



HAL
open science

Apport de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) pour la modélisation des procédés de raffinage

Lina Jolivet

► **To cite this version:**

Lina Jolivet. Apport de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) pour la modélisation des procédés de raffinage. Chimie analytique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1214 . tel-03284614

HAL Id: tel-03284614

<https://theses.hal.science/tel-03284614v1>

Submitted on 12 Jul 2021

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.



N° d'ordre NNT :

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Opérée au sein de
IFP énergies nouvelles

Ecole Doctorale 206
(Chimie, Procédés, Environnement)

Soutenue publiquement le 16/11/2020, par :
Lina JOLIVET

Apport de la spectroscopie de plasma induit par laser pour la modélisation des procédés de raffinage

Devant la commission d'examen composée de :

Mme Carine JULCOUR	ENSIACET, Toulouse	Membre / Rapporteuse
M. Jean-Baptiste SIRVEN	CEA, Paris-Saclay	Membre / Rapporteur
M. Philippe DUGOURD	CNRS, Lyon	Membre / Président du jury
Mme Valérie BRIOIS	Synchrotron SOLEIL	Membre / Examinatrice
M. Jörg HERMANN	Université Aix-Marseille	Membre / Examinateur
Mme Elsa JOLIMAITRE	IFP énergies nouvelles	Membre / Examinatrice
M. Charles-Philippe LIENEMANN	IFP énergies nouvelles	Membre / Directeur de thèse
M. Vincent MOTTO-ROS	Université Claude Bernard, Lyon	Membre / Examinateur
M. Loïc SORBIER	IFP énergies nouvelles	Invité / Promoteur
M. Tiago SOZINHO	AXENS	Invité

Résumé

L'augmentation de la demande mondiale en produits pétroliers associée à la raréfaction des sources de pétrole brut léger imposent de mieux produire les réserves existantes. Ainsi, il est essentiel d'optimiser la compréhension et la maîtrise des procédés de raffinage. Les catalyseurs sont étroitement liés aux performances des procédés, ce qui les place au cœur des préoccupations industrielles. La modélisation permet de progresser dans la compréhension des phénomènes de transport de matière internes aux catalyseurs impliqués au cours des procédés mais nécessite de s'appuyer sur des données expérimentales robustes. On identifie un besoin de techniques de caractérisation multi-élémentaire rapides, compatibles avec l'analyse du C élémentaire, du Cl et des métaux (V, Ni), avec une excellente sensibilité et adaptées à l'imagerie de sections de grains du mm^2 au cm^2 . La spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) possède les caractéristiques qui répondent aux besoins identifiés. La technique, qui combine l'ablation laser et la spectroscopie d'émission optique, permet la détection de la plupart des éléments, y compris les éléments légers et le C. Elle est adaptée à l'analyse de larges échantillons avec des fréquences d'acquisition atteignant le kHz. Elle est compatible à la fois avec l'imagerie (résolution spatiale de l'ordre de $20\ \mu\text{m}$) et avec l'analyse quantitative (sensibilité de l'ordre de la ppm). Les travaux de la thèse proposent la mise au point d'une méthodologie expérimentale basée sur la LIBS dédiée à l'analyse élémentaire quantitative et spatialement résolue des catalyseurs. Ces travaux démontrent le potentiel de la LIBS pour la caractérisation des catalyseurs sur trois exemples représentatifs des problématiques du domaine. D'une part, le transport des impuretés pétrolières lourdes (asphaltènes) dans les catalyseurs d'hydrotraitement de résidus par l'analyse des dépôts du C et des métaux. D'autre part, la performance des catalyseurs de reformage par l'analyse du cokage et de promoteur d'acidité tel que le chlore. Et enfin dans le cadre du suivi de processus de maturation de la fabrication des catalyseurs par l'analyse de la migration de la phase active dans le grain aux temps courts. Pour chaque volet, des résultats d'imagerie et/ou de profils de concentration élémentaires issus de l'optimisation de la LIBS sont présentés et discutés. Le but de la démarche est l'acquisition de nouveaux résultats expérimentaux inédits pour alimenter la modélisation. C'est pourquoi en parallèle nous avons développé un modèle de diffusion-adsorption des impuretés lourdes dans les supports poreux de catalyseurs d'hydrotraitement. Ce modèle a permis d'identifier les paramètres influents sur le transport des asphaltènes au sein des catalyseurs d'HDT et d'autre part, d'évaluer la contribution de ces paramètres sur l'allure des profils de concentration, basé sur un calage manuel entre les données simulées et les données expérimentales obtenues par LIBS.

