieu ;
- Le transfert de masse est uniquement radial (on suppose les extrudés infiniment longs) ;
- Le transfert de masse est décrit par les équations de Stephan-Maxwell ;
- L'adsorption des asphaltènes entraine une diminution du rayon des pores supposés cylindriques ;
- La résistance de masse externe est due à un film et modélisée par une loi linéaire ;
- Les extrudés sont saturés en toluène pur au début de la cinétique.

La résolution du système d'équations aux dérivées partielles est effectué numériquement par collocation orthogonale. Le système d'équation différentielles ordinaires est alors intégré par la méthode de PETZOLD-GEAR. Six paramètres du modèles sont ajustés sur les résultats expérimentaux par un algorithme LEVENBERG-MARQUARD :

- Le coefficient de diffusion en solution D_∞ ;
- Les paramètres de la loi de LANGMUIR généralisée gouvernant l'adsorption du toluène et des asphaltènes b_{tol} et b_{asp} ;
- La concentration à saturation de la loi de LANGMUIR généralisée q_{max} ;
- Le nombre de segment des asphaltènes (ratio du volume d'un asphaltène sur le volume d'une molécule de solvant) $n_{s,asp}$;
- La masse molaire des asphaltènes M_{asp}.

Des asphaltènes ont été extraits d'un résidu sous vide provenant d'un brut Safaniyah. Une solution à 0,2% poids a été préparée dans le toluène et séparée en six fractions par ultracentrifugation de F1 (premier millilitre en haut du culot) à F6 (fond du culot). La figure 2.30 montre les cinétiques obtenues pour les six fractions et les résultats des ajustements du modèle. Le modèle reproduit de façon satisfaisante les cinétiques.

Les paramètres issus de l'ajustement sont présentés dans le tableau 2.6. On observe bien un fractionnement par masse de l'ultracentrifugation, le nombre de segments et la masse molaire des asphaltènes augmentant du haut en bas du culot.

Ce type de modélisation a été utilisé pour l'étude de résidus sous vide (réactivité en hydrodémétallation et hydrodésulfuration [86], stabilité des effluent en hydroconversion [87]) ou d'asphaltènes issus de charbon [88].

2.2.4 Profils de dépôt des métaux

Les catalyseurs d'hydrodémétallation de résidus ont pour rôle d'enlever les métaux, principalement nickel et vanadium, avant que la charge soit traitée par un catalyseur d'hydrodésulfuration sensible à l'empoissonnement par les métaux. Le profil de répartition du nickel et du vanadium mesuré par microsonde permet alors pour des conditions opératoires données (même charge, même conditions procédés) de caractériser la réactivité d'un catalyseur. Le profil en métaux sera d'autant plus creusé que l'efficacité catalytique sera faible. Pour un même catalyseur, l'étude de différentes charges ou

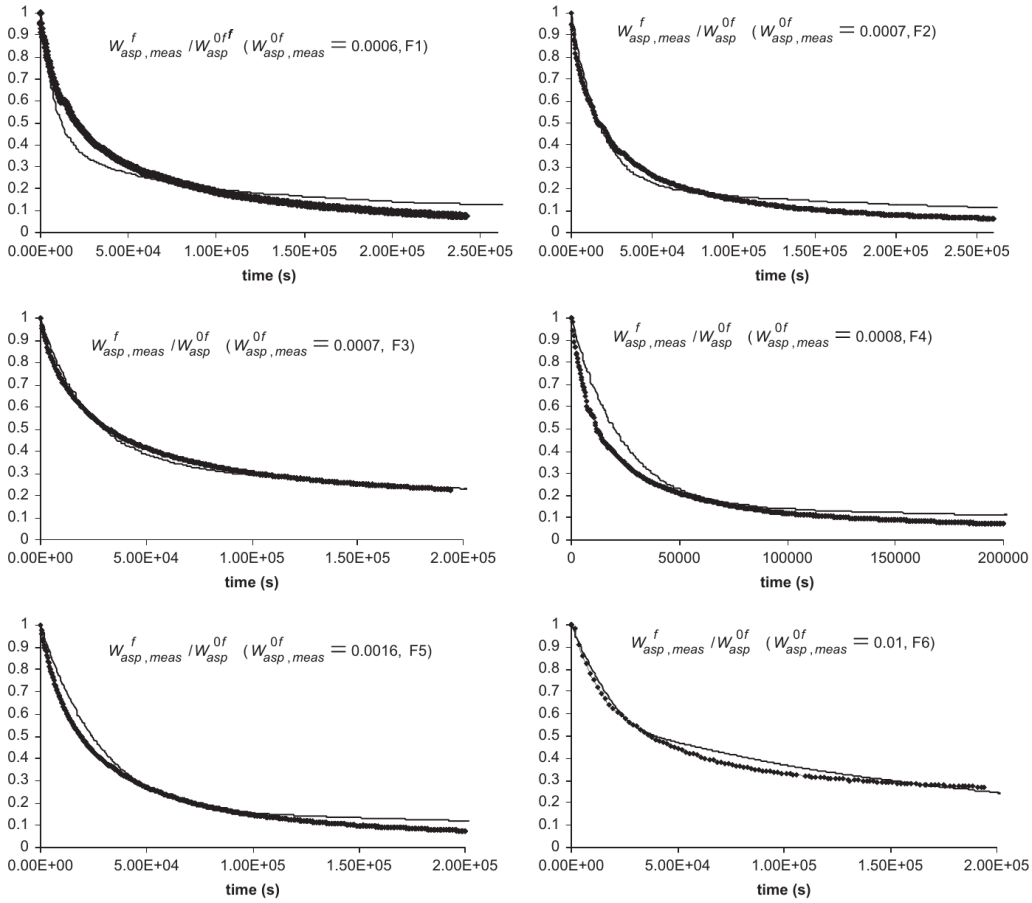


FIGURE 2.30: Concentrations relatives en asphaltènes du surnageant en fonction du temps pour les six fractions F1 à F6 obtenues par ultracentrifugation. La ligne continue correspond au modèle après ajustement des six paramètres, les points aux résultats expérimentaux. Les teneurs massiques initiales en asphaltènes de la solution $W^{0f}_{asp,meas}$ pour chaque fraction sont précisées. Figure issue de **[A7]**.

conditions procédés permet de caractériser la réactivité des charges. En particulier, l'étude du dépôt de nickel et de vanadium permet de conclure sur la réactivité des précurseurs de ces métaux. La figure 2.31 montre les profils moyens (moyenne sur cinq extrudés) du nickel et du vanadium dans un catalyseur d'hydrotraitement usé. Comme le catalyseur neuf contenait du nickel, la teneur en nickel a été soustraite de la teneur initiale sur le catalyseur neuf de façon à n'observer que la teneur déposée lors de l'hydrodémétallation. J'ai initié et mené ce travail dans le cadre d'une collaboration interne.

2.2.4.1 Mesure de la longueur moyenne de pénétration des métaux par microsonde

On défini la longueur moyenne de pénétration d'un métal L par :

$$L = \frac{\frac{1}{2R}\left[\int_{-R}^{0}(x+R)\,c(x)\,dx + \int_{0}^{R}(R-x)\,c(x)\,dx\right]}{\frac{1}{2R}\int_{-R}^{R}c(x)\,dx} \tag{2.2.15}$$

avec $c(x)$ le profil de dépôt du métal mesuré par microsonde pour $x \in [-R, R]$. Cette définition est indépendante de la forme du catalyseur. L est calculé numériquement à partir du profil microsonde par la méthode des trapèzes. Pour un catalyseur sous forme de grain sphérique ou d'extrudé cylindrique, R est égal au rayon. Pour un catalyseur réparti de façon uniforme ($c(x) = c_0$), on

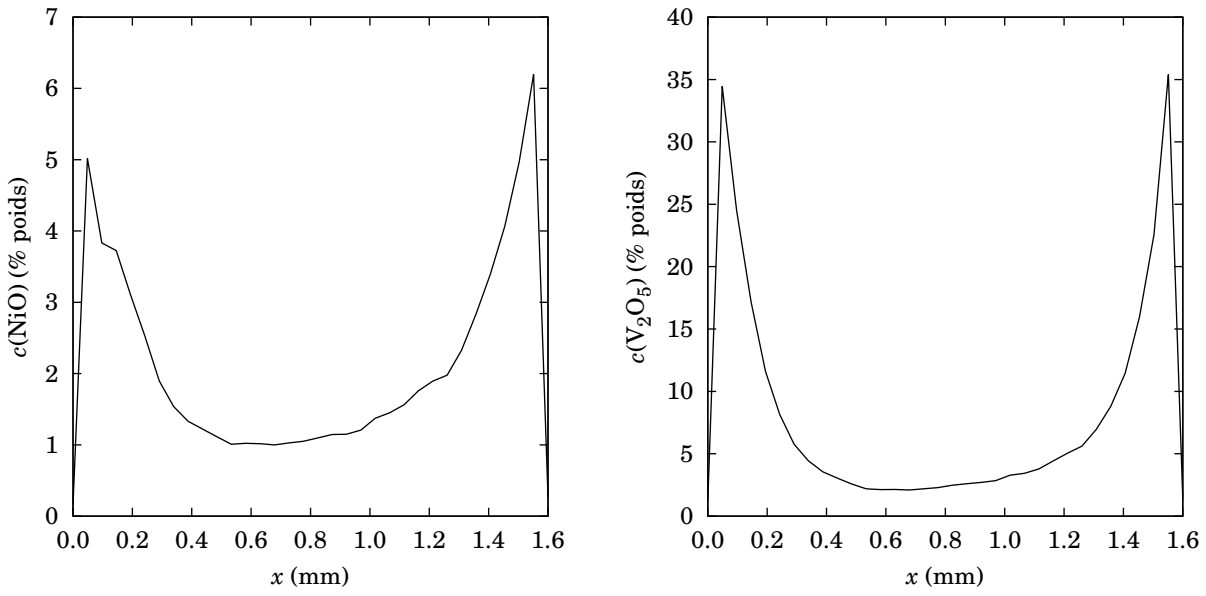


FIGURE 2.31: Exemple de profil moyen de répartition du nickel (gauche) et du vanadium (droite) sur un catalyseur d'hydrotraitement usé.

obtient $L = R/2$. Pour un dépôt infiniment fin en $x = \pm R$ ($c(x) = c_0\delta(x)$ avec $\delta(x)$ distribution de Dirac) on obtient $L = 0$.

Dans le cas d'un catalyseur contenant déjà le métal à l'état neuf, il conviendra de remplacer dans l'équation 2.2.15 le profil différence entre le catalyseur usé et le catalyseur neuf.

2.2.4.2 Lien avec la réactivité

La modélisation du profil de dépôt est complexe car le dépôt de métal bouche peu à peu la porosité du catalyseur et modifie par conséquent ses propriétés de transport. Le lien entre la longueur de pénétration L et l'efficacité catalytique ϕ ne peut donc se faire analytiquement que dans le cadre d'approximations . En supposant un grain sphérique de rayon R isotherme, une cinétique d'ordre 1 du dépôt, en négligeant le bouchage des pores et le régime transitoire, le profil de concentration $C(x,t)$ dans le grain s'écrit (voir tableau 1.1) :

$$C(x,t) = 3c_S \frac{\sinh\left(\frac{3x}{R}\phi\right)}{\sinh(3\phi)} \exp(kt) \tag{2.2.16}$$

avec c_S la concentration en précurseur de métal en surface du grain, et k la constante de vitesse de la réaction. Si on injecte cette expression de $C(x,t)$ dans l'équation 2.2.15, on obtient :

$$L = R\left(1 - \frac{\cosh(3\phi) - 1}{3\phi \mathrm{Shi}(3\phi)}\right) \tag{2.2.17}$$

avec Shi la fonction sinus hyperbolique intégrale.

Pour $\phi \ll 1$, on trouve :

$$l = \frac{L}{R} \approx \left(\frac{1}{2} - \frac{\phi^2}{8}\right) \tag{2.2.18}$$

On retrouve bien $L = R/2$ pour $\phi = 0$, c'est à dire pour un profil uniforme. Pour $\phi \gg 1$, on a :

$$l \approx \frac{1}{3\phi} \tag{2.2.19}$$

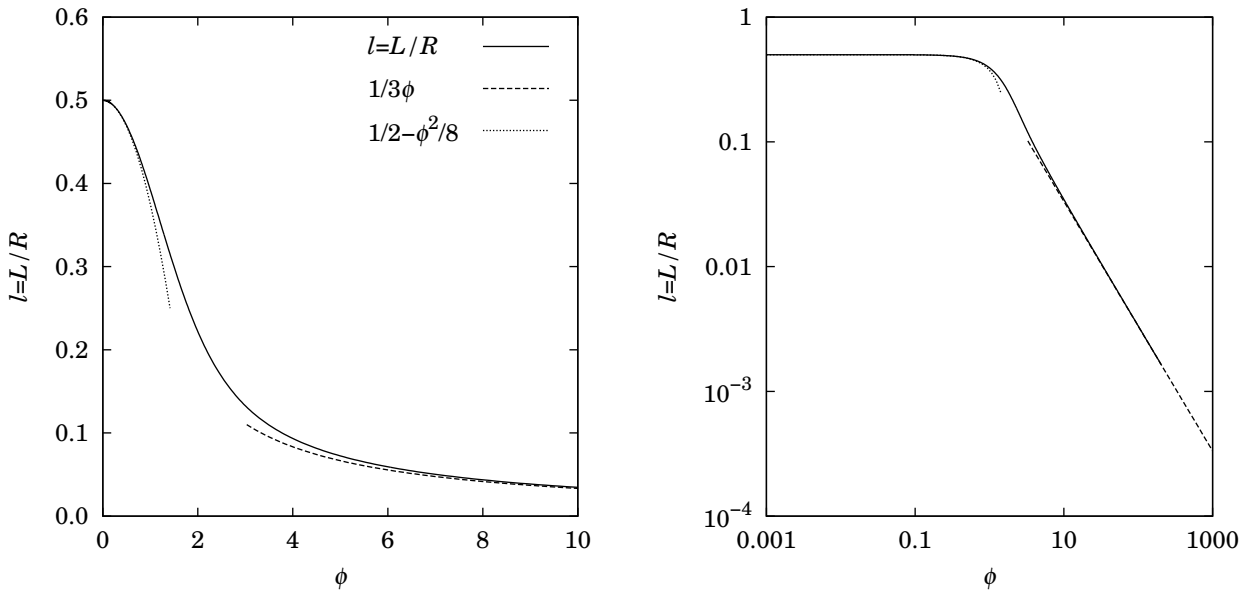


FIGURE 2.32: Dépendance entre la longueur moyenne de pénétration d'un métal $l = L/R$ en fonction du module de THIELE ϕ pour un grain sphérique.

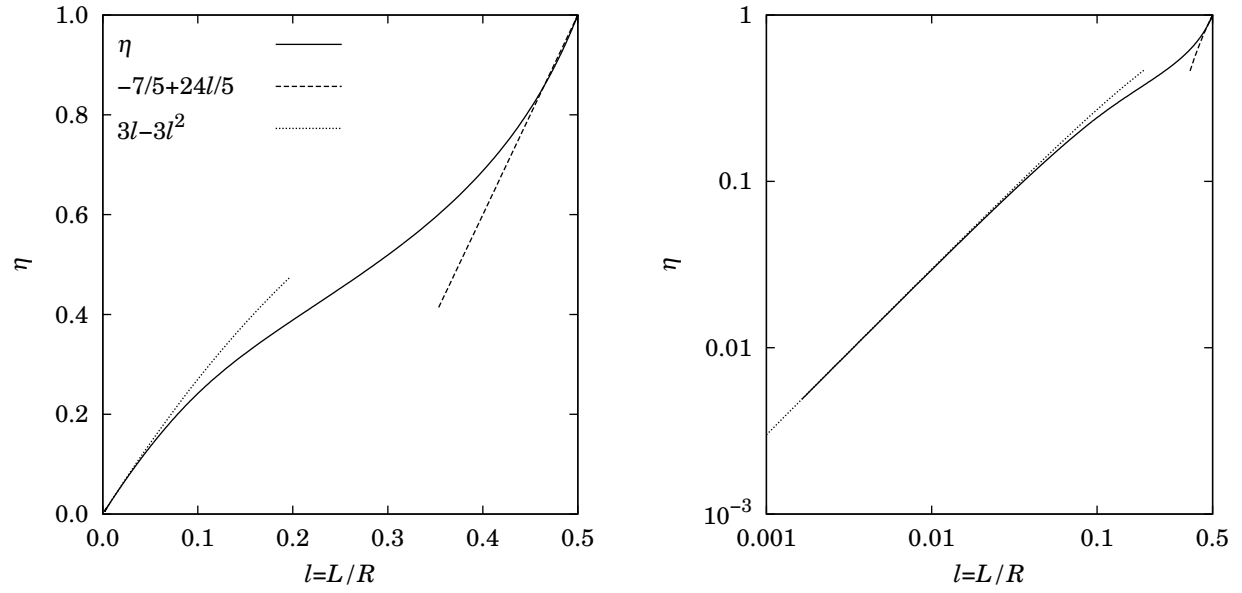


FIGURE 2.33: Dépendance de l'efficacité catalytique η en fonction de la longueur moyenne de pénétration d'un métal $l = L/R$ pour un grain sphérique.