Abstract

Nowadays, improvement of refining processes is a necessity to answer a world increasing demand for fuels and chemicals while limiting the environmental footprint. The core of refining processes performances are heterogeneous catalysts. Therefore, accurate studies of elemental repartitions on catalysts are of primary importance to improve refining modelling and allow more realistic predictions and understanding of processes. However, carbon and metals analysis on catalysts encounter challenging issues as they imply frequently heterogeneous repartition while the most widespread chemical analysis techniques for catalysts are bulk analysis. There is only a few techniques that combined elemental and spatially-resolved analysis, but they require to operate under vacuum conditions or monitored pressure and often imply long acquisition times. Their major shortcoming is their limited sensitivity, especially regarding carbon, as elements on catalysts imply small local contents down to the ppm-range. Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), as the core of major recent advances, is capable of providing ppm-sensitive multi-elemental and spatially-resolved analysis with a micrometric resolution at fast acquisition speed under ambient pressure. The technique has recently shown a great potential for catalyst research, even for carbon detection. In this work we'll show LIBS elemental imaging and corresponding quantitative distribution profiles of both carbon and metals. We'll describe detailed sample preparation for analysis, LIBS optimisation for catalyst materials, as well as quantitative methodology. We developed a one-dimensional diffusion model into mesoporous alumina catalysts supports to address asphaltenes transport mechanisms through pore network, adsorption, and pore plugging under process conditions. This study highlights abilities of LIBS-based analysis to improve the understanding of refining processes, allowing the establishment of accurate models in order to better predict, control, and improve these processes.

Remerciements

Les travaux de la thèse ont été réalisés conjointement à IFP Énergies nouvelles au sein des directions Physique et Analyse et Conception Modélisation Procédés à Solaize ainsi qu'à l'Institut Lumière Matière au sein de l'équipe de recherche SpectroBio – Spectrométrie des biomolécules et agrégats - à Villeurbanne. Ainsi je souhaiterais tout d'abord remercier les différents laboratoires pour leur accueil. En particulier je remercie les directrices successives de la direction Physique et Analyse, Cécile Barrère-Tricca et Nathalie Schildknecht, ainsi que les chefs successifs du département Caractérisation des Matériaux, Arnaud Baudot et Tivadar Cseri, et également le chef du département Réactions et Modélisation de Réacteurs, Christophe Boyer. Je remercie Philippe Dugourd, directeur de l'Institut Lumière Matière, ainsi que Rodolphe Antoine, directeur de recherche au laboratoire SpectroBio.

Il me tient à cœur d'exprimer ma reconnaissance aux personnes ayant été à l'initiative de la proposition du sujet de la thèse et l'ayant encadré jusqu'à l'aboutissement des travaux présentés dans ce mémoire.

Charles-Philippe Lienemann, merci d'avoir été le chef d'orchestre de ce projet et d'avoir rigoureusement veillé au bon déroulement de ses étapes. J'ai apprécié ta grande franchise qui (parfois durement !) m'a toujours donné envie de redoubler d'efforts, d'aller au-delà de mes faiblesses et de les transformer en forces, pour finalement beaucoup apprendre sur moi-même et accomplir, je crois, un bon travail.

Loïc Sorbier, je t'exprime ma gratitude pour les nombreux enseignements dont tu m'as pourvu et également pour le soutien que tu as représenté à mes yeux, tant techniquement qu'humainement, tout au long de cette aventure. J'ai grandement admiré le fait que tu aies toujours eu les mots, quelle qu'est pu être la question.

Vincent Motto-Ros, ta passion et ton énergie ont été sources d'inspiration pour moi, elles ont amplement participé à alimenter ma motivation et mon implication à l'égard de ce travail. Je t'ai apprécié pour le regard singulier que tu portes sur les choses de la science et pour ta façon (tout aussi singulière !) de les transmettre autour de toi.

Tiago Sozinho, je te remercie pour ton expertise en matière de modélisation, et pour le temps que tu as accordé à me transmettre tes connaissances.