La figure 2.32 montre la relation entre la longueur moyenne de pénétration du métal l et le module de THIELE ϕ pour un grain sphérique isotherme, en négligeant le régime transitoire et le bouchage de pores. On peut alors directement relier l'efficacité catalytique η (tableau 1.1) à la longueur moyenne de pénétration L via une courbe paramétrée par ϕ présentée figure 2.33.

Pour $\phi \ll 1$ on a :

$$\begin{cases} \eta \sim & 1 - \frac{3\phi^2}{5} \\ l \sim & \frac{1}{2} - \frac{\phi^2}{8} \end{cases} \tag{2.2.20}$$

d'où pour les profils bien répartis où $\phi \ll 1$:

$$\eta \sim -\frac{7}{5} + \frac{24}{5} l \tag{2.2.21}$$

Pour $\phi \gg 1$ on a :

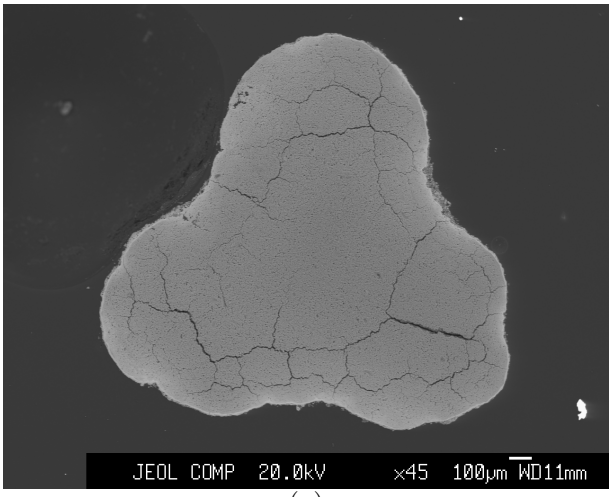
$$\begin{cases} \eta \sim & \frac{3\phi - 1}{3\phi^2} \\ l \sim & \frac{1}{3\phi} \end{cases} \tag{2.2.22}$$

d'où pour les profils en croûte où $\phi \gg 1$:

$$\eta \sim 3l - 3l^2 \tag{2.2.23}$$

2.2.4.3 Exemple d'exploitation des profils

La figure 2.34 montre un cliché d'un extrudé trilobe utilisé pour la mesure des profils de la figure 2.31. Par analyse d'image (voir section 3.2.1), nous pouvons segmenter ce cliché, boucher les trous et lisser ses bords. Si la mesure du profil a été faite sur des extrudés suffisamment longs, le rapport V/S du trilobe est égal au rapport A/P mesuré sur l'image segmentée avec A l'aire de la zone blanche et P son périmètre. Le rayon de sphère équivalent est pris égal à $R = \frac{3V}{S}$. Une moyenne sur cinq images sur cinq extrudés donne $R = 996$ µm. Le tableau 2.7 montre les résultats de l'exploitation des profils de la figure 2.31. On observe que le catalyseur n'est pas utilisé de façon optimale ($\phi > 1$ ce qui implique $\eta < 1$) et que le nickel est plus efficacement piégé que le vanadium.



(a)

(b)

FIGURE 2.34: Exemple d'un cliché MEB en électrons rétrodiffusés (a) et cliché segmenté (b) pour le calcul du rapport V/S.

TABLEAU 2.7: Exploitation des profils de la figure 2.31 par un modèle grain sphérique. Le rayon équivalent R de l'extrudé trilobe est pris égal à $\frac{3V}{S}$.

	Ni	V
L (µm)	258	192
L/R	0,259	0,193
ϕ	1,74	2,24
η	0,464	0,380

2.3 Conclusion

Nous avons vu que l'étude des catalyseurs en limitation diffusionnelle interne impliquait une connaissance des vitesses de réaction, de diffusion et de la taille des grains ou des zones actives. Nous avons choisi de développer ou d'adapter des méthodes de caractérisation pour étudier chacun de ces points. L'étude des phénomènes de diffusion a de plus nécessité un travail de compréhension pour définir quel niveau de détail était nécessaire pour décrire finement le transport de matière. Les avancées que j'ai obtenu ont été les suivantes :

- une meilleure description de la structure (par comparaison de simulations de diagrammes de DRX et des clichés MET haute résolution avec des données expérimentales) ou de la localisation (par la mise en œuvre de la tomographie électronique) de nanoparticules de palladium pour les catalyseurs d'hydrogénation sélective ;
- des méthodologies de segmentation semi-automatiques de clichés de microscopie électronique qui, couplées avec un traitement statistique des données permettent de remonter à la taille moyenne en volume, à une dispersion, ...
- l'utilisation de la microsonde de Castaing ou de la microscopie optique pour corréler l'épaisseur de croûte à l'activité pour les catalyseurs d'hydrogénation sélective au palladium. Une extension de cette méthodologie a été proposée pour quantifier l'efficacité catalytique des catalyseurs d'hydroconversion des résidus.
- la démonstration qu'un modèle simple milieu avec une isotherme de type Langmuir est suffisant pour décrire le transport de grosses molécules dans la porosité des supports et catalyseurs d'hydroconversion des résidus, même bimodaux (à deux échelles de porosité).

Cette stratégie mise en œuvre sur des systèmes plutôt simples sera répétée sur des systèmes plus complexes, bifonctionnels. On recherchera alors des méthodologies permettant de caractériser l'équilibre entre les deux fonctions. Cela fait l'objet du prochain chapitre.

3 Catalyseurs bifonctionnels

3.1 Homogénéité des supports silice-alumine amorphe

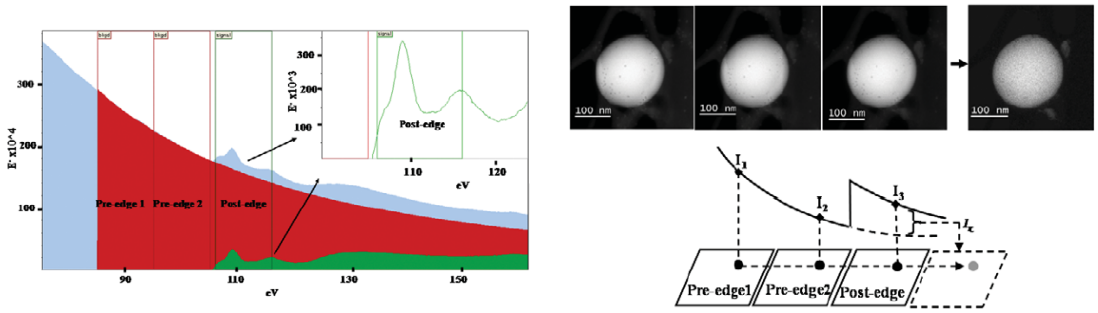
3.1.1 La nanotomographie analytique pour l'étude des catalyseurs hétérogènes

La tomographie électronique permet d'imager les matériaux en trois dimensions avec une résolution de l'ordre du nanomètre. Elle reste néanmoins limitée à des systèmes pour lesquels les phases présentes ont des numéros atomiques moyens $\bar{Z}$ significativement très différents (en mode champ clair), ou significativement différents (en mode balayage en champ sombre annulaire grand angle). Dans le cas des supports silice-alumine amorphe, les numéros atomiques moyens des deux phases alumine et silice sont égaux, $\bar{Z}_{SiO_2} = \bar{Z}_{Al_2O_3} = 10$. Il est donc nécessaire de trouver une technique permettant d'imager de façon chimiquement sélective des projections de l'échantillon. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet l'acquisition de ce type de projection. Elle est devenue récemment possible sur les microscopes modernes par la disponibilité commerciale de spectromètres de pertes d'énergie permettant de travailler en mode image ainsi que des logiciels de pilotage et d'acquisition automatique de séries de projections. Sa sensibilité faible pour les éléments lourds ne l'a pas empêchée d'être appliquée pour l'étude des catalyseurs hétérogènes [89]. La tomographie analytique a été originalement développée par les équipes de Midgley [90] et Möbus [91,92]. Néanmoins les résolutions reportées de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ne correspondaient ni à la limite théorique (de l'ordre du nanomètre), ni à la résolution nécessaire pour la caractérisation des phases actives ou supports mixtes amorphes. La thèse de Lucian Roiban **[T2]** a donc été entreprise en collaboration avec Ovidiu Ersen de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg pour améliorer la résolution spatiale et évaluer l'apport de la technique pour les catalyseurs hétérogènes.

3.1.1.1 Méthodologie générale

La nanotomographie analytique combine l'imagerie en énergie filtrée (EFTEM) avec la tomographie analytique. La première étape consiste donc à obtenir des projections élémentaires en EFTEM dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément. La seule méthodologie possible est la technique des trois fenêtres dont le principe est décrit figure 3.1. Trois images filtrées en énergie sont acquises proches du seuil de l'élément d'intérêt. Les deux images avant le seuil (*pre-edge*) permettent d'évaluer le fond qui est soustrait à l'image acquise après le seuil (*post-edge*) pour extraire le signal élémentaire.

La reconstruction par nanotomographie nécessite de réaligner précisément les projections avant reconstruction. En effet les jeux mécaniques du porte-échantillon ne permettent pas de garantir un repositionnement de l'objet à la taille du pixel (souvent de l'ordre ou inférieure au nanomètre) près. Cette étape est généralement effectuée à l'aide de points caractéristiques de l'image : les marqueurs. Ces points sont souvent ajoutés à l'échantillon par dépôt d'une solution de particules colloïdales d'or qui donnent des zones très contrastées sur les projections. Malheureusement ces marqueurs sont invisibles sur les projections élémentaires et très peu visibles sur les images filtrées en énergie (voir figure 3.1 (b)). Il est donc nécessaire d'acquérir pour chaque angle d'inclinaison, une image en perte nulle pour laquelle les marqueurs sont clairement visibles. Une fois ces quatre projections acquises, il est nécessaire de réaligner les images filtrées en énergie sur l'image de perte nulle. En effet, le spectromètre de perte d'énergie n'image pas deux fenêtres de perte d'énergie différentes sans un petit décalage spatial. De plus une dérive du spectromètre à long terme est inévitable et les temps



(a) (b)

FIGURE 3.1: (a) Spectre EELS enregistré près du seuil de l'élément d'intérêt (ici Si-L_{23}) sur l'ensemble de l'échantillon avec les fenêtres d'énergie utilisées pour acquérir les images filtrées en énergie. Encart : signal élémentaire (ici du silicium) après soustraction du fond. (b) Images filtrées en énergie acquises sur les trois fenêtres (du seuil Si-L) et image élémentaire (du Si). Ces images sont obtenues par extraction pixel par pixel du signal élémentaire à partir des trois fenêtres comme schématisé à droite.

d'acquisition des images filtrées doivent être assez long pour avoir un bon rapport signal sur bruit. Le principe de la nanotomographie est alors, tel que schématisé sur la figure 3.2 :

- pour chaque angle d'inclinaison :
  - pour chaque élément d'intérêt :
    - acquérir une image en perte nulle ;
    - acquérir trois images proches d'un seuil de cet élément ;
    - ré-aligner ces trois images sur l'image de perte nulle ;
    - calculer pixel à pixel l'image élémentaire ;
- pour chaque élément :
  - aligner l'ensemble des images de perte nulle associées à l'aide des marqueurs ;
  - appliquer le même alignement pour l'image élémentaire ;
  - reconstruire le volume élémentaire.
- reconstruire un volume à partir d'une série de projections en perte nulle.
- combiner les informations de densité (volume de perte nulle) et élémentaires pour localiser, en trois dimensions, les éléments présents dans l'échantillon.

3.1.1.2 Validation sur un échantillon simple

La reconstruction tomographique exige que le signal contenu sur les projections soit proportionnel à l'épaisseur de masse traversée. Pour les images élémentaires, ce fait n'est exact que pour les épaisseur faible par rapport au libre parcours moyen inélastique pour qu'il n'y ait pas de diffusion multiple. Nous avons vérifié la validité de la reconstruction tomographique à partir de projections élémentaires sur une bille de silice pure d'environ 200 nm. La figure 3.3 montre le profil radial de l'intensité d'une projection, comparé au profil théorique pour une sphère parfaite. On observe un très bon accord. La présence de diffusions multiples aurait impliqué une saturation du signal à partir du diamètre de la bille.

Pour valider la reconstruction, la figure 3.4 présente le volume obtenu à partir des projections de perte nulle (sensibles à la densité) avec le volume issu des projections élémentaire du Si. Malgré un bord moins net pour le volume élémentaire (projections plus bruitées), on observe un très bon accord entre les deux volumes.

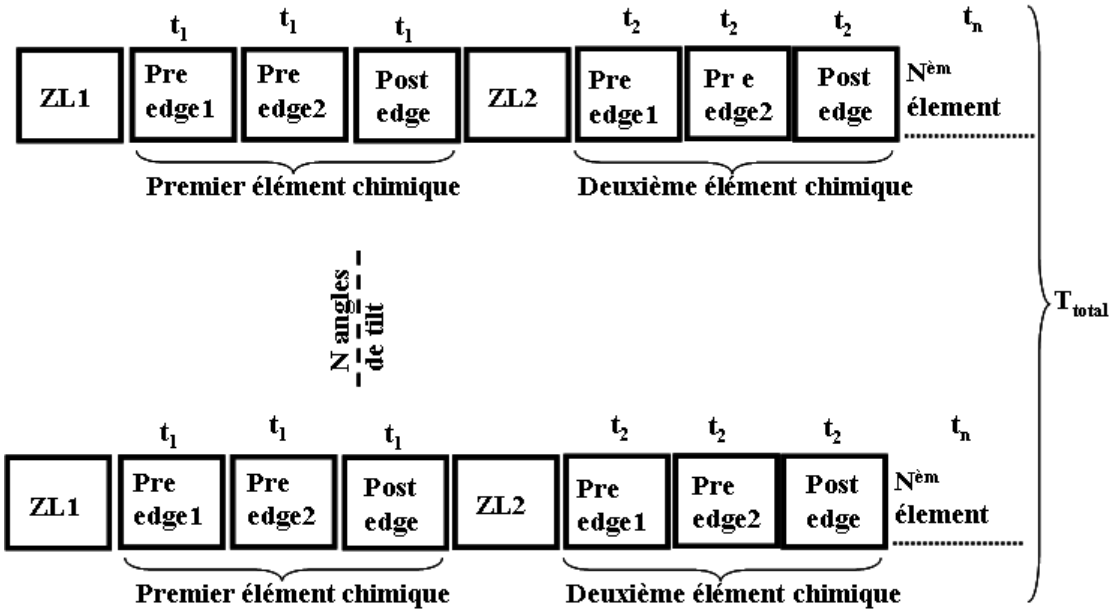


FIGURE 3.2: Principe de l'acquisition en nanotomographie analytique. Pour chaque angle d'inclinaison de l'échantillon, il est nécessaire d'acquérir 4 projections pour chaque élément analysé : trois pour obtenir une image élémentaire par la méthode des trois fenêtres et une pour une image sensible à la densité.

3.1.2 Étude d'une série de Silice-alumine

Les résultats de la thèse de LUCIAN ROIBAN ont complétés par des mesures de caractérisation de surface par XPS, d'acidité de surface par adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge et de coordination de l'aluminium par résonance magnétique nucléaire. Ces mesures complémentaires ont permis de proposer une méthodologie de mesure de la densité de sites forts de BRØNSTED par tomographie analytique.

3.1.2.1 Échantillons étudiés

Dans les aluminosilicates, les sites acides de BRØNSTED, utiles pour réaliser le craquage de molécules hydrocarbonées se trouvent sur les aluminium en coordinence tétraèdrique [93]. Les propriétés acides des silice-alumine amorphes dépendent donc du rapport molaire entre silicium et aluminium, du degré d'homogénéité et de l'accessibilité des sites [94]. Différentes méthodes de synthèse per-

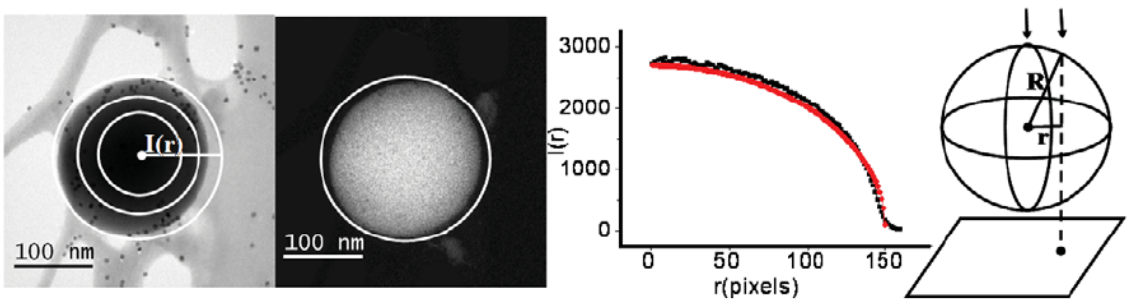


FIGURE 3.3: Distribution radiale de l'intensité $I(r)$ du cœur au bord de la bille. La dépendance de I en fonction de r est montrée à droite en noir pour une image élémentaire en Si représentative et en rouge pour la loi théorique ($I = I_0\sqrt{R^2 - r^2}$).