Je souhaiterais chaleureusement remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail et pour la pertinence des discussions échangées autour des sujets abordés. Merci à Philippe Dugourd, président du jury et directeur de recherche CNRS à Villeurbanne, et merci à Carine Julcour, directrice de recherche au laboratoire de génie chimique de l'ENSIACET de Toulouse ainsi qu'à Jean-Baptiste Sirven, ingénieur de recherche au CEA de Paris-Saclay, pour avoir accepté de rapporter ce mémoire. Merci aux examinateurs, Valérie Briois, directrice de recherche au Synchrotron SOLEIL, Jörg Hermann, directeur de recherche au laboratoire LP3 - Lasers, Plasmas et Procédés photoniques - de l'Université de Aix-Marseille et Elsa Jolimaitre, ingénieure de recherche à IFP Énergies Nouvelles à Solaize.

De nombreuses personnes ont été sollicitées de près ou de loin, tout au long de la réalisation de ces travaux, me permettant d'empiler chacune des petites pierres qui, toutes mises ensembles, constituent le corps du travail présenté dans ce mémoire. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à chacune de ces personnes pour leur(s) contribution(s), les échanges constructifs ou le partage d'expériences qu'elles m'ont apporté.

Tout d'abord je remercie l'ensemble de la direction Physique et Analyse de l'IFPEN et en particulier le pôle Morphologie & Propriétés Mécaniques. Je suis reconnaissante d'avoir pu partager les laboratoires du département Microscopies, au sein desquels j'ai toujours été bien accueillie. En particulier merci à vous deux, Yannick Blouet et Anne-Lise Taleb, de m'avoir formé sur les équipements qui ont été essentiels à ma préparation d'échantillon, j'ai beaucoup apprécié nos échanges, tant votre pédagogie que votre curiosité. Je remercie aussi Anaïs Kapoudjian, Véronique Lefebvre, Benoit Magnere, Sylvie Massot-Jeudy, Florent Moreau, Hedwige Poncet, Virgile Rouchon et Christian Tracol, qui se sont également toujours montré disponibles. Je tiens à remercier également le Laboratoire de Caractérisation Texturale et Mécanique des Solides, et en particulier Carole Bobin et Denis Roux, ainsi que le pôle Analyse Élémentaire, et en particulier merci à Fabien Bonnier, Sylvain Carbonneaux et Sébastien Selles. L'expertise de ces laboratoires a joué un rôle essentiel sur la finalité des résultats présentés dans cette thèse. J'adresse également mes remerciements au pôle Propriétés d'Usage & Chimométrie, dont les méthodes et les matériaux ont représentés le fondement d'une partie de ce travail de thèse, en particulier je remercie Jérémie Barbier, Joana Fernandes, Florian Reynaud, Quentin Grenier mais aussi Alexandre Ducerf pour son travail de stage.

Au cours de ces travaux de thèse j'ai été amené à étroitement collaborer avec certaines personnes à l'IFPEN, aux côtés desquelles je suis reconnaissante d'avoir beaucoup appris. Je remercie tout d'abord Laetitia Jothie et Bogdan Harbuzaru qui m'ont initié à la fabrication des supports de catalyseurs. Je voudrais aussi remercier Cécile Thomazeau, Jacques Lavy et Thibaud Nardin pour leur collaboration autour des catalyseurs de reformage et la qualité des échanges. Je remercie particulièrement Léonor Duarte Mendes Catita, avec qui j'ai grandement apprécié travailler sur l'imprégnation des catalyseurs.

J'ai eu la chance de réaliser environ 30% de ma thèse hébergée au sein des laboratoires SpectroBio de L'ILM et je souhaiterais en remercier toute l'équipe pour son accueil toujours irréprochable, sa grande sympathie et la qualité des échanges scientifiques ou personnels que j'ai pu y trouver. Merci à Franck Bertorelle, Jérôme Bernard, Fabien Chirot, Luke Mac Aleese, Serge Martin, Guillaume Montagne, Driss Rayane, et en particulier un merci special à toi, Clothilde Zerbino, pour ta grande perspicacité et ton soutien.

Je remercie chaleureusement Florian Trichard, fondateur de la société ABLATOM, pour son expertise ainsi que pour la richesse des échanges qu'il m'a offert.

Je remercie les membres de la communauté LIBS française et internationale, que j'ai eu l'occasion de rencontrer à maintes reprises au cours des différents événements et congrès liés à la communauté.

L'expérience d'une thèse c'est également des rencontres inspirantes et enrichissantes d'un point de vue personnel. Mon parcours de doctorante n'aurait pas eu la même saveur sans vous, Geoffroy Bonetto, Stéphane Clavel, Antoine Fécant, Denis Gasquet, Vincent Le Corre, Nicolas Legagneux, ou encore toi, Emmanuel Lorin, dont ta si belle personnalité et nos échanges n'ont fait que nourrir mon âme de guerrière !

La thèse est parfois une aventure tumultueuse et les compagnons "de galère" s'avèrent être un grand vecteur de soutien et de force. Ainsi je suis reconnaissante d'avoir réalisé ma thèse aux côtés d'autres doctorants aux personnalités enthousiasmantes, en particulier Steven Bardey, Lauriane Bouard, Maxime Carrie, David Collet, Damien Dussol, Elsy El Hayek, Aleksandra Glowska, Julie Guillemant, Paul Hazemann, Angélique Jallais, Aleksandra Lelevic, Bassel Othman, Kévin Perrin, Laureline Treps et Olivier Said-Aizpuru. J'adresse une pensée particulière aux personnes avec qui nous avons partagé le même bureau (et par conséquent partagé étroitement nos expériences) que ce soit à l'IFPEN ou à l'ILM, Abdulaziz Al Mogeeth, Mathilde Bouakil, Paul Dabadie, Alexis Dubuis, Hussein Fakhouri, Sébastien Ferri, Vincent Gardette, Joël Passicouset, et Carole Reymond. Je me dois aussi de remercier tout particulièrement l'ADIFP (l'association des doctorants de l'IFPEN) ainsi que Andreas Ehinger et Anne Danré pour la gestion des activités doctorales qui entourent le travail de la thèse et rythme tant la vie sociale et les rencontres que l'expérience professionnelle du doctorant. Je voudrais aussi remercier Virginie Goncalves, pour avoir su gérer avec patience les questions administratives à l'IFPEN en marge de mon aventure de thèse.

A vous, mes amis, qui représentez tant, je tiens à vous adresser une gratitude particulière et qui me vient du fond du cœur. Votre présence, votre confiance, vos paroles, votre bonne humeur et votre énergie sont une source de force et de détermination pour moi, qui s'est révélée particulièrement précieuse au cours de cette aventure. Anne-Charlotte Faty, Frédéric Filali, Aurélien Jolivet, Marine Leprince, Cédric Plassais et Maxime Thomin, merci d'être mes étoiles.

A vous, ma famille, qui n'avez jamais cessé de m'apporter votre soutien quelque soit l'épreuve. Je ferais tout pour mettre autant de fierté dans vos cœurs que vous avez mis d'amour dans le mien, dans l'espoir que ce travail y contribue.

Table des matières

Remerciements	3
Liste des symboles et acronymes.....	10
INTRODUCTION GENERALE	14
I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
CHAPITRE I.1 - Les enjeux du raffinage.....	20
I.1.A Généralités sur le raffinage	20
I.1.B Les enjeux des procédés d’hydrotraitement (HDT).....	22
I.1.C Les enjeux des procédés de reformage catalytique.....	24
I.1.D Les enjeux de la fabrication des catalyseurs hétérogènes	26
CHAPITRE I.2 - Comportement et modélisation des asphaltènes au cours des procédés.....	29
I.2.A Asphaltènes : mélange complexe	29
I.2.B Transfert de matière, du liquide au solide, au cours des procédés.....	33
I.2.C Transfert de masse des asphaltènes dans les catalyseurs d’HDT.....	37
I.2.D Modélisation des asphaltènes dans les procédés de raffinage.....	46
CHAPITRE I.3 - Caractérisation de la chimie des catalyseurs.....	52
I.3.A Généralités sur la caractérisation de la chimie des catalyseurs.....	52
I.3.B Analyses globales.....	52
I.3.C Profil de répartition (1D)	56
I.3.D Cartographies chimiques (2D, 3D) hors analyse du carbone	59
I.3.E Cartographies élémentaires du carbone	63
I.3.F Problématique liée à la caractérisation du Cl dans les catalyseurs.....	66
CHAPITRE I.4 - Spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS).....	67
I.4.A Introduction à l’analyse LIBS	67
I.4.B Principe de l’analyse LIBS.....	68
I.4.C Le plasma induit par laser	69
I.4.D Système instrumental d’analyse LIBS.....	72
I.4.E L’imagerie LIBS.....	74
I.4.F L’analyse LIBS quantitative	78
I.4.G Conclusion relative au potentiel de l’analyse LIBS pour la catalyse	82
CHAPITRE I.5 - Bilan de la bibliographie et axes de travail identifiés	83
I.5.A Résumé du travail de recherches bibliographiques	83
I.5.B Structure du travail de thèse	85