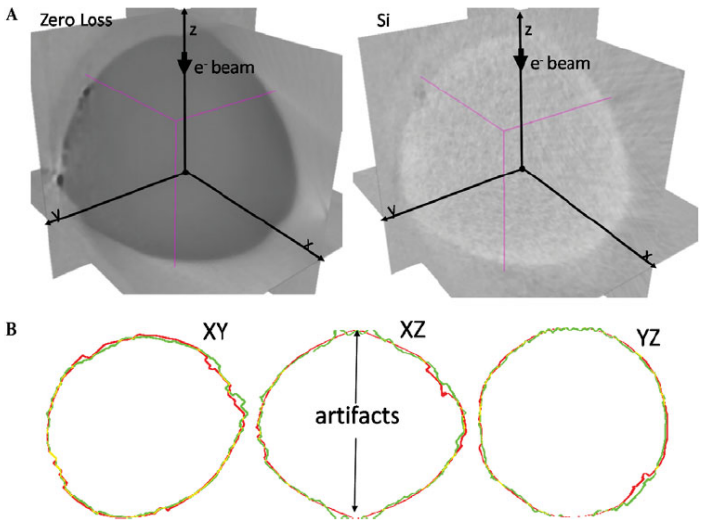


FIGURE 3.4: A : Coupes orthogonales extraites des reconstructions des projections de perte nulle (gauche) et des projections élémentaires du Si (droite). B : Contours de la bille de silice tirées des reconstructions des projections de perte nulle (rouge) et des projections élémentaires du Si (vert). Avant segmentation, le volume élémentaire du Si a été débruité.

mettent d'obtenir des solides plus ou moins homogènes et ayant des propriétés acides de surface différentes. Pour cette étude, quatre solides ont été obtenus par deux voies de synthèse différentes :

- mélange mécanique d'une poudre de boehmite (source d'aluminium) et d'une suspension colloïdale de silice (source de silicium), AS1 ;
- mélange d'une poudre de boehmite et d'une solution d'acide silicique frais, AS2.

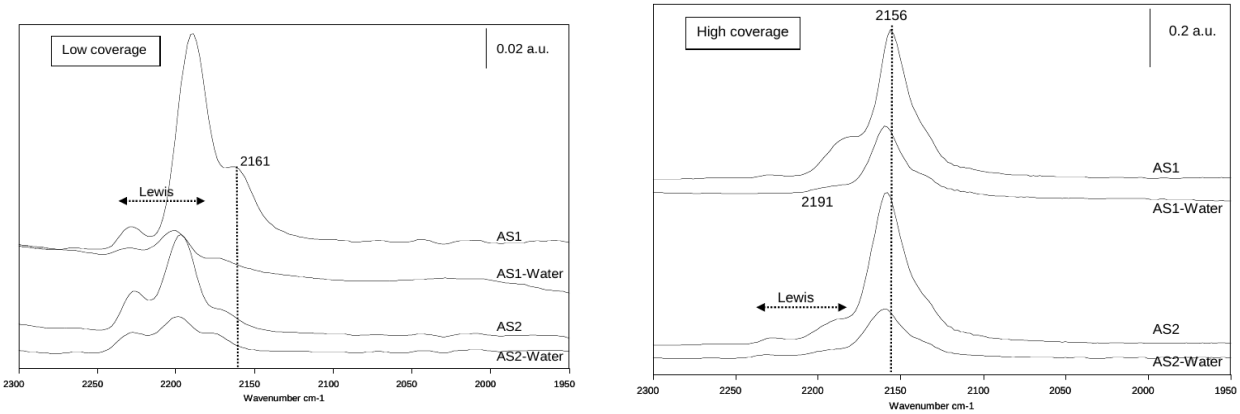
Les pâtes obtenues par ces deux voies de synthèse ont été ensuite calcinées sous deux conditions, air sec ou en présence de vapeur d'eau. Le traitement sous vapeur d'eau est connu pour altérer profondément la texture des solides obtenus [95, 96] et redisperser la silice [94]. Le tableau 3.1 résume les caractéristiques et leur composition globale déterminée par fluorescence des rayons X (FX)

TABLEAU 3.1: Silice-alumine amorphes étudiées, surface spécifique S_{BET} et composition globale déterminée par fluorescence X.

Échantillon	Méthode de synthèse	Calcination	S_{BET} en m^2/g	Composition % masse par FX	
				SiO_2	Al_2O_3
AS1	Boehmite Suspension de silice	550°C air sec	255	33,3	66,7
AS1-Water	Boehmite Suspension de silice	750°C vapeur	181	33,3	66,7
AS2	Boehmite Acide silicique	550°C air sec	424	35,8	64,2
AS2-Water	Boehmite Acide silicique	750°C vapeur	214	35,8	64,2

Tableau 3.2: Analyse de surface par XPS.

Échantillon	SiO_2	Al_2O_3
AS1	10,3	89,7
AS1-Water	28,4	71,6
AS2	33,6	66,4
AS2-Water	34,0	66,0



Bas taux de couverture en CO Haut taux de couverture en CO

Figure 3.5: Spectres d'absorption infrarouge soustraits du spectre du support dans la région des vibrations de la liaison CO.

3.1.2.2 Analyse élémentaire de surface

Les résultats des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X sont reportées dans le tableau 3.2. On remarque un enrichissement de la surface en aluminium très important pour AS1. Pour cet échantillon, le traitement thermique (AS1-Water) a un effet important avec une composition de surface se rapprochant de la composition globale. Pour l'échantillon AS2, le traitement thermique n'a pas d'effet et la composition de surface est égale à la composition globale.

3.1.2.3 Mesures d'acidité de surface par adsorption de CO

La figure 3.5 montre les spectres d'absorption infrarouge en transmission des échantillons soumis à des quantités croissantes et contrôlées de CO. Les bandes observées correspondent à du CO adsorbé et ont un nombre d'onde d'autant plus grand que le site d'adsorption perturbe la liaison CO.

Les quantités de CO adsorbées à saturation sont reportées dans le tableau 3.3. L'aire sous les pics est corrigée de la masse d'échantillon et normalisée par la surface spécifique. La mesure reste en unités arbitraire, les coefficients d'extinction molaire n'étant pas connus. La forte hétérogénéité de force des sites, visible par déplacement du maximum de pic avec le taux de couverture en CO (figure 3.5) rends impossible la séparation entre sites typiques des silices-alumines (SiOHAl vers 2170 cm^{-1}) et ceux provenant de l'alumine (AlOH vers 2160 cm^{-1}) ou de la silice (SiOH vers 2140 cm^{-1}). On observe une forte diminution de la densité de site de Brønsted lors du traitement thermique.

3.1.2.4 Nanotomographie analytique

La figure 3.6 présente des coupes des volumes d'un grain pour chaque échantillon. La couleur de chaque point est donnée par le signal de l'aluminium pour le rouge, le signal du silicium pour vert et les zones de faible densité (porosité) tirée du négatif du signal de perte nulle pour le bleu. On observe clairement, sur tous les échantillons, des zones riches en aluminium (zones rouges) et d'autres riches en silicium (zones vertes). Très peu de zones sont constituées d'un mélange intime et équimolaire

Tableau 3.3: Nombre de sites obtenus par spectroscopie infrarouge.

Échantillon	Lewis fort u.a./m²	Lewis moyen ou faible u.a./m²	Brønsted u.a./m²
AS1	4	64	337
AS1-Water	3	20	215
AS2	5	23	205
AS2-Water	6	14	150

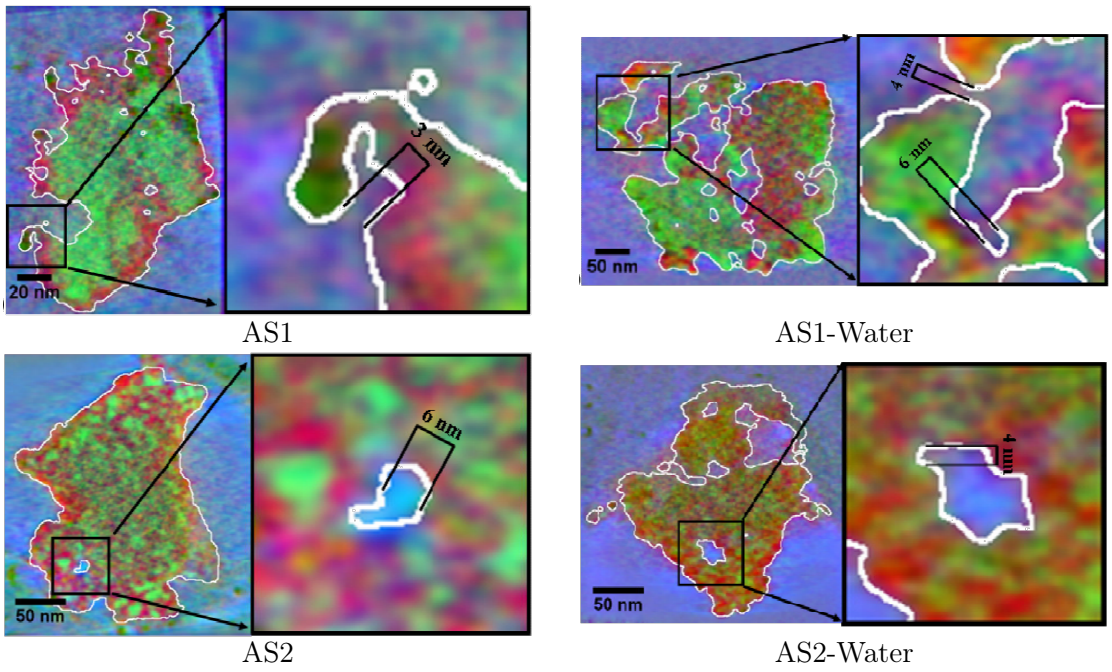


Figure 3.6: Coupes des volumes de nanotomographie. L'aluminium est représenté en rouge, le silicium en vert, la porosité en bleu.

à l'échelle du nanomètre (peu de zones jaunes). Les plus petits détails observables sont de l'ordre de quelques nanomètres. Les échantillons obtenus par mélange mécanique d'oxydes préformés (AS1 et AS1-Water) sont globalement plus hétérogènes que ceux formés à partir de boehmite et d'acide silicique. La nanotomographie analytique apporte ainsi sur ces solides, un regard nouveau.

La figure 3.7 présente les volumes segmentés de nanotomographie analytique sur un grain de chaque échantillon. A partir de ces volumes segmentés, il est possible de calculer quelle espèce chimique est présente en surface. Le tableau 3.4 présente les résultats obtenus à partir des volumes de la figure 3.7. La première remarque est que la surface spécifique obtenue par tomographie est d'un ordre de grandeur plus faible que la surface mesurée par adsorption d'azote du à une résolution insuffisante. La teneur volumique est assez éloignée de la teneur globale. Ceci est le résultat du choix des grains analysés fait par EDX pour avoir des teneurs en aluminium et silicium proches. Les deux échantillons AS1 et AS2 sont enrichis en alumine en surface et le traitement thermique rétabli une teneur en surface égale à la teneur volumique. On remarque également sur la figure 3.7 que les échantillons traités sous vapeur (AS1-Water et AS2-Water) sont globalement plus homogènes que leur précurseur. La nanotomographie met ici clairement en lumière le processus de réarrangement important de la texture et de la chimie de surface généré par le traitement à la vapeur de silices-alumines amorphes.

TABLEAU 3.4: Résolution, surface spécifique et composition volumique et surfacique extraites des volumes de tomographie analytique.

Échantillon	Résolution (nm)	Surface spécifique (m^2/g)	Teneur en volume (%)		Teneur en surface (%)	
			SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3
AS1	4	79	51±3	48±3	31±3	68±3
AS1-Water	12	33	54±3	46±3	49±3	51±3
AS2	7	30	50±2	50±2	34±3	65±3
AS2-Water	7	38	51±3	51±3	51±1	49±1

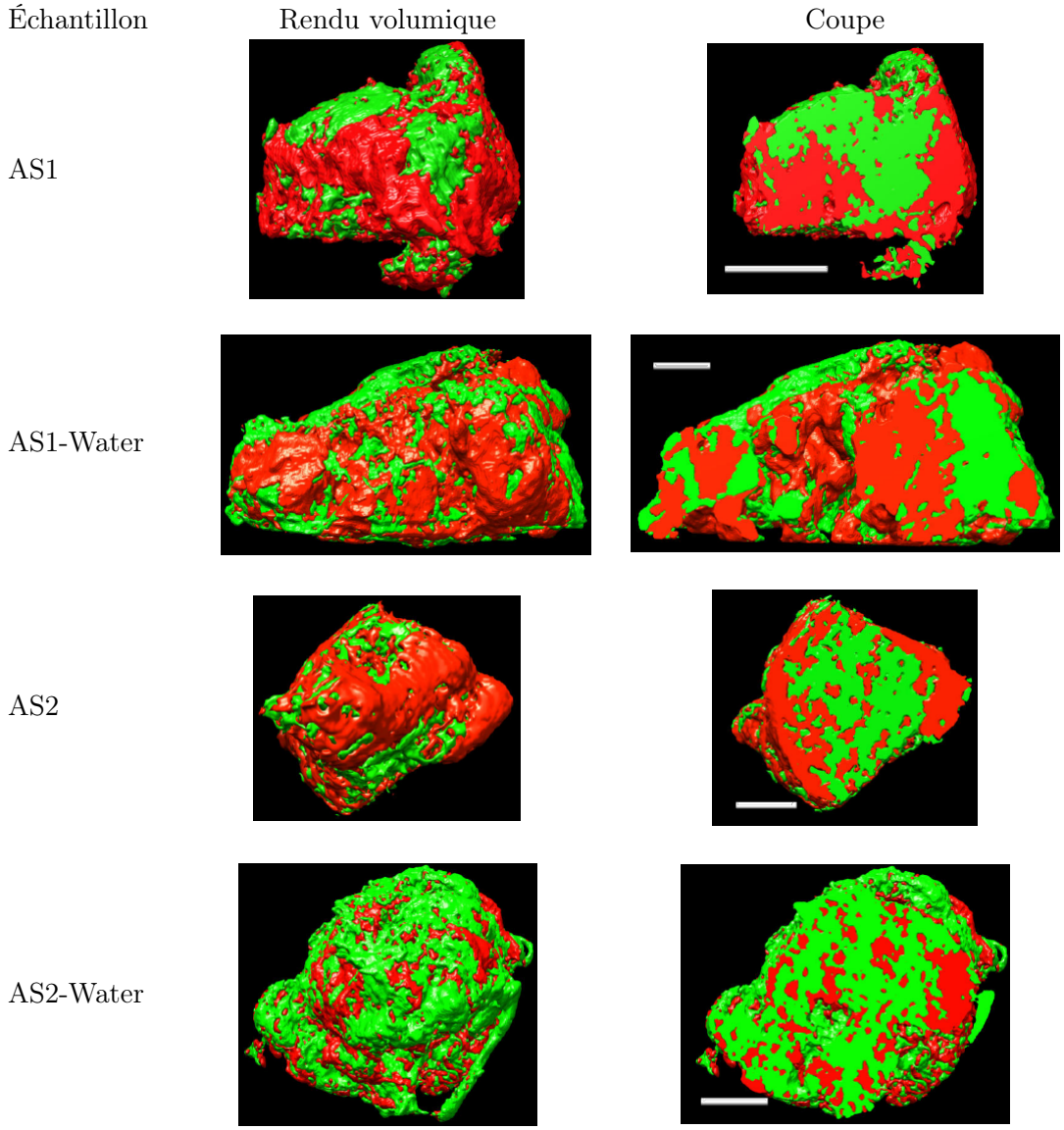


FIGURE 3.7: Volumes segmentés des reconstructions en nanotomographie analytique des quatre échantillons. L'aluminium est représenté en rouge, le silicium en vert. La barre d'échelle représente 50 nm.

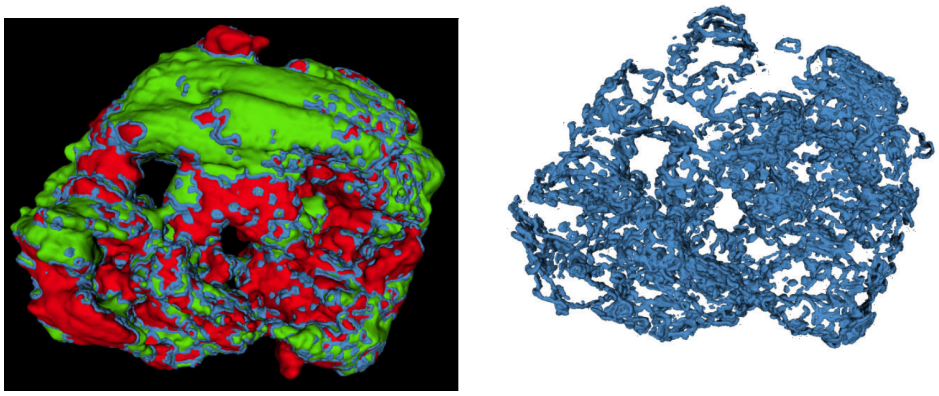


FIGURE 3.8: Représentation de la ligne (en bleu) formée par les points triples en contact avec l'alumine (en rouge), la silice (en vert) et le vide (transparent) pour l'échantillon AS1-Water. La ligne a été dilatée de quatre voxels pour pouvoir être visualisée.

TABLEAU 3.5: Longueur de la ligne de points triples.

Échantillon	Longueur (10^8 m/g)	Longueur (10^8 m/m²)
AS1	390	4.94
AS1-Water	177	5.36
AS2	335	11.6
AS2-Water	170	4.47

3.1.2.5 Corrélation avec la nanotomographie analytique : ligne active

Les solides étant formés de zones riches en alumine ou riches en silice, les sites acides de BRØNSTED SiOHAl se trouvent donc majoritairement à l'interface de ces zones. De plus, seules les interfaces alumine-silice de surface seront accessibles pour la catalyse. Nous avons donc cherché à mesurer la longueur de la ligne formée par les points triples en contact avec l'alumine, la silice et le vide. La longueur de cette ligne par unité de volume du solide doit être corrélée avec la densité de sites acides forts de BRØNSTED. La figure 3.8 montre cette ligne points triples pour l'échantillon AS1-Water. Le tableau 3.5 reporte les longueurs obtenues pour les quatre échantillon, soit par unité de masse, soit par unité de surface en renormalisant par la surface spécifique obtenue par nanotomographie par cohérence. Ces longueurs sont difficiles à corréler avec la densité de sites de BRØNSTED pour deux raisons :

- la résolution de la nanotomographie analytique ne permet pas de retrouver toute la surface spécifique du solide ;
- le dénombrement de sites par infrarouge de CO ne fait pas la distinction entre les différents sites de BRØNSTED et ne comptabilise pas uniquement les sites de type SiOHAl.

Néanmoins, nous montrons les perspectives d'application de la nanotomographie analytique sur les supports oxyde mixte et la richesse des informations que la méthode est susceptible d'apporter.

3.2 Supports mixtes alumine-zéolithe

3.2.1 Outils de traitement et d'analyse d'images

L'exploitation d'images de supports ou de catalyseurs permet de remonter à de nombreuses caractéristiques morphologiques comme par exemple :

- La répartition de la phase active au sein d'un grain de catalyseur (voir § 2.1.3.2) ;
- La proportion volumique de phases ;

– La taille de grains, d'amas, ou de particules ;
– La densité d'objets ;
– La distance moyenne entre objets ;
– ...

Les images en électrons rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage ou en champ sombre annulaire grand angle en microscopie électronique en transmission à balayage (STEM-HAADF) donnent un contraste de numéro atomique local. Les phases de grand numéro atomique moyen apparaissent ainsi plus claires que des phases de plus faible numéro atomique. Ce lien entre luminosité sur l'image et phase implique qu'une segmentation de l'image par l'histogramme de niveaux de gris apporte d'emblée une segmentation des phases lorsque celles-ci ont un contraste suffisant. L'exploitation de ces clichés nécessite typiquement quatre étapes :

– Le pré-traitement des images (optimisation du contraste, débruitage) ;
– La segmentation des phases ;
– L'analyse (mesure de taille d'objets, de distances entre objets, ...) ;
– Le traitement des données (calcul de taille moyenne, histogramme, ...).

On trouve dans la littérature, des outils pour la première étape assez robustes et faciles à programmer. La dernière étape est souvent très spécifique à une application donnée et se prête mal au développement d'outils généraux (voir tout de même un exemple dans le § 2.1.2). En revanche, les étapes de segmentation et d'analyse d'images se prêtent bien au développement d'outils génériques pouvant être réutilisés pour différentes microscopies sur différents types de catalyseurs ou supports. J'ai donc encadré deux stages de Master 2 afin d'implémenter des méthodologies de segmentation et d'analyse d'images dans des modules pouvant être facilement réutilisés, soit dans une plateforme de traitement de l'image et du signal développée à IFPEN (INDIGO), soit dans des logiciels pour l'acquisition automatique d'images.

3.2.1.1 Outils de segmentation d'images

Ce travail a fait l'objet du stage de Master 2 de Viet-Dung Tran que j'ai proposé et encadré **[M2]**. On trouve dans la littérature de nombreuses méthodes pour segmenter une image à partir de son histogramme en niveaux de gris. Le but de ce travail était de :

– Identifier et implémenter dans des modules réutilisables les techniques "classiques" de segmentation d'image par l'histogramme en niveaux de gris ;
– Identifier, tester et implémenter des algorithmes rapides des méthodes précédentes. Lorsque le nombre de classes n à segmenter est grand (typiquement supérieur à 4), les méthodes classiques peuvent devenir trop lentes pour être utilisées, en particulier dans un contexte "temps réel" pour piloter de l'acquisition automatique d'images.
– Proposer une stratégie pour sélectionner automatiquement la "meilleure" méthode de segmentation pour une image donnée.

Le tableau 3.6 recense les différentes méthodes ayant été implémentées et leurs principales limites. La figure 3.9 montre les résultats des segmentations d'un cliché MEB sur section polie d'un catalyseur au cobalt sur alumine. La segmentation a été faite en trois phases (résine d'enrobage et porosité , support, cobalt) pour les six méthodes proposées. Visuellement, la méthode K-moyennes semble la plus fidèle à l'image d'origine. Nous avons proposé un moyen automatique de choix de la "bonne" méthode de segmentation en utilisant des critères de similarité des images. Deux critères de ressemblance, UIQ (*Universal Image Quality Index*) [103] et SSIM (*Structural Similarity Based Image Quality*) [104] sont calculés pour chaque image segmentée en prenant comme référence le cliché MEB avant segmentation.

Soit X et Y deux images formées de N pixels, notés respectivement x_i et y_i. On défini :

$$\begin{cases} \mu_X & = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i \\ \sigma_X^2 & = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu_X)^2 \\ \sigma_{XY} & = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu_X)(y_i - \mu_Y) \end{cases} \tag{3.2.1}$$

Tableau 3.6: Méthodes de segmentation d'images par l'histogramme en niveaux de gris implémentée lors de ce travail.

Méthode	Principe	Inconvénients
Otsu [97]	Maximisation de la variance inter-classes	Ne détecte pas les classes de faible occurrence Temps de calcul prohibitif pour $n > 4$
Entropie [98]	Maximisation de l'entropie informationnelle	Temps de calcul prohibitif pour $n > 4$
Entropie floue [99]	Maximisation de l'entropie floue informationnelle	Temps de calcul prohibitif pour $n > 4$
K-moyennes [100]	Groupement des données en n classes	Ne détecte pas les classes de faible occurrence Dépend du choix initial
Maximum d'espérance [101]	L'histogramme est modélisé comme une somme de contribution Gaussienne	Dépend du choix initial
h-maxima [102]	Détection des pics de l'histogramme par opérateur h-maxima puis des vallées entre les pics	Nécessite un histogramme avec des pics définis

Les trois facteurs définissant le critère de ressemblance Q_{UIQ} prennent en compte, respectivement, la perte de corrélation, la distorsion de luminance et la distorsion de contraste entre les deux images :

$$Q_{\mathrm{UIQ}} = \frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y} \frac{2\mu_X \mu_Y}{\mu_X^2 + \mu_Y^2} \frac{2\sigma_X \sigma_Y}{\sigma_X^2 + \sigma_Y^2} \tag{3.2.2}$$

Le critère de ressemblance Q_{UIQ} varie de -1 pour deux images très différentes à $+1$ pour deux images strictement identiques. Le critère de ressemblance Q_{SSIM} est défini par :

$$Q_{\mathrm{SSIM}} = \frac{(2\mu_X \mu_Y + C_1)(2\sigma_{XY} + C_2)}{(\mu_X^2 + \mu_Y^2 + C_1)(\sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + C_2)} \tag{3.2.3}$$

avec C_1 et C_2 deux constantes. Le critère Q_{SSIM} varie de 0 pour deux images dissemblables à $+1$ pour deux images identiques. Les valeurs des deux critères Q_{UIQ} et Q_{SSIM} sont reportées figure 3.9 et confirment bien le choix visuel : les meilleurs critères (plus proches de 1) sont obtenus pour la méthode K-moyennes. Ces critères permettent ainsi le choix automatique de la méthode de segmentation engendrant l'image segmentée la plus fidèle à l'image d'origine.

3.2.1.2 Outils d'analyse d'images

Dans le cadre du stage de Master 2 de Romain Échegut que j'ai proposé et encadré **[M3]**, nous avons implémenté plusieurs modules d'analyse d'images permettant de réaliser :

- le calcul de la distance d'un objet à ses plus proches voisins ;
- la séparation d'objets collés ;
- le calcul d'épaisseur locale des objets (épaisseur de croûte ou de fissure) ;
- le calcul de la granulométrie par ouverture d'objets.

La figure 3.10 montre quelques exemples d'applications pour chacun des modules implémentés.

La fonction distance aux plus proches voisins permet de qualifier la qualité de mélange d'un support ou la taille du domaine d'influence d'objets. La première étape de cette méthode est le calcul de la fonction distance initialisée aux objets et propagée à travers le fond de l'image. Sont également propagées les coordonnées du point source. La carte des distances est ensuite segmentée par ligne de partage des eaux. L'image est maintenant divisée en zones d'influence, chacune formée par un objet et son voisinage, et dans lesquelles la distance de chaque pixel à cet objet est inférieure

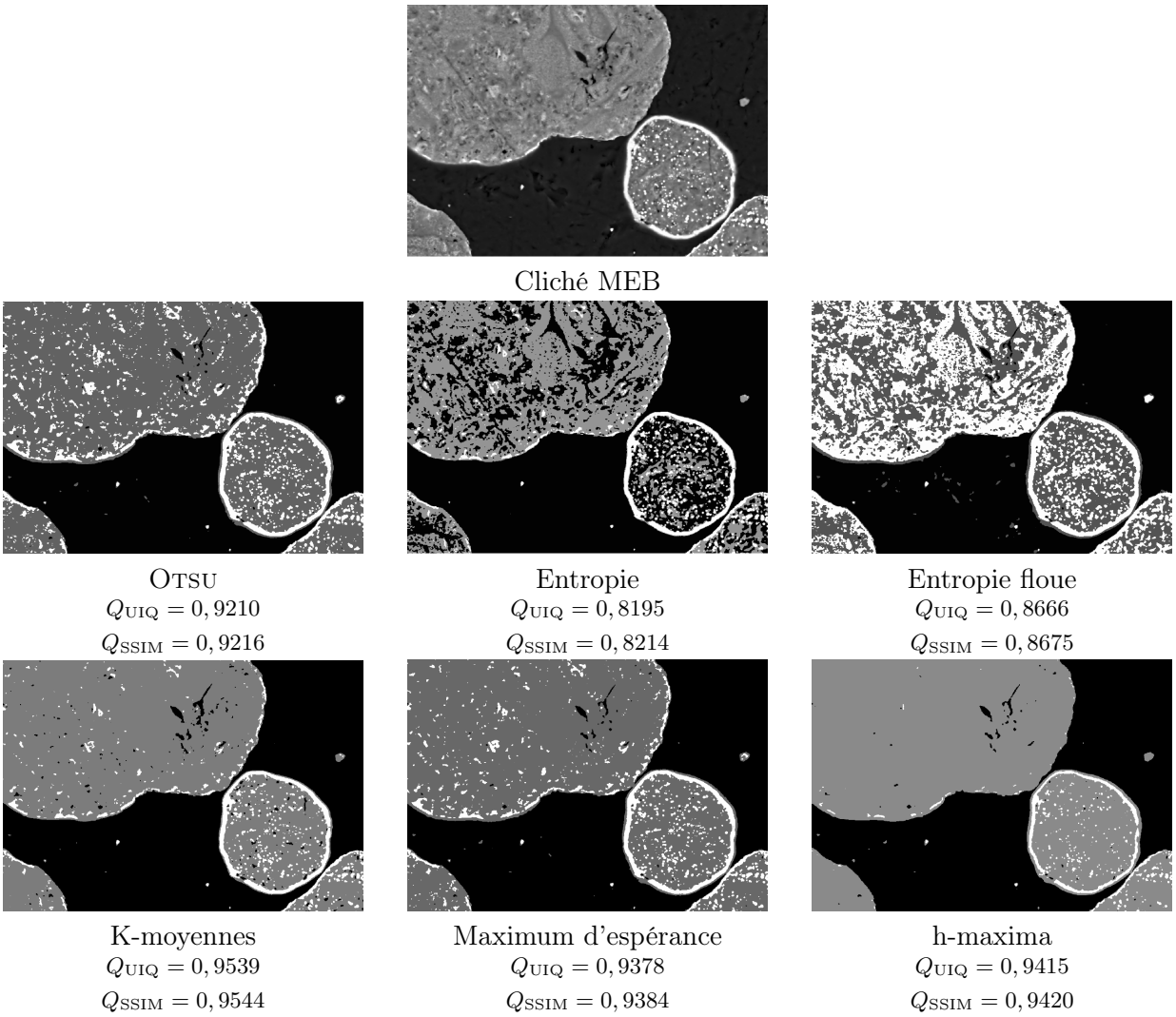


Figure 3.9: Résultats de la segmentation en trois phases d'un cliché MEB d'un catalyseur cobalt sur alumine par les différentes méthodes proposées tableau 3.6. Le critères de similarités Q_{UIQ} et Q_{SSIM} avec le cliché d'origine sont précisés.

à la distance à n'importe quel autre objet. L'objet B est compté comme plus proche voisin de l'objet A si et seulement si :

- A et B partagent une frontière commune de la ligne de partage des eaux ;
- il existe au moins un point sur la ligne de partage des eaux pour lequel le vecteur allant de ce point au point source correspondant de A et le vecteur allant de ce point au point source correspondant de B sont colinéaires.

La fonction séparation d'objet permet de séparer des objets réguliers (proches d'un disque) qui sont agglomérés. Le principe de la méthode est décrit figure 3.11. On utilise le calcul de la fonction distance à l'intérieur des objets puis les objets sont marqués en recherchant les maxima de la fonction distance. Une fusion des marqueurs d'objets est opérée (calcul du barycentre) si la distance entre deux marqueurs est inférieure à la taille du plus petit objet à séparer. Une fois les marqueurs acquis, la limite de séparation est obtenue par ligne de partage des eaux initialisée à ces marqueurs et propagée sur le complémentaire de la fonction distance précédemment calculée. Les marqueurs se trouvent alors au niveau des minima locaux de cette fonction, créant ainsi un bassin versant par marqueur. Les objets sont enfin séparés en annulant les pixels correspondant à la ligne de partage des eaux.

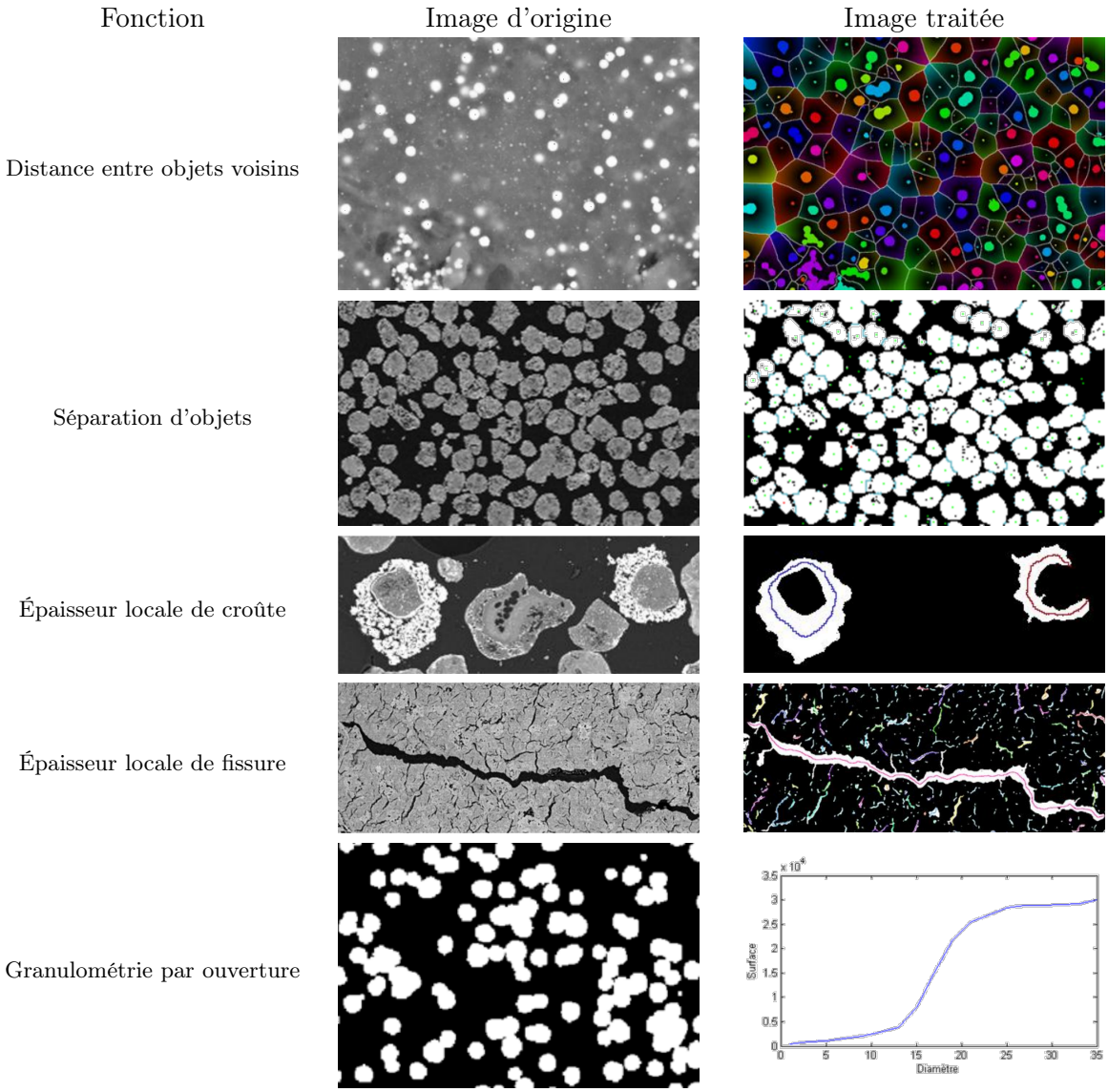


FIGURE 3.10: Quelques exemples d'applications des routines d'analyse d'images implémentées.