II - MATERIAUX ET OUTILS EXPERIMENTAUX	89
CHAPITRE II.1 - Matériaux catalytiques d'étude	90
II.1.A Matériaux pour l'étude du transfert de masse intragranulaire.....	90
II.1.B Catalyseurs de reformage pour l'étude du coke et du Cl.....	95
II.1.C Catalyseurs modèles d'HDT pour l'étude du procédé de maturation.....	96
II.1.D Méthode de préparation usuelle des catalyseurs pour la LIBS	98
CHAPITRE II.2 - Caractérisation texturale des supports catalytiques	100
II.2.A Caractérisation par adsorption d'azote.....	100
II.2.B Caractérisation par porosimétrie mercure	100
II.2.C Mesure de la tortuosité	101
CHAPITRE II.3 - Système d'analyse LIBS	102
II.3.A Présentation générale du système LIBS de notre étude	102
II.3.B Positionnement de l'échantillon et réglage de la séquence.....	103
II.3.C Laser et focalisation du faisceau.....	103
II.3.D Collection de l'émission plasma	104
II.3.E Système de détection	104
II.3.F Atmosphère d'analyse.....	105
II.3.G Résumé des paramètres expérimentaux du système	106
II.3.H Traitement des données LIBS	107
CHAPITRE II.4 - Caractérisation des surfaces ablatées par MEB	109
II.4.A Importance de la caractérisation des surfaces ablatées	109
II.4.B Principe général de la MEB	109
II.4.C Mise en œuvre expérimentale	110
III - RESULTATS – PARTIE 1 – DEVELOPPEMENT EXPERIMENTAL	111
CHAPITRE III.1 - Méthodes de préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS.....	112
III.1.A Problématique de préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS.....	112
III.1.B Développement de méthodes d'enrobage sans contamination.....	113
III.1.C Influence des paramètres de polissage sur l'analyse LIBS.....	121
III.1.D Solutions pour l'analyse d'un grain individuel sans enrobage.....	127
III.1.E Bilan relatif à la préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS.....	128
CHAPITRE III.2 - Paramétrage des acquisitions LIBS sur catalyseurs	132
III.2.A Problématique du paramétrage de l'acquisition LIBS.....	132
III.2.B Choix des raies d'émission et des gammes spectrales	133
III.2.C Choix des paramètres du laser.....	139
III.2.D Optimisation des paramètres de détection	146
III.2.E Influence du gaz de confinement.....	150
III.2.F Influence du type de la caméra : ICCD versus EMCCD	151
III.2.G Bilan.....	152

IV - RESULTATS – PARTIE 2 – TRAITEMENT DES DONNEES LIBS	155
CHAPITRE IV.1 - Des spectres bruts vers l'image élémentaire et le profil d'intensité	156
IV.1.A Des spectres bruts à l'image élémentaire	156
IV.1.B De l'image élémentaire au profil d'intensité	182
CHAPITRE IV.2 - Analyse LIBS quantitative	194
IV.2.A Enjeu et stratégie de l'analyse quantitative.....	194
IV.2.B Etapes de réalisation de l'étalonnage.....	195
IV.2.C Choix de la stratégie optimale de quantification globale	200
IV.2.D Choix de la stratégie optimale d'extraction du signal moyen.....	205
IV.2.E Bilan sur l'analyse LIBS quantitative dans la thèse.....	209
IV.2.F Du profil d'intensité au profil de concentration.....	213
IV.2.G Evaluation de la sensibilité de l'analyse quantitative du C, V et Ni	215
V - RESULTATS – PARTIE 3 – IMAGERIE ET PROFILS LIBS DE CATALYSEURS	218
CHAPITRE V.1 - Asphaltènes dans les supports HDT	219
V.1.A Rappel des objectifs du chapitre	219
V.1.B Etude 1 : transport des asphaltènes Safaniya en fonction du temps	220
V.1.C Etude 2 : transport des asphaltènes en fonction de leur origine.....	229
V.1.D Conclusions du chapitre.....	237
CHAPITRE V.2 - Catalyseurs de reformage	239
V.2.A Rappel des objectifs du chapitre	239
V.2.B Analyse de la répartition du coke.....	240
V.2.C Analyse de la répartition du chlore	250
V.2.D Conclusions du chapitre.....	253
CHAPITRE V.3 - Cinétique du procédé de maturation.....	254
V.3.A Rappel des objectifs du chapitre	254
V.3.B Imagerie LIBS du Ni et du C dans les grains au cours de la maturation	255
V.3.C Répartition des éléments en trace au cours de la maturation	258
V.3.D Conclusions du chapitre.....	260
VI - RESULTATS – PARTIE 4 – MODELISATION	261
CHAPITRE VI.1 - Développement d'un modèle de diffusion	262
VI.1.A Hypothèses du modèle	262
VI.1.B Description du système	263
VI.1.C Transport des asphaltènes dans le support catalytique.....	269
VI.1.D Occlusion du réseau poreux par les dépôts de matière	274
VI.1.E Evolution de la composition du surnageant au cours du temps	276
VI.1.F Calculs des profils de répartition élémentaires simulés.....	276
VI.1.G Bilan des paramètres du modèle	277