Pour la mesure d'épaisseur locale, la fonction distance est propagée à l'intérieur des objets. Les lignes médianes morphologiques sont ensuite obtenues par ligne de partage des eaux de cette fonction. Enfin, les distances aux points de la ligne de partage des eaux rendent possible les mesures d'épaisseur d'objets. Dans le cas des objets à trous, il nous faut obtenir la ligne médiane morphologique séparant les trous du bord extérieur de l'objet à égale distance. Les marqueurs de la fonction distance sont alors le bord extérieur de l'objet, ainsi que les bords des trous présents dans l'objet. Pour les objets pleins, il est nécessaire de déterminer les deux points extrêmes des objets pour distinguer longueur et largeur. Les points extrêmes sont les deux points d'un objet les plus éloignés entre eux et se trouvent donc sur la bordure. Le premier point est obtenu à partir de la valeur maximale de la fonction distance initialisée à un point quelconque du bord de l'objet. Le deuxième est déterminé de manière analogue à partir de ce premier point. En théorie, il peut exister plusieurs paires de points extrêmes dans un même objet. Par exemple, selon le premier point quelconque choisit, l'une des deux diagonales d'un rectangle sera favorisée. Il est toutefois très rare de trouver ce type d'objet en pratique.

La granulométrie par ouverture consiste à appliquer à une image binaire une suite d'ouvertures par des disques de tailles croissantes. Pour une taille donnée d, on relève la surface du résidu R_d de

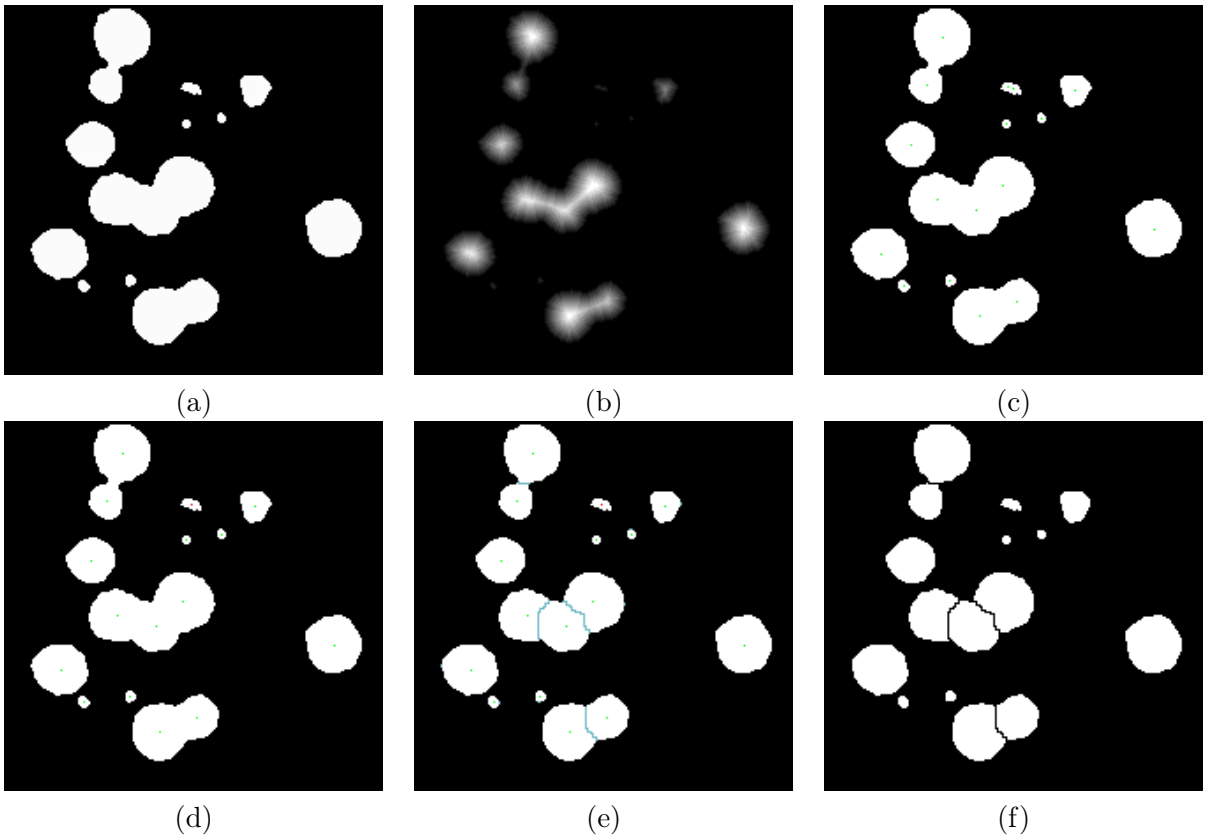


FIGURE 3.11: Séparation d'objets par fonction distance et ligne de partage des eaux. (a) image segmentée des objets à séparer (b) fonction distance à l'intérieur des objets (c) maxima de la fonction distance en vert (d) maxima de la fonction distance en verts et maxima fusionnés en rouge (e) ligne de partage des eaux en bleu, initialisée sur les marqueurs verts et rouges (f) séparation finale en annulant les pixels de la ligne de partage des eaux.

l'ouverture γ_d, soit l'ensemble des pixels supprimés par l'ouverture. La surface du résidu augmente avec la taille des ouvertures et on obtient une courbe granulométrique cumulée.

3.2.2 Développement de l'acquisition automatique d'images MEB

Le développement de méthodes d'acquisition et d'analyse automatique d'images est motivée par les trois points suivants :

- Les microscopies peuvent souffrir d'un défaut de représentativité. L'échantillon observé n'est pas nécessairement homogène à l'échelle de son observation. Dans ce cas, une bonne stratégie est de multiplier les champs pour avoir une bonne représentativité d'échantillonnage. Ceci n'est évidemment possible que si acquisition et exploitation des images sont automatisées.
- L'utilisation de stratégie d'expérimentation haut débit encourage de fait le développement d'analyse haut débit.
- Le travail dans un service réalisant des prestations d'analyse force à améliorer la productivité des équipements. L'utilisation d'un microscope hors heures ouvrées, sans la présence d'un opérateur, permet d'en augmenter le taux d'utilisation et la productivité. Les tâches répétitives et de faible valeur ajoutée sont exécutées automatiquement, laissant a l'opérateur des études non automatisables car plus délicates.

L'acquisition et l'analyse automatique d'images MEB est abondamment utilisée dans les domaines suivants :

- Dans l'industrie des semi-conducteurs, pour la recherche de défauts de gravure sur les *wafers* en sortie de ligne de production [105, 106] ;
- Dans la police scientifique pour l'analyse automatique de résidus de tirs d'armes à feu (*Gunshot Residue*), couplée avec l'analyse EDX [107–109] ;
- Dans les laboratoires d'analyse environnemental, pour l'analyse de poussières [110–114], de sols contaminés [115], couplée avec l'analyse EDX ;
- Pour l'étude de la production de cendres lors de la gazéification du charbon couplée avec l'analyse EDX [116, 117] ;
- Dans l'industrie minière pour la production de diamants [118, 119], de charbon [120], ou de minerais, souvent couplée avec l'analyse EDX .

En revanche, peu de travaux ont été faits dans le domaine de la catalyse hétérogène. Les besoins sont pourtant nombreux compte tenu des informations accessibles par MEB sur de nombreux types de catalyseurs (taille de grains, macroporosité, répartition de la phase active, ...).

Les outils de traitement et d'analyse d'images présentés précédemment ont été développés dans le but de pouvoir être réutilisés pour l'acquisition automatique d'image. L'encadrement du stage en alternance de Cindy Merville pour son Diplôme Universitaire en Technologies en mesures physiques a permis d'appréhender les difficultés de l'informatique "temps réel", de choisir les technologies logicielles et de préciser les procédures pour effectuer les tâches de base (déplacement de l'échantillon, alignement colonne, prise de clichés, ...). J'ai alors développé dans le cadre d'une collaboration interne à IFPEN deux logiciels pour l'acquisition automatique de clichés MEB sur le microscope Carl Zeiss SUPRA 40 pour des échantillons sous forme de poudre ou de section polies.

3.2.2.1 Caractérisation de sections polies

L'étude d'un échantillon en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés sur section polie permet d'obtenir des informations sur la proportion, taille et répartition des phases. Pour faire une section polie, les échantillons sont imprégnés par un monomère fluide (méthyl-metacrylate) qui est polymérisé sous pression et température. Cette procédure garanti l'imprégnation à cœur des grains même pour des échantillons mésoporeux. Si les phases sont réparties de façon isotrope, certaines mesures réalisées sur la section sont extrapolables aux mesures tridimensionnelles. Le contraste en électrons rétrodiffusés provient d'une différence de numéro atomique moyen local. Sur les échantillons enrobés, ce contraste peut donc provenir soit d'une différence de numéro atomique, soit d'une différence de porosité (remplie alors essentiellement par le carbone de la résine de faible numéro atomique). L'analyse d'images MEB sur section polie a ainsi été utilisée pour :

- caractériser des macrodéfauts de supports de catalyseurs (fissures, cavités) se produisant lors de l'extrusion ou du séchage. L'analyse d'image permet de quantifier la densité, la taille, la forme, la distance entre défauts, ... Ces mesures peuvent ensuite être corrélées aux conditions de préparation et aux propriétés mécaniques macroscopiques des extrudés (écrasement grain à grain).
- mesurer la proportion de phases.
- caractériser la macroporosité (volume, distribution en taille, forme, ...) sur des supports peu denses.
- mesurer la distance moyenne entre objets sur des supports d'oxyde mixte (voir §3.2.3 pour les supports alumine-zéolithe).

Ce type d'applications se prête bien à l'automatisation de la prise de clichés pour avoir un grand nombre d'images et une bonne représentativité. J'ai donc développé une application, MultiSP, permettant de générer de grandes séries de clichés, pour plusieurs échantillons avec une intervention limitée d'un opérateur. L'application a été écrite en Visual Basic .NET en utilisant l'interface de programmation du microscope (API Zeiss).

La sélection des champs se fait de la façon suivante :

1. L'opérateur choisi les conditions d'observation (tension, courant, grossissement des champs, ...) adéquates pour bien séparer les phases à étudier.

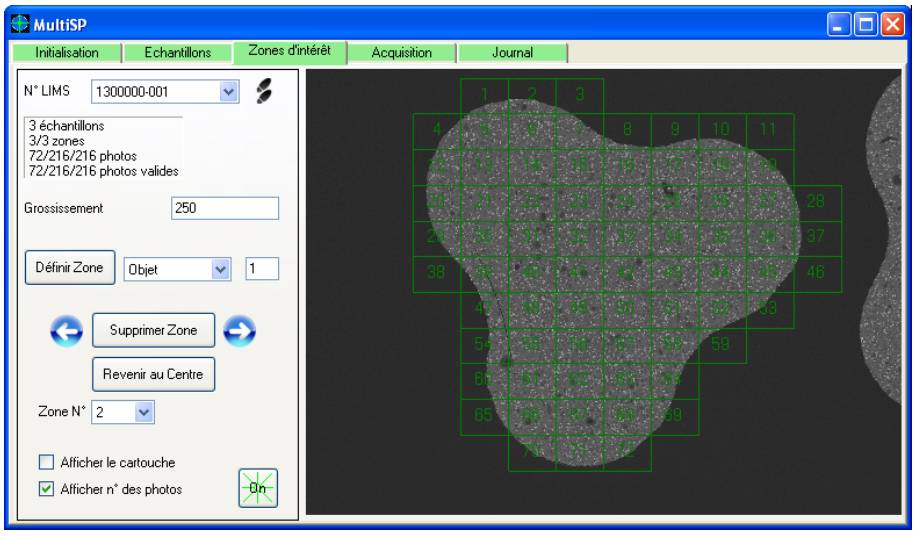


FIGURE 3.12: Capture d'écran du logiciel MultiSP pour la sélection d'une zone d'intérêt et des champs associés.

2. L'opérateur centre un objet (extrudé, bille) et enregistre la zone. Une option de filtre permet de sélectionner tous ou une fraction de la totalité des champs sur la zone, ou seulement ceux contenant l'objet, ou seulement ceux ne contenant pas l'extérieur de l'objet. Cette opération peut être réalisée avec une vitesse de balayage assez rapide (image bruitée) car l'objet est bien visible et sera facile à détecter.
3. Le logiciel défini les champs associés à cette zone de la façon suivante :
   a) Un cliché de la zone est acquis ;
   b) La surface S en pixels, du cercle inscrit dans le champ de la zone est calculé. On a $S = \frac{\pi}{4}h^2$ avec h la hauteur en pixel du cliché de la zone (hauteur en pixel du cliché figure 3.12).
   c) Le cliché est segmenté en deux phases par maximisation de la variance inter-classes de l'histogramme de niveaux de gris ;
   d) Une ouverture morphologique par critère ne conserve que les objets de surface supérieure $\frac{S}{2}$;
   e) Les trous de taille inférieurs à $\frac{S}{4}$ sont bouchés ;
   f) L'objet est lissé par une fermeture morphologique par un disque de rayon 10 pixels ;
   g) Une grille rectangulaire de champs est centrée sur le centre de la zone et les champs retenus sont au choix :
      i. tout les champs ;
      ii. ceux contenant au moins un pixel blanc (filtre objet) ;
      iii. ceux ne contenant que des pixels blancs (filtre intérieur objet).
4. L'opérateur défini ainsi toutes les zones pour tous les échantillons.
5. L'opérateur applique les conditions d'observation (taille d'image, vitesse de balayage, ...) pour avoir des clichés de champs de bonne qualité (peu bruités).
6. Le logiciel acquiert de façon automatique tous les champs définis.

La figure 3.12 montre une copie d'écran de MultiSP sur l'onglet définissant les zones d'intérêt et les champs associés. Les champs automatiquement sélectionnés apparaissent en vert sur l'objet, ici un trilobe.

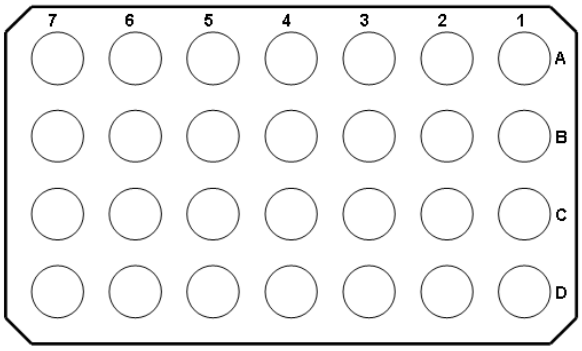


FIGURE 3.13: Porte-échantillon 28 positions pour l'acquisition automatique d'images MEB sur poudres.

3.2.2.2 Caractérisation de poudres

La caractérisation des poudres par MEB permet d'obtenir des informations sur la taille (granulométrie), forme, texture voire composition des objets composant la poudre. Les avantages de la microscopie sur d'autres techniques (granulométrie laser) sont qu'elle permet de travailler sur une très faible quantité d'échantillon et fourni des informations morphologiques riches (taille, forme, composition). Dans le domaine de la catalyse hétérogène elle est mise en œuvre pour :

- L'étude de procédés de fabrication (broyage, atomisation) ;
- La caractérisation des cristaux ou d'agrégats de cristaux après synthèse (zéolithe) ;
- La caractérisation des grains pour les procédés en *slurry* (*Fluid Catalytic Cracking*, FISCHER-TROPSCH, *Chemical Looping Combustion*, ...)

L'automatisation de l'acquisition d'images MEB sur poudres est plus complexe à mettre en œuvre que sur sections polies. En effet, la technique d'imagerie adéquate pour caractériser la texture d'une poudre (imagerie en électrons secondaires) ne permet pas de distinguer aisément les grains du plot porte-échantillon. Le nombre d'objets (grains de poudre) sur le plot étant très important, il serait trop long de procéder à un examen complet de la préparation. Il a donc fallu gérer l'utilisation des deux conditions différentes (une condition de détection et une condition d'observation) et gérer les décalages entre les modes d'imagerie, l'alignement du microscope n'étant jamais parfait. J'ai développé une application en Visual Basic .NET utilisant l'API Zeiss, appelée MultiPoudre permettant l'acquisition automatique d'images de poudres.

La préparation de l'analyse se déroule en 5 étapes :

1. L'opérateur associe chaque échantillon à une position sur le porte-objet (voir figure 3.13).
2. Pour chaque échantillon, l'opérateur détermine le nombre de zones N_z à explorer et sauvegarde les conditions pour explorer ces zones. Il est possible d'explorer tout le plot porte-échantillon. En général, l'exploration des zones se fera à haute tension (15 kV) en électrons rétrodiffusés.
3. L'opérateur précise si les grains apparaitront clair sur fond sombre (plot de numéro atomique plus faible que l'échantillon) ou sombre sous fond clair.
4. L'opérateur détermine la façon dont les grains détectés lors de l'exploration seront sélectionnés. Il est possible de choisir le nombre total de grains à observer N_g. Une option permet de forcer l'observation de tous les grains détectés. Une option permet de sélectionner la taille minimale des grains $d_{\min}$, sachant qu'elle est au moins égale à la taille de deux pixels sur les clichés d'exploration.
5. L'opérateur détermine et enregistre les conditions d'observation. Elles se font en général à basse tension (2 kV), en électrons secondaires. Il est possible de définir plusieurs grossissements pour imager chaque grain sélectionné.

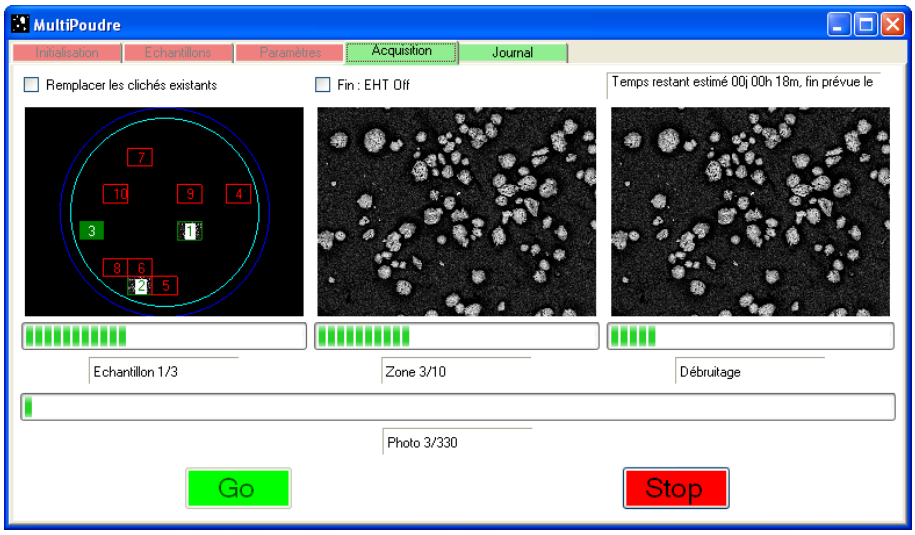


FIGURE 3.14: Capture d'écran du logiciel MultiPoudre : acquisition des clichés sur les grains sélectionnés.

Une fois les conditions de tous les échantillons définies, l'analyse est lancée et se déroule de la façon suivante pour chaque échantillon :

1. MultiPoudre sélectionne aléatoirement N_z zones sur le plot.
2. Sur chaque zone sélectionnée, un cliché en condition d'exploration est pris. Sur ce cliché, les grains sont détectés de la façon suivante :
   a) Débruitage du cliché par un filtre bilatéral ;
   b) Si les grains apparaissent noir sur fond clair, inversion de l'image ;
   c) Segmentation en deux phases par la maximisation de la variance interclasse de l'histogramme en niveaux de gris ;
   d) Lissage des grains par une fermeture morphologique par un disque de diamètre 2 pixels ;
   e) Bouchage des trous ;
   f) Tri des petits grains à l'aide d'une ouverture par reconstruction par un disque de diamètre de taille $d_{\min}$;
   g) Suppression des objets touchant les bords du cliché ;
   h) Labellisation des composantes connexes et détermination du centre de leur boite englobante ;
3. MultiPoudre sélectionne aléatoirement N_g grains parmi ceux détectés.
4. Pour tous les grains sélectionnés, MultiPoudre prend et enregistre les clichés du grain à tous les grossissements préalablement définis par l'opérateur.

La figure 3.14 montre une copie d'écran de MultiPoudre en cours d'exploration d'une zone. A gauche apparaissent les zones sélectionnées, au centre l'image de la zone et à droite la détection des grains en cours (débruitage de l'image).

3.2.3 Distance moyenne entre cristaux

Pour les supports alumine-zéolithe, la recherche d'un catalyseur bifonctionnel équilibré nécessite de connaitre la distance moyenne séparant les cristaux ou agrégats de cristaux de zéolithe. Cette distance moyenne peut être obtenue sur une coupe de l'échantillon car une relation de stéréologie donne l'équivalence entre les distances mesurées en deux et trois dimensions [121]. Nous avons

donc proposé, dans le cadre de travaux IFPEN, de mesurer cette distance moyenne par MEB en électrons rétrodiffusés sur sections polies à l'aide des outils d'acquisition et d'analyse d'image présentés précédemment.

Les alumino-silicates et l'alumine ne devraient pas présenter de contraste en électrons rétrodiffusés, le numéro atomique moyen de l'alumine ($\bar{Z} = 10$) et de la silice ($\bar{Z} = 10$) étant égaux. Toutefois lorsque les échantillons sont enrobés dans une résine carbonée, la résine ou les précurseur carbonés ($\bar{Z} < 6$) pénètrent bien mieux dans l'alumine que dans la microporosité des zéolithes. Sur les clichés MEB en électrons rétrodiffusés, les cristaux de zéolithe se trouvent donc généralement plus clairs que l'alumine. La figure 3.15 montre un cliché représentatif d'un support alumine-zéolithe utilisé comme support pour l'hydrocraquage des distillats sous vide. Cette figure présente également les principales étapes de traitement et d'analyse d'image aboutissant à l'histogramme de répartition des distances qui permet de calculer la distance moyenne. Ces étapes sont :

- l'acquisition du cliché MEB en électrons rétrodiffusés ;
- le débruitage du cliché par filtre médian et filtre bilatéral ;
- la segmentation par maximisation de l'entropie de l'histogramme (voir section 3.2.1.1) ;
- le nettoyage de l'image : les objets touchant le bord de l'image sont supprimés et une ouverture morphologique par critère supprime les objets de taille inférieure à deux pixels ;
- la détermination de la zone d'influence de chaque objet par ligne de partage des eaux sur la fonction distance (voir section 3.2.1.2) ;
- le calcul de la distance entre objets voisins (voir section 3.2.1.2).

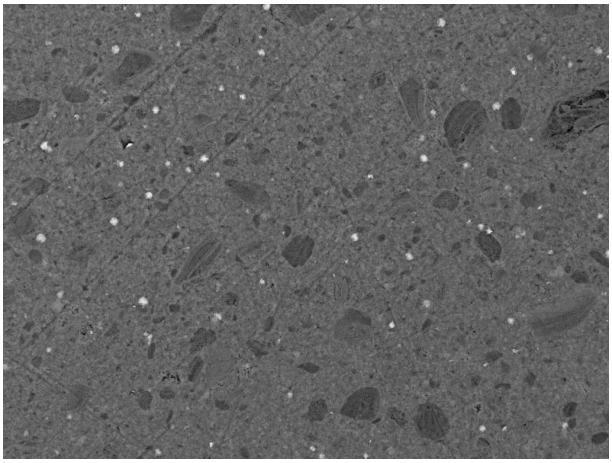
La distance moyenne en nombre est calculée à partir de l'histogramme.

3.3 Conclusion

L'optimisation du transfert de masse dans les catalyseurs bifonctionnels fait apparaitre des critères impliquant les réactivités (constantes de vitesses), les propriétés de transport de masse (coefficients de diffusion effectifs) et la taille des grains ou la répartition relatives des grains hébergeant les deux fonctions catalytiques. Dans le but d'optimiser les performances de ce type de catalyseurs, j'ai développé des techniques de caractérisation permettant d'étudier ces différentes propriétés.

Pour les catalyseurs "monophasiques" d'hydrocraquage supportés sur silice-alumine amorphe, je me suis attelé à développer la tomographie analytique dans le but de corréler les méthodes de préparation de ces solides à leurs propriétés acides en visualisant l'homogénéité de répartition de l'aluminium et du silicium à l'échelle nanométrique. Pour les catalyseurs biphasiques constitués d'alumine et de zéolithes, j'ai développé des outils génériques permettant l'acquisition et l'analyse automatisée d'images en MEB.

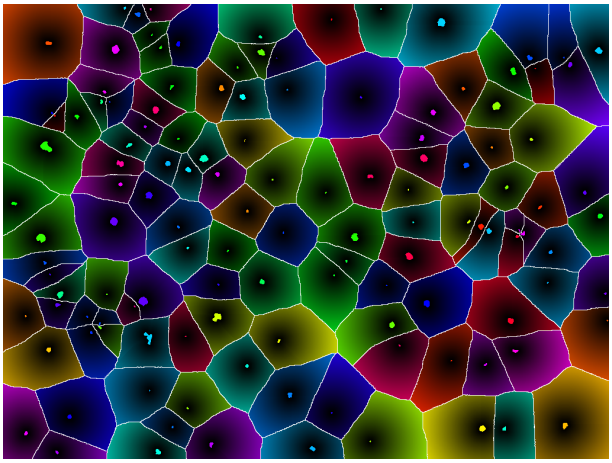
Les travaux menés sur ce thème semblent moins aboutis que ceux présentés sur les catalyseurs monofonctionnels. En particulier, je ne présente pas de corrélation entre activité et descripteur issu d'une des techniques analytiques développées. La justification tient à la plus grande complexité de ces systèmes bifonctionnels et à la moindre durée d'étude. Néanmoins, les outils sont disponibles pour établir ces corrélations et leur universalité a permis et permettra leur utilisation pour d'autres thèmes de recherche.



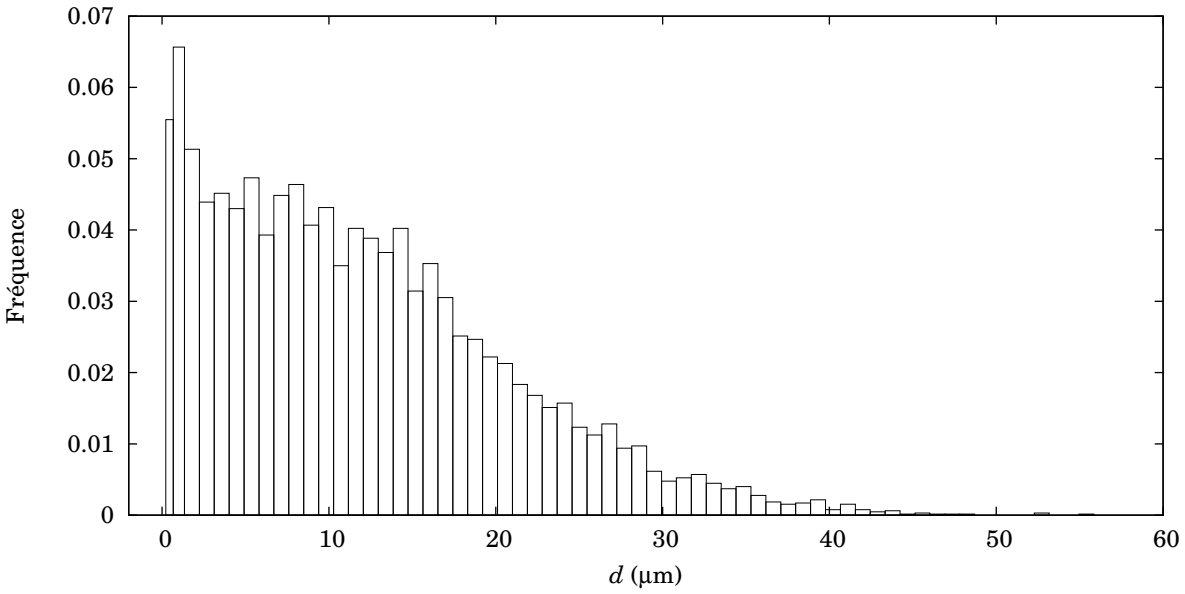
Cliché MEB

Cliché segmenté

Nettoyage



Distance entre objets



Histogramme des distances

FIGURE 3.15: Étapes pour le calcul de la distance moyenne entre cristaux.

4 Conclusion et perspectives

Une approche génie chimique du transfert de matière dans un grain de catalyseur hétérogène fait apparaitre un critère, le module de Thiele, permettant d'établir si un catalyseur est en limitation de transfert de masse interne. Ce critère fait intervenir la constante cinétique de la réaction, le coefficient de diffusion effectif du réactif dans le grain et la taille du grain. Dans le but de mieux comprendre les limitations de transfert de masse ou d'améliorer la fabrication industrielle de ces systèmes, j'ai proposé une stratégie visant à développer des techniques de caractérisation ou des modèles. Une fois ces techniques disponibles, leur application soulève de nouvelles questions ou demande leur amélioration (représentativité, coût, facilité de mise en œuvre, ...), initiant ainsi un cercle vertueux. J'ai en particulier :

- caractérisé la morphologie de sites actifs par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission en haute résolution et tomographie électronique sur des catalyseurs d'hydrogénation sélective au palladium ;
- développé des méthodologies d'analyse d'image par croissance de contours actifs pour la mesure de la taille des phases actives (feuillets sulfures et nanoparticules) ;
- proposé un méthodologie de traitement de données pour l'exploitation poussée des distributions en taille de particule ;
- proposé des méthodologies pour mesurer l'épaisseur de dépôt de phase active (par microsonde de Castaing et microscopie optique couplée à l'analyse d'images) et corrélé les épaisseurs de dépôt avec l'activité des catalyseurs d'hydrogénation sélective au palladium ;
- proposé des modèles simples pour relier épaisseur moyenne de dépôt et réactivité pour les catalyseurs d'hydrodémétallation ;
- proposé des modèles de diffusion de grosses molécules dans les grains de catalyseurs (y compris possédant des textures multi-échelles) afin d'exploiter des données expérimentales de diffusion-adsorption ;
- mesuré des coefficients de diffusion de grosses molécules (polystyrènes) dans la porosité de supports bimodaux par résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé ;
- poussé les limites de la tomographie analytique à l'échelle de quelques nanomètres pour la caractérisation des supports de silice-alumine amorphes ;
- développé des outils d'acquisition et d'analyse d'image automatiques pour la microscopie électronique à balayage.

Ces travaux ont été réalisés lors de l'encadrement de thèses, de stages ou dans le cadre d'études internes. Ils ont donnés lieu à des publications dans des revues scientifiques, des présentations à congrès ainsi qu'à des dépôts de brevets.

La plupart de ces techniques ne se limitent pas à l'application sur des catalyseurs en limitation diffusionnelle interne mais peuvent également être appliquées à des catalyseurs sans limitation. La mise en œuvre de ces techniques a également permis de progresser sur la compréhension de ces systèmes. La caractérisation des épaisseurs de croûte a permis de montrer quantitativement les gains en activité obtenus par une réduction de son épaisseur. L'étude de la diffusion de grosses molécules dans les supports bimodaux a permis de montrer que la diffusion globale à l'échelle du grain était contrôlée par la diffusion dans les domaines mésoporeux. La tomographie analytique sur les silice-alumine amorphes a permis de montrer les grandes hétérogénéités de ce type de support et d'imager clairement le rôle des traitements thermiques sous vapeur.