CHAPITRE VI.2 - Résultats issus du modèle	280
VI.2.A Données simulées.....	280
VI.2.B Confrontation entre les profils expérimentaux et simulés	281
VI.2.C Conclusions	289
 CONCLUSION GÉNÉRALE	 290
 PERSPECTIVES	 296
 ANNEXE 1 : Mesures NMR de la diffusion des asphaltènes dans les solvants	 320
ANNEXE 2 : Art antérieur de la diffusion des asphaltènes en milieux poreux	321
ANNEXE 3 : Etalonnage de l'analyse du carbone	322
ANNEXE 4 : Etalonnages de l'analyse du V et du Ni	326

Liste des symboles et acronymes

Alphabet latin

b_i	Coefficient thermodynamique du composé i ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
C_L^i	Concentration du composé i dans la phase liquide ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
$C_{L_{ext}}^i$	Concentration du composé i dans le surnageant ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
C_S^i	Concentration adsorbée du composé i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
$C_{moy}^i(X)$	Concentration massique globale de l'élément X dans le lot i ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
C_X	Concentration massique totale de l'élément X ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
dr	Epaisseur de la tranche (m)
$d_{réel}$	Diamètre réel moyen des grains analysés (mm)
d_{seuil}	Diamètre moyen mesuré sur les images des sections de grain résultant du seuillage (mm)
D_{eff}^i	Coefficient de diffusion effectif du composé i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_{mol}^i	Coefficient de diffusion moléculaire du composé i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
$I(X)$	Intensité du signal LIBS extrait pour l'élément X (cps)
$\overline{I_{BG}}$	Intensité moyenne du signal LIBS extrait sur la ligne de fond (cps)
I_{MAX}	Intensité maximale de la raie d'émission considérée (cps)
$I_{moy}(X)$	Intensité moyenne du signal LIBS extrait pour l'élément X (cps)
$I_{moy}^i(X)$	Intensité moyenne du signal LIBS extrait pour l'élément X dans un lot i (cps)
$k_{éq}^i$	Constante d'équilibre d'adsorption du composé i
k_i	Constante cinétique d'adsorption du composé i ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
k_{-i}	Constante cinétique de désorption du composé i ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
L_c	Longueur d'un grain cylindrique (m)
L_p	Longueur de pore fictive (m)
$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Masse d'alumine (kg)
m_c	Masse de supports catalytiques (kg)
m_i	Masse initiale du composé i (kg)
m_{int}^i	Masse totale du composé i ayant pénétré le grain (kg)
$m_{L_{ext}}^i$	Masse du composé i dans le surnageant (kg)
m_{TOT}	Masse totale de matière interne au grain catalytique (kg)
m_X	Masse de l'élément X interne au grain catalytique (kg)
M_i	Masse molaire du composé i ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
n	Nombre de tranches considérées dans le grain
n_{bg}	Nombre de points considérés pour extraire le signal sur la ligne de fond
n_S	Nombre de points considérés pour extraire le signal d'une raie d'intérêt

N_c	Nombre de grains
r_c	Rayon d'un grain cylindrique (m)
r_{gyr}^i	Rayon de giration du composé i (m)
r_H^i	Rayon hydrodynamique du composé i (m)
r_p	Rayon moyen initial des pores du grain (m)
R^2	Coefficient de détermination
R_i	Vitesse d'adsorption du composé i (mol.kg ⁻¹ .s ⁻¹)
S	Seuil fixé sur l'intensité moyenne du signal (%)
S_{tr}	Surface de transfert de la tranche (m ²)
U_{xm}	Incertitude au centre (écart entre le modèle d'étalonnage et les points expérimentaux) (%)
$V_{Al_2O_3}$	Volume d'alumine (m ³)
V_c	Volume d'un grain cylindrique (m ³)
V_{Lext}	Volume du surnageant (m ³)
V_{mol}^i	Volume molaire du composé i (m ³ .kmol ⁻¹)
V_p	Volume poreux (BJH) initial du grain (m ³)
V_R	Volume interne du réacteur batch (m ³)
V_S^i	Volume adsorbé du composé i (m ³)
V_{tr}	Volume de la tranche (m ³)

Alphabet grec

α	Constante de proportionnalité entre M_i et $(r_{gyr}^i)^2$ pour les asphaltènes (mol.m ⁻²)
Δz	Décalage de focalisation du faisceau laser par rapport à la surface de l'échantillon (μm)
ε_p	Taux de porosité initial du grain
λ	Longueur d'onde (nm)
μ_{ij}	Coefficient stœchiométrique de la réaction d'adsorption j du composé i
ν_X^i	Coefficient stœchiométrique de l'élément X dans le composé i
$\rho_{Al_2O_3}$	Densité structurale du grain (kg.m ⁻³)
ρ_{Asp}	Densité des lumps asphalténiques (kg.m ⁻³)
ρ_c	Densité de grain du support catalytique (kg.m ⁻³)
ρ_{Tol}	Densité du toluène (kg.m ⁻³)
τ_p	Tortuosité du grain
τ_X^i	Temps caractéristique de transport des espèces contenant l'élément X dans l'échantillon i

Acronymes

AC	Acide Citrique
APT	Sonde atomique tomographique - <i>Atom Probe Tomography</i>
CCR	Reformage catalytique continu - <i>Continuous Catalyst Regeneration</i>
CF-LIBS	Analyse LIBS auto-calibrée - <i>Calibration-Free LIBS</i>
DSV	Distillat Sous Vide
EMCCD	Caméra à dispositif de transfert de charges à multiplication d'électrons <i>Electron Multiplying Charged Coupled Device</i>
EPMA	Analyse par microsonde de Castaing - <i>Electron Probe Micro-Analysis</i>
EPR	Résonance paramagnétique électronique - <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
FT-ICR-MS	Spectroscopie de masse à résonance cyclotronique ionique <i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry</i>
FTIR	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier - <i>Fourier Transform InfraRed</i>
GC2D	Chromatographie phase gaz Bidimensionnelle
GSV	Gazole Sous Vide
HDM	Hydrodémétallation
HDT	Hydrotraitement
ICCD	Caméra à dispositif de transfert de charges intensifiée - <i>Intensified Charged-Coupled Device</i>
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
LA-ICP-MS/OES	Techniques ICP-MS ou ICP-OES couplées à l'ablation laser
LDD	Limite De Détection
LIBS	Spectroscopie de plasma induite par laser - <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MD	Dynamique moléculaire - <i>Molecular Dynamics</i>
MRI	Imagerie par résonance magnétique nucléaire - <i>Magnetic Resonance Imaging</i>
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Résonance Magnétique Nucléaire - <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
NMR-DOSY	NMR bidimensionnelle déplacement chimique – coefficient d'autodiffusion <i>Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
NMR-PFG	NMR à gradients de champs pulsés - <i>Pulsed Field Gradient</i>
PIR	Proche InfraRouge
ppb / ppm	Partie par milliard / Partie par million
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVDC	Polychlorure de vinylidène

RA	Résidu Atmosphérique
RSD	Coefficient de variation - <i>Relative Standard Deviation</i>
RSV	Résidu Sous Vide
RX	Rayons X
SARA	Procédé de séparation des Saturés-Aromatiques-Résines-Asphaltènes
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles - <i>Small Angle X-Rays Scattering</i>
S/B	Ratio Signal sur Bruit
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique <i>Size Exclusion Chromatography</i>
SEC-RI	SEC couplées à la mesure de l'indice de réfraction
SEC-ICP-HRMS	SEC couplée à la spectrométrie de masse haute résolution
STEM	Microscopie électronique à balayage en transmission <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
STEM-EDX	STEM couplée à la spectroscopie de rayons X à sélection d'énergie <i>Electron Dispersive X-Ray spectroscopy</i>
STEM-EELS	STEM couplée à spectroscopie de perte d'énergie des électrons <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
STXM	Microscopie à rayons X en transmission par balayage - <i>Scanning Transmission X-ray Microscopy</i>
TEDDI	Imagerie tomographique par diffraction à dispersion d'énergie <i>Tomographic Energy-Dispersive Diffraction Imaging</i>
TEFL	Microscopie de fluorescence exaltée par effet de pointe - <i>Tip-Enhanced FLuorescence</i>
TERS	Diffusion Raman exaltée par effet de pointe - <i>Tip-Enhanced Raman Spectroscopy</i>
TGA	Analyse thermo-gravimétrique - <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
TOF-SIMS	Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol <i>Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
TPH	Hydrogénation en température programmée - <i>Temperature Programmed Hydrogenation</i>
TPO	Oxydation en température programmée - <i>Temperature Programmed Oxidation</i>
TPS	Sulfuration en température programmée - <i>Temperature Programmed Sulfidation</i>
UV / VUV	UltraViolet / Vacuum Ultra-Violet
VGO	Gasoil sous vide - <i>Vaccum Gas Oil</i>
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X <i>X-Ray Absorption Near-Edge Structure</i>
XPS	Spectrométrie photo-électronique X - <i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i>
XRD	Diffraction des rayons X - <i>X-Ray Diffraction</i>
XRF	Fluorescence des rayons X - <i>X-Ray Fluorescence</i>

INTRODUCTION GENERALE

Les prévisions économiques à long terme de l'industrie pétrolière montrent une augmentation progressive de la demande mondiale en produits pétroliers, liée à la croissance de la mobilité, du transport de marchandises et des besoins d'intermédiaires chimiques pour la synthèse de polymères, essentiellement dans les pays émergents, bien que cette tendance ait été fortement freinée par l'apparition de la pandémie de Covid-19. Par ailleurs, les sources de pétrole brut léger se raréfient, causant un approvisionnement en pétrole contenant de plus en plus d'hydrocarbures lourds vers les raffineries. Simultanément, pour prendre en compte les questions environnementales, les produits pétroliers se doivent de répondre à des spécifications de plus en plus sévères. C'est pourquoi, l'industrie du raffinage doit concentrer ses efforts sur l'objectif de mieux produire les réserves existantes, en optimisant la maîtrise et la performance des procédés. Les procédés de raffinage consistent, d'une part, à séparer les bruts en coupes pétrolières, et d'autre part, à purifier et à transformer ces coupes pétrolières pour atteindre les spécifications visées. La majorité des procédés de raffinage sont catalytiques. Les catalyseurs de raffinage, majoritairement hétérogènes, sont constitués d'un support poreux d'alumine ou de silice, sur lequel sont déposées des phases actives spécifiques au type de procédé. Ces catalyseurs comprennent la famille des solides acides, des métaux, des sulfures, des solides bifonctionnels et des oxydes.

Les procédés d'hydrotraitement (HDT) de charges lourdes constituent une famille de procédés dont le rôle est de transformer la charge en produits plus légers et d'éliminer les éléments indésirables (tels que S, N, O, Ni ou V). Les composés qui concentrent la majorité de ces éléments indésirables sont appelés **les asphaltènes**. La structure chimique et le haut poids moléculaire de ces entités complexes dépendent d'une multitude de paramètres et constituent un axe de recherche controversé. Ce sont des mélanges colloïdaux dans lesquels coexistent plusieurs échelles d'agrégation. De fait, ils sont responsables de fortes limitations diffusionnelles internes dans les grains de catalyseurs. Les catalyseurs d'HDT sont progressivement empoisonnés par des dépôts de carbone et de sulfures de métaux (V, Ni) provenant des asphaltènes qui obstruent la porosité et diminuent l'accès aux sites catalytiques actifs.

Les procédés de reformage catalytique des naphthas (hydrocarbures contenant 6 à 10 atomes de carbone) consistent à améliorer l'indice d'octane de la charge en augmentant la proportion de composants aromatiques. Les catalyseurs de reformage souffrent également des dépôts, résultant d'un assemblage de macromolécules poly-aromatiques appelé **le coke**, qui menacent à la fois les sites actifs mais aussi la fonction acide du catalyseur généralement assurée par le Cl.

Les dépôts d'hydrocarbures, de sulfures de métaux ou de coke, résultants des procédés d'HDT ou de reformage au sein des catalyseurs, entraînent une perte progressive de l'activité catalytique