Le cercle vertueux initié mérite d'être entretenu en explorant d'autres techniques de caractérisation pouvant améliorer la compréhension et l'optimisation des propriétés de transport dans les catalyseurs. En particulier, les outils d'analyse d'images déjà développés mériteraient d'être étendus

à de plus nombreuses applications. Nous proposons donc de conserver les mêmes axes de recherche :

1. Développement de techniques de caractérisation appliquées à des thématiques d'intérêt en catalyse hétérogène et évaluation de techniques émergentes
   Le lien entre répartition des métaux mesurée par microsonde de Castaing et réactivité des métaux dans les catalyseurs d'hydrotraitement de résidus pourrait être complété en envisageant d'autres formes de grains (plaque, cylindre ou formes multilobées **[C5]**) ou en prenant des modèles plus complets avec bouchage. D'autre part, d'autres techniques d'analyse élémentaire locale complémentaires à la microsonde de Castaing mériteraient d'être évaluées. Le SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) pour son exceptionnelle sensibilité pourrait prendre le relai de la microsonde pour des éléments en faible concentration. Le LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) permet une mise en œuvre en conditions atmosphériques donc en particulier sur des échantillons "humides" pour une étude des phénomènes d'imprégnations qui sont critiques pour les catalyseurs déposés en croûte. Un travail d'exploration des éléments et des matrices permettant une exploitation quantitative des profils de répartition par ces techniques serait utile avant d'utiliser les outils de traitement de données développés en microsonde.
2. Lien texture propriétés de transport
   Deux axes de modélisation des milieux poreux méritent d'être explorés. Le premier est la génération de modèles aléatoires hiérarchiques reproduisant les empilements désordonnés de plaquettes observés sur les alumines mésoporeuses. Ces modèles permettraient d'avoir une description fine de la porosité de ces objets, utile pour rationaliser leur conception et mieux comprendre les mécanismes à la synthèse et à la mise en forme. Je co-encadre une thèse en cours sur ce sujet **[T3]**. Le second axe concerne la modélisation des milieux multi-échelles. Il apparait intéressant d'adapter les modèles déterministes de milieux poreux en réseau abondamment utilisés dans l'amont pétrolier aux phénomènes de transport par diffusion/adsorption rencontrés en catalyse hétérogène. L'utilisation de deux réseaux imbriqués à deux échelles différentes permettrait d'étudier les milieux poreux multi-échelles (par exemple les catalyseurs bimodaux d'hydrotraitement de résidus).
   Enfin je souhaite évaluer la chromatographie d'exclusion stérique inverse (ISEC : *Inverse Size Exclusion Chromatography*) pour la mesure du transport de grosses molécules dans les supports de catalyseurs. Cette technique est plus sensible que la RMN à gradient de champ pulsé pour de grosses molécules. La mise en œuvre sur une colonne monolithique formée par un extrudé unique (limitée aux supports macro-mésoporeux pour pour avoir une perméabilité raisonnable) a en particulier un fort potentiel vu la faible masse d'échantillon engagée.
3. Outils d'acquisition et de traitement d'images
   Le point que je souhaite développer sur ce thème est l'automatisation du traitement d'images MEB en électrons secondaires. Il s'agirait de détecter automatiquement la texture de certains objets ou de classer ces objets suivant des formes de référence préalablement définies. La méthodologie permettrait de mieux caractériser la taille de grain pour les catalyseurs zéolithiques ou corréler texture et propriétés de diffusion sur les alumines. Deux voies sont possibles pour faire aboutir ce projet. La première serait d'automatiser l'acquisition de clichés multimodaux (secondaires et rétrodiffusés simultanément, plusieurs détecteurs de secondaires, ...) et d'utiliser la complémentarité des différents modes pour aider à la segmentation des objets. Une deuxième voie serait d'utiliser une information tridimensionnelle de la surface des objets. Celle-ci peut être obtenue par stéréographie (prise de clichés en MEB de l'échantillon sous plusieurs angles de vue), par projection d'ombre (prise de clichés MEB de l'échantillon par différents détecteurs placés à différentes position dans la colonne) ou une combinaison des deux approches. Je co-encadre une thèse en cours sur ce sujet **[T4]** afin de développer les algorithmes de traitement d'images pouvant être utilisés aussi bien sur des objets texturés (mise en correspondance de points d'intérêts) que d'objets non texturés (mise en correspondance de régions).

5 Références

[1] F. Birol : World energy outlook 2012. Rapport technique, International Energy Agency, Paris, France, 2012.

[2] S. Mitchell, N.-L. Michels et J. Pérez-Ramírez : From powder to technical body : the undervalued science of catalyst scale up. *Chemical Society Reviews*, 42:6094–6112, 2013.

[3] J.-F. Le Page : *Catalyse de contact*. Éditions Technip, Paris, 1978.

[4] H. Fogler : *Elements Of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall Professional Technical Reference, Upper Saddle River, New Jersey, 2006.

[5] M. Abramowitz et I.A. Stegun : *Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables*, volume 55. Dover publications, 1964.

[6] P. Weisz : Polyfunctional heterogeneous catalysis. *Advances in Catalysis*, 13:137–190, 1962.

[7] M. Derrien : Selective hydrogenation applied to the refining of petrochemical raw materials produced by steam cracking. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 27:613–666, 1986.

[8] C. Godinez, A. Cabanes et G. Villora : Experimental study of the front-end selective hydrogenation of steam-cracking C_2-C_3 mixture. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 34(5):459–468, 1995.

[9] F. Shadman-Yazdi et E. Petersen : Changing catalyst performance by varying the distribution of active catalyst within porous supports. *Chemical Engineering Science*, 27(2):227–237, 1972.

[10] W. Corbett et D. Luss : The influence of non-uniform catalytic activity on the performance of a single spherical pellet. *Chemical Engineering Science*, 29(6):1473–1483, 1974.

[11] J. Villadsen : The effectiveness factor for an isothermal pellet with decreasing activity towards the pellet surface. *Chemical Engineering Science*, 31(12):1212–1213, 1976.

[12] A. Berenblyum, S. Mund, V. Karelskii, T. Goranskaya, V. Zolotukhin et L. Lakhman : Catalysts for selective hydrogenation of unsaturated compounds, with regulated palladium distribution on alumina pellet. *Kinetics and Catalysis*, 27(1):205–209, 1986.

[13] T.-B. Lin et T.-C. Chou : Selective hydrogenation of isoprene on eggshell and uniform palladium profile catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 108(1):7–19, 1994.

[14] F. Bertoncini, A. Bonduelle-Skrzypczak, J. Francis et E. Guillon : Hydrocracking. *In* H. Toulhoat et P. Raybaud, éditeurs : *Catalysis by Transition Metal Sulfides*. Editions TECHNIP, Paris France, 2013.

[15] F. Alvarez, F. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau et M. Guisnet : Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes : 7. influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation ofn-decane on pthy catalysts. *Journal of Catalysis*, 162(2): 179–189, 1996.

[16] S. Elangovan et M. Hartmann : Evaluation of Pt/MCM-41//MgAPOn composite catalysts for isomerization and hydrocracking of n-decane. *Journal of Catalysis*, 217(2):388–395, 2003.

[17] M. Arribas, P. Concepción et A. Martínez : The role of metal sites during the coupled hydrogenation and ring opening of tetralin on bifunctional Pt(Ir)/USY catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 267(1):111–119, 2004.

[18] I. Merdriganc, M. Roy-Auberger, D. Guillaume et J. Verstraete : Hydroprocessing and hydroconversion of residue fractions. *In* H. Toulhoat et P. Raybaud, éditeurs : *Catalysis by Transition Metal Sulfides*. Editions TECHNIP, Paris France, 2013.

[19] DIRECTIVE 2012/33/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 21 novembre 2012 modifiant la directive 1999/32/CE en ce qui concerne la teneur en soufre des combustibles marins. *Journal officiel de L'Union européenne*, L 327:1–13, 2012.

[20] J. Speight : Petroleum Asphaltenes-Part 1 : Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil & gas science and technology*, 59(5):467–477, 2004.

[21] T. Yen, J. Erdman et S. Pollack : Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 33(11):1587–1594, 1961.

[22] J.-C. Plumail, Y. Jacquin, G. Martino et H. Toulhoat : Effect of the pore size distribution on the activities of alumina supported Co-Mo catalysts in the hydrotreatment of Boscan crude. *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*, 28(3):562–575, 1983.

[23] J.-C. Plumail : *Étude de l'influence de la texture poreuse des catalyseurs CoO-MoO_3/Al_2O_3 lors de l'hydrotraitement du pétrole brut de Boscan.* Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Rueil-Malmaison (France), 1983.

[24] A. Guinier : *X-ray diffraction : in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover publications, 1994.

[25] P. Scherrer : Bestimmung der grösse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918:98–100, 1918.

[26] R. Schloegl : X-ray diffraction : A basic tool for characterization of solid catalysts in the working state. *Advances in Catalysis*, 52:273–338, 2009.

[27] J. Thomas et O. Terasaki : The electron microscope is an indispensable instrument for the characterisation of catalysts. *Topics in catalysis*, 21(4):155–159, 2002.

[28] J. Sanders : High resolution electron microscopy of some catalytic particles. *In Direct Imaging of Atoms in Crystals and Molecules*, pages 141–145, Lidingo, Sweden, Aug 1977.

[29] S. Pollack, J. Sanders et R. Tischer : High-reflectance and single layer MoS_2 : two new forms. *Applied catalysis*, 8(3):383–388, 1983.

[30] J. Cowley et A. Moodie : The scattering of electrons by atoms and crystals. I. a new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, 10(10):609–619, 1957.

[31] A. Metherell : Electron microscopy in materials science. pages 397–552. Commission of Euro Communities, Brussels, 1975.

[32] T. Ichinokawa, H. Kobayashi et M. Nakajima : Density effect of X-Ray emission from porous specimens in quantitative electron probe microanalysis. *Japanese journal of applied physics*, 8(12), 1969.

[33] S. Abo-Namous : On the peak-to-background ratio in microprobe analysis of porous materials. *Microbeam analysis. San Francisco : San Francisco Press. p*, pages 239–241, 1989.

[34] R. Lakis, E. Vicenzi et F. Allen : Electron-probe microanalysis of alumina supported platinum catalysts. *In Microscopy and Microanalysis*, pages 512–513, 1996.

[35] E. Iglesia, S. Soled, J. Baumgartner et S. Reyes : Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, 153(1):108–122, 1995.

[36] J. Schwarz et M. Heise : Preparation of metal distributions within catalyst supports : IV. multicomponent effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 135(2):461–467, 1990.

[37] P. Papageorgiou, D. Price, A. Gavriilidis et A. Varma : Preparation of Pt/γ-Al_2O_3 pellets with internal step-distribution of catalyst : Experiments and theory. *Journal of Catalysis*, 158(2):439–451, 1996.

[38] J.-C. Chang et T.-C. Chou : Selective hydrogenation of isoprene over δ-alumina-supported eggshell Pd catalysts : Particle size effects. *Applied Catalysis A : General*, 156(2):193–205, 1997.

[39] Z. Shao, C. Li, X. Chen, M. Pang, X. Wang et C. Liang : A facile and controlled route to prepare an eggshell Pd catalyst for selective hydrogenation of phenylacetylene. *ChemCatChem*, 2(12):1555–1558, 2010.

[40] D. Sherwood et B. Emmanuel : Computing shapes of nanocrystals from X-ray diffraction data. *Crystal growth & design*, 6(6):1415–1419, 2006.

[41] K. Beyerlein : *Simulation and modeling of the powder diffraction pattern from nanoparticles : studying the influence of surface strain.* Thèse de doctorat, Georgia Institute of Technology, 2011.

[42] T. Proffen et R. Neder : DISCUS : a program for diffuse scattering and defect-structure simulation. *Journal of applied crystallography*, 30(2):171–175, 1997.

[43] L. Gelisio, K. Beyerlein et P. Scardi : Atomistic modeling of lattice relaxation in metallic nanocrystals. *Thin Solid Films*, 530:35–39, 2013. 6^{th} Size-Strain International Conference Diffraction analysis of the microstructure of materials.

[44] N. Thomas : A new approach to calculating powder diffraction patterns based on the Debye scattering equation. *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, 66(1): 64–77, 2009.

[45] A. Cervellino, C. Giannini et A. Guagliardi : Determination of nanoparticle structure type, size and strain distribution from X-ray data for monatomic fcc-derived non-crystallographic nanoclusters. *Journal of applied crystallography*, 36(5):1148–1158, 2003.

[46] A. Cervellino, C. Giannini et A. Guagliardi : On the efficient evaluation of Fourier patterns for nanoparticles and clusters. *Journal of computational chemistry*, 27(9):995–1008, 2006.

[47] B. Hall et R. Monot : Calculating the debye–scherrer diffraction pattern for large clusters. *Computers in Physics*, 5:414–417, 1991.

[48] A. Reiten : X-ray scattering simulations using GPU-enabled algorithms. Mémoire de Master, Norvegian University of Science and Technology, Trondheim, 2010.

[49] V. Gnutzmann et W. Vogel : Structural sensitivity of the standard platinum/silica catalyst EuroPt-1 to hydrogen and oxygen exposure by in situ X-ray diffraction. *Journal of Physical Chemistry*, 94(12):4991–4997, 1990.

[50] O. Ducreux, B. Rebours, J. Lynch, M. Roy-Auberger et D. Bazin : Microstructure of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies nouvelles*, 64(1):49–62, 2008.

[51] L. Houben, A. Enyashin, Y. Feldman, R. Rosentsveig, D. Stroppa et M. Bar-Sadan : Diffraction from disordered stacking sequences in MoS_2 and WS_2 fullerenes and nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(45):24350–24357, 2012.

[52] J.-M. Tonnerre : *Étude de l'ordre local d'un catalyseur d'hydrodÃ©sulfuration Ni-Mo non supporté par la diffusion anomale des RX.* Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (France), 1989.

[53] D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chanéac et J.-P. Jolivet : Accurate determination of oxide nanoparticle size and shape based on X-ray powder pattern simulation : application to boehmite AlOOH. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(23):8524–8533, 2008.

[54] W. Vogel, B. Rosner et B. Tesche : Structural investigations of Au_{55} organometallic complexes by X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(45):11611–11616, 1993.

[55] D. Zanchet, B. Hall et D. Ugarte : Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(47):11013–11018, 2000.

[56] R. Harrington, R. Neder et J. Parise : The nature of X-ray scattering from geonanoparticles : practical considerations of the use of the Debye equation and the pair distribution function for structure analysis. *Chemical Geology*, 2011.

[57] K. Beyerlein, R. Snyder, M. Li et P. Scardi : Application of the Debye function to systems of crystallites. *Philosophical Magazine*, 90(29):3891–3905, 2010.

[58] M. Ramos-Fernández : *Nanoparticules de Pd pour la catalyse : structure atomique et agrégation des solides préparés par voie colloïdale*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2003. Rapport IFP Energies nouvelles 58061.

[59] B. Didillon, E. Merlen, T. Pages et D. Uzio : From colloidal particles to supported catalysts : a comprehensive study of palladium oxide hydrosols deposited on alumina. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 118:41–54, 1998.

[60] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius et K. Urban : A spherical-aberration-corrected 200kv transmission electron microscope. *Ultramicroscopy*, 75(1):53–60, 1998.

[61] K. Urban : Studying atomic structures by aberration-corrected transmission electron microscopy. *Science*, 321(5888):506–510, 2008.

[62] D. Espinat, F. Thevenot, J. Grimoud et K. El Malki : Powerful new software for the simulation of WAXS and SAXS diagrams. *Journal of applied crystallography*, 26(3):368–383, 1993.

[63] O. Ersen, J. Werckmann, M. Houlle, M.-J. Ledoux et C. Pham-Huu : 3D electron microscopy study of metal particles inside multiwalled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(7): 1898–1907, 2007.

[64] R. Grothausmann, G. Zehl, I. Manke, S. Fiechter, P. Bogdanoff, I. Dorbandt, A. Kupsch, A. Lange, M. Hentschel, G. Schumacher et J. Banhart : Quantitative Structural Assessment of Heterogeneous Catalysts by Electron Tomography. *Journal of the American Chemical Society*, 133(45):18161–18171, 2011.

[65] C.J. Gommes, K. de Jong, J.P. Pirard et S. Blacher : Assessment of the 3D localization of metallic nanoparticles in Pd/SiO2 cogelled catalysts by electron tomography. *Langmuir*, 21(26):12378–12385, 2005.

[66] H. Friedrich, J.R.A. Sietsma, P.E. de Jongh, A.J. Verkleij et K.P. de Jong : Measuring location, size, distribution, and loading of NiO crystallites in individual SBA-15 pores by electron tomography. *Journal of the American Chemical Society*, 129(33):10249–10254, 2007.

[67] J. Gonzalez, J. Hernandez, M. Lopez-Haro, E. del Rio, J. Delgado, A. Hungria, S. Trasobares, S. Bernal, P. Midgley et J. Juan Calvino : 3D Characterization of Gold Nanoparticles Supported on Heavy Metal Oxide Catalysts by HAADF-STEM Electron Tomography. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48(29):5313–5315, 2009.

[68] P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J.-L. Le Loarer, J.-P. Jolivet et C. Froidefond : Alumina. *In* F. Schüth, K. Sing et J. Weitkamp, éditeurs : *Handbook of porous solids*, pages 1591–1677. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

[69] W. Pyrz et D. Buttrey : Particle size determination using TEM : a discussion of image acquisition and analysis for the novice microscopist. *Langmuir*, 24(20):11350–11360, 2008.

[70] C. Granqvist et R. Buhrman : Size distributions for supported metal catalysts : Coalescence growth versus Ostwald ripening. *Journal of Catalysis*, 42(3):477–479, 1976.

[71] E. Limpert, W. Stahel et M. Abbt : Log-normal distributions across the sciences : keys and clues. *BioScience*, 51(5):341–352, 2001.

[72] M. Lejeune : *Statistique : la théorie et ses applications*. Springer Verlag, 2004.

[73] B. Rosner : Percentage points for a generalized ESD many-outlier procedure. *Technometrics*, 25(2):165–172, 1983.

[74] Y. Li, Z. Zhou et H. Chen : Detection of outliers from the lognormal distribution in financial economics. *Cutting-Edge Research Topics on Multiple Criteria Decision Making*, pages 63–67, 2009.

[75] S. Meintanis : A powerful method of assessing the fit of the lognormal distribution. *Communications in Statistics–Theory and Methods*, 37(12):1948–1958, 2008.

[76] G. Box et M. Muller : A note on the generation of random normal deviates. *The Annals of Mathematical Statistics*, 29(2):610–611, 1958.

[77] M. Yacamán et J. Domínguez : On the determination of particle size distributions in supported metal catalysts. *Journal of Catalysis*, 67(2):475–478, 1981.

[78] O. Pérez, D. Romeu et M. Yacamán : The relation between dispersion and particle size on supported catalysts. *Journal of Catalysis*, 79(1):240–241, 1983.

[79] R. Van Hardeveld et F. Hartog : The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals. *Surface Science*, 15(2):189–230, 1969.

[80] W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling et B. Flannery : Numerical recipes in Fortran 77 and Fortran 90 : Source code for recipes and example programs. 1996.

[81] A. Gandubert : *Caractérisation et quantification de la phase sulfure des catalyseurs d'hydrotraitement : influence de la nature des précurseurs oxydes et des conditions de sulfuration*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006. Rapport IFP Energies nouvelles 59651.

[82] M. Benkhaled, C. Descorme, D. Duprez, S. Morin, C. Thomazeau et D. Uzio : Study of hydrogen surface mobility and hydrogenation reactions over alumina-supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A : General*, 346(1):36–43, 2008.

[83] H. Toulhoat, R. Szymanski et J.-C. Plumail : Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemetallisation catalysts. *Catalysis Today*, 7(4):531–568, 1990.

[84] J. Crank : *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 1979.

[85] F. Fornasiero, J. Prausnitz et C. Radke : Multicomponent diffusion in highly asymmetric systems. an extended Maxwell-Stefan model for starkly different-sized, segment-accessible chain molecules. *Macromolecules*, 38(4):1364–1370, 2005.

[86] C. Ferreira, M. Tayakout-Fayolle, I. Guibard, F. Lemos, H. Toulhoat et F. Ramôa Ribeiro : Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues : Characterization and reactivity. *Fuel*, 98:218–228, 2012.

[87] C. Marchal : *Étude de la contribution catalytique à la stabilité des effluents en hydroconversion des résidus sous vide*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2010.

[88] L. Roussi, J. Stihle, C. Geantet, D. Uzio et M. Tayakout-Fayolle : Coal-derived liquid asphaltenes diffusion and adsorption in supported hydrotreating catalysts. *Fuel*, 109:167–177, 2013.

[89] R. Egerton : Application of electron energy-loss spectroscopy to the study of solid catalysts. *Topics in catalysis*, 21(4):185–190, 2002.

[90] P. Midgley et M. Weyland : 3D electron microscopy in the physical sciences : the development of Z-contrast and EFTEM tomography. *Ultramicroscopy*, 96(3-4):413–432, 2003.

[91] G. Möbus et B. Inkson : Three-dimensional reconstruction of buried nanoparticles by element-sensitive tomography based on inelastically scattered electrons. *Applied Physics Letters*, 79(9):1369–1371, 2001.

[92] G. Möbus, R. Doole et B. Inkson : Spectroscopic electron tomography. *Ultramicroscopy*, 96(3):433–451, 2003.

[93] A. Corma : Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical reviews*, 95(3):559–614, 1995.

[94] A. Chaumonnot : Progress in the preparation of catalysts with controlled acidity : Case of aluminosilicate supports. *In* H. Toulhoat et P. Raybaud, éditeurs : *Catalysis by Transition Metal Sulfides*. Editions TECHNIP, Paris France, 2013.

[95] W. Schlaffer, C. Morgan et J. Wilson : Aging of silica-alumina cracking catalyst. I. kinetics of structural changes by heat and steam. *The Journal of Physical Chemistry*, 61(6):714–722, 1957.

[96] U. Sedran et N. Fígoli : Acidity modification by thermal and steam treatment in silica-alumina and its relation with methanol to hydrocarbons reaction. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 39(2):363–366, 1989.

[97] N. Otsu : A threshold selection method from gray-level histograms. *Automatica*, 11(285-296):23–27, 1975.

[98] J. Kapur, P. Sahoo et A. Wong : A new method for gray-level picture thresholding using the entropy of the histogram. *Computer vision, graphics, and image processing*, 29(3):273–285, 1985.

[99] L.-K. Huang et M. Wang : Image thresholding by minimizing the measures of fuzziness. *Pattern recognition*, 28(1):41–51, 1995.

[100] E. Diday : Une nouvelle méthode en classification automatique et reconnaissance des formes la méthode des nuées dynamiques. *Revue de statistique appliquée*, 19(2):19–33, 1971.

[101] A. Dempster, N. Laird et D. Rubin : Maximum likelihood from incomplete data via the EM algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, pages 1–38, 1977.

[102] J. Serra : *Image analysis and mathematical morphology*. London. : Academic Press, 1982.

[103] Z. Wang et A. Bovik : A universal image quality index. *Signal Processing Letters, IEEE*, 9(3):81–84, 2002.

[104] Z. Wang, A. Bovik, H. Sheikh et E. Simoncelli : Image quality assessment : From error visibility to structural similarity. *Image Processing, IEEE Transactions on*, 13(4):600–612, 2004.

[105] J. Oh, G. Kwon, D. Mun, H. Yoo, Y. Choi, T. Kim, F. Fukunaga, S. Umehara et M. Nozoe : Application of review-SEM to high-resolution inspection for 3xnm nodes. *In* A. Starikov, éditeur : *Proc. of SPIE*, volume 8324, pages 83242P1–8, 2012.

[106] S. Takada, N. Ban, T. Ishimoto, N. Suzuki, S. Umehara, L. Carbonell, N. Heylen, R. Caluwaerts, H. Volders, K. Kellens et Z. Tokei : Advanced full-automatic inspection of copper interconnects. *In* A. Starikov, éditeur : *Proc. of SPIE*, volume 8324, pages 83242R1–6, 2012.

[107] R. White et A. Owens : Automation of gunshot residue detection and analysis by scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). *Journal of Forensic Sciences*, 32(6):1595–603, 1987.

[108] J. Lebiedzik et D. Johnson : Rapid search and quantitative analysis of gunshot residue particles in the SEM. *Journal of Forensic Sciences*, 45(1):83–92, 2000.

[109] Z. Brozek-Mucha et A. Jankowicz : Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM–EDX method. *Forensic Science International*, 123(1):39–47, 2001.

[110] V. Kindratenko, P. Van Espen, B. Treiger et R. Van Grieken : Fractal dimensional classification of aerosol particles by computer-controlled scanning electron microscopy. *Environmental science & technology*, 28(12):2197–2202, 1994.

[111] Y. Xie, P. Hopke, G. Casuccio et B. Henderson : Use of chain code histogram method to quantify airborne particle shapes. *Aerosol science and technology*, 21(3):210–218, 1994.

[112] B. Sitzmann, M. Kendall, J. Watt et I. Williams : Characterisation of airborne particles in london by computer-controlled scanning electron microscopy. *Science of the Total Environment*, 241(1):63–73, 1999.

[113] P. Poelt, M. Schmied, I. Obernberger, T. Brunner et J. Dahl : Automated analysis of submicron particles by computer-controlled scanning electron microscopy. *Scanning*, 24(2):92–100, 2002.

[114] E. Coz, B. Artíñano, A. Robinson, G. Casuccio, T. Lersch et S. Pandis : Individual particle morphology and acidity. *Aerosol Science and Technology*, 42(3):224–232, 2008.

[115] S. Kennedy, W. Walker et B. Forslund : Speciation and characterization of heavy metal-contaminated soils using computer-controlled scanning electron microscopy. *Environmental Forensics*, 3(2):131–143, 2002.

[116] K. Matsuoka, Y. Suzuki, K. Eylands, S. Benson et A. Tomita : CCSEM study of ash forming reactions during lignite gasification. *Fuel*, 85(17):2371–2376, 2006.

[117] R. Matjie et C. Van Alphen : Mineralogical features of size and density fractions in Sasol coal gasification ash, South Africa and potential by-products. *Fuel*, 87(8):1439–1445, 2008.

[118] N. Keulen, D. Frei, S. Bernstein, M. Hutchison, C. Knudsen et L. Jensen : Fully automated analysis of grain chemistry, size and morphology by CCSEM : examples from cement production and diamond exploration. *Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin*, 15:93–96, 2008.

[119] N. Keulen, M. Hutchison et D. Frei : Computer-controlled scanning electron microscopy : A fast and reliable tool for diamond prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 103(1): 1–5, 2009.

[120] R. Gupta, T. Wall, I. Kajigaya, S. Miyamae et Y. Tsumita : Computer-controlled scanning electron microscopy of minerals in coal–implications for ash deposition. *Progress in energy and combustion science*, 24(6):523–543, 1998.

[121] J. Russ et R. Dehoff : *Practical Stereology*. Plenum Press, New York, seconde édition, 1999.

6 Liste des acronymes

API	Application Programming Interface : interface de programmation permettant l'interopérabilité de logiciels
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy : spectroscopie de pertes d'énergie des électrons
EFTEM	Energy Filtered Transmission Electron Microscopy
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FFT	Fast Fourier Transform
FX	Fluorescence X
GPC	Gel Permeation Chromatography
GPU	Graphics Processing Unit : processeur spécialisé dans la gestion de l'affichage et par extension dans le calcul massivement parallèle
ISEC	Inverse Size-Exclusion Chromatography
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique en Transmission
PACIA	PAlladium Crust by Image Analysis : logiciel développé à IFPEN pour la mesure d'épaisseur de croûte de palladium sur les catalyseurs par microscopie optique et analyse d'image.
PGSTEBP	Pulse Gradient STimulated Echo BiPolar.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
STEM-HAADF	Scanning Transmission Electron Microscopy with High Angle Annular Dark Field detector
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

7 Liste des publications

7.1 Articles

[A1] L. Sorbier, E. Rosenberg, C. Merlet et X. Llovet : EPMA of porous media : a Monte Carlo approach, *Microchimica Acta* **132** (2) 189–199, 2000.

[A2] X. Llovet, L. Sorbier, C. Campos, E. Acosta et F. Salvat : Monte Carlo simulation of X-ray spectra generated by kilo-electron-volt electrons, *Journal of Applied Physics* **93** (7) 3844–3851, 2003.

[A3] L. Sorbier, E. Rosenberg, et C. Merlet : Microanalysis of porous materials, *Microscopy and Microanalysis* **10** (6) 745–752, 2004.

[A4] M. Ramos-Fernández, L. Normand et L. Sorbier : Structural and morphological characterization of alumina supported Pd nanoparticles obtained by colloïdal synthesis, *Oil & gas science and technology* **62** (1) 101–113, 2007.

[A5] S. Goergen, E. Guillon, B. Rebours, L. Sorbier, J. Patarin et L. Rouleau : Dry gel conversion synthesis of zeolite EU-1 from low alkali containing precursors, *Studies in Surface Science and Catalysis* **170** 444–449, 2007.

[A6] G. Alloncle, N. Gilon, C. Legens, C.-P. Lienemann, B. Rebours, L. Sorbier, S. Morin et R. Revel : Following the evolution of morphology, composition and crystallography of alumina based catalysts after laser ablation : Implications for analysis by LA-ICP-AES, *Applied Surface Science* **255** (22) 8978–8985, 2009.

[A7] M. Tayakout, C. Ferreira, D. Espinat, S. Arribas Picon, L. Sorbier, D. Guillaume et I. Guibard : Diffusion of asphaltene molecules through the pore structure of hydroconversion catalysts, *Chemical Engineering Science* **65** (5) 1571–1583, 2010.

[A8] L. Roiban, L. Sorbier, C. Pichon, C. Pham-Huu, M. Drillon, et O. Ersen : 3D-TEM investigation of the nanostructure of a δ-Al_2O_3 catalyst support decorated with Pd nanoparticles, *Nanoscale* **4** (3) 946–954, 2012.

[A9] L. Roiban, L. Sorbier, C. Pichon, P. Bayle-Guillemaud, J. Werckmann, M. Drillon, et O. Ersen : Three-Dimensional Chemistry of Multiphase Nanomaterials by Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy Tomography, *Microscopy and Microanalysis* **18** (5) 1118–1128, 2012.

[A10] L. Sorbier, A.-S. Gay, A. Fécant, M. Moreaud et N. Brodusch : Measurement of palladium crust thickness on catalysts by optical microscopy and image analysis, *Microscopy and Microanalysis* **19** 293–299, 2013.

[A11] J. Scalbert, C. Legens, I. Clémençon, A.-L. Taleb, L. Sorbier et F. Diehl : Multiple and antagonistic effects of water on intrinsic physical properties of model Fischer–Tropsch cobalt catalysts evidenced by in situ X-ray diffraction, *Chemical Communications* **50** 7866–7869, 2014.

7.2 Actes de congrès

[C1] C. Merlet, L. Sorbier, E. Rosenberg, et F. Salvat : A Monte Carlo study of EPMA of porous alumina, IUMAS 2, 2nd International Union of Microbeam Analysis Societies Conference, 9–14 juillet 2000 Kailua-Kona, Hawaii. *Institute Of Physics Conference Series* **165** 277–278, 2000.

[C2] L. Sorbier, E. Rosenberg, et C. Merlet : Monte Carlo Simulations on rough and porous alumina, Monte Carlo 2000, 23–26 octobre 2000 Lisbone, Portugal. *Advanced Monte Carlo for radiation physics, particle transport simulation and applications*, édité par A. Kling, F. Barao, M. Nakagawa, L. Tavora, et P. Vaz, Springer-Verlag, Berlin, 389–394, 2001.

[C3] B. Celse, S. Bres, F. Moreau, P. Gueroult, et L. Sorbier : Semi-Automatic detection of sulfur slabs, STERMAT 2008 : VIII International Conference on Stereology and Image Analysis in Materials Sciences, 2–6 septembre 2008 Zakopane, Polska. *Inżynieria Materiałowa* **29** (4) 421–426, 2008.

[C4] L. Sorbier, A.-S. Gay, A. Fécant, M. Moreaud et N. Brodusch : Measurement of palladium crust thickness on catalyst by EPMA, EMAS 2011, 12th European Workshop on Modern Developments and Applications in Microbeam Analysis, 15–19 mai 2011 Angers, France. *Institute Of Physics Conference Series : Materials Science and Engineering* **32** (1) 012023, 2012.

[C5] L. Sorbier, M. Moreaud, F. Bazer-Bachi et V. Moizan-Basle : Use of the Distance Transform for the Integration of Local Measurements : Principle and Application in the Field of Chemical Engineering, Microscopy and Microanalysis 2014, 2–7 août 2014 Hartford, Connecticut, USA. *Microscopy and Microanalysis* **20** (Suppl 3) 866–867, 2014.

7.3 Divers

[D1] L. Sorbier : Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes, *Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II*, `http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00004130/`, 2001.

[D2] L. Fischer, C. Petit-Clair, C. Thomazeau, L. Sorbier et C. Verdon : Catalyst comprising palladium and selective hydrogenation application thereof, *WO Patent* WO/2009/092,879 2009.

[D3] S. Maury, C. Legens, L. Sorbier, F. Diehl, J. Lopez, et L. Fischer : Cobalt-based catalyst on silica-alumina support for Fischer-Tropsch synthesis, *EP Patent* 2,407,237 2012.

[D4] L. Sorbier : Determining the Distribution of Metals by Electron Probe Micro Analysis, in *Catalysis by Transition Metal Sulphides*, édité par P. Raybaud et H. Toulhoat, Éditions Technip, Paris, 2013.

[D5] C. Geantet et L. Sorbier : Transmission Electron Microscopy, Microanalysis, and Hydrotreating Catalysts, in *Catalysis by Transition Metal Sulphides*, édité par P. Raybaud et H. Toulhoat, Éditions Technip, Paris, 2013.

7.4 Stages de Master encadrés

[M1] L. Fekar : Étude de la diffusion des asphaltènes dans la porosité de catalyseurs d'alumine, *DESS Instrumentation et Méthodes Physico-Chimiques d'Analyse*, Université Paris XI, Orsay, mars–septembre 2002.

[M2] V.-D. Tran : Segmentation d'images MEB par seuillage de l'histogramme en niveau de gris, *Master 2 Instrumentation Optique, Contrôle et Vision*, Université Jean Monnet Saint-Etienne, mars–juillet 2010. Rapport IFPEN 61743, 2011.

[M3] R. Echegut : Caractérisation morphologique et quantitative d'images segmentées, *Master PASSION (Processus, Automatique, Simulation, Statistiques, Imagerie, Optimisation Numérique)*, Université d'Orléans, décembre–avril 2011. Rapport IFPEN 62004, 2011.

7.5 Thèses encadrées ou en cours

[T1] R. Mesnier : Étude des liens entre la texture et les propriétés de diffusion de molécules modèles dans des milieux poreux bimodaux, *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, `http://oatao.univ-toulouse.fr/7773/`, 2008.

[T2] L. Roiban : Tomographie électronique analytique : développement de la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et applications aux catalyseurs inhomogènes, *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg*, `http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00549871`, 2010.

[T3] H. Wang : Modèles d'alumines mésoporeuses formées de plaquettes, Centre de Morphologie Mathématique MINES ParisTech - IFPEN, *Ecole doctorale 432 Sciences des Métiers de l'Ingénieur*, 2013–2016.

[T4] S. Drouyer : Topographie 3D par approche segmentation : application au microscope électronique à balayage, Centre de Morphologie Mathématique MINES ParisTech - IFPEN, *Ecole doctorale 432 Sciences des Métiers de l'Ingénieur*, 2014–2017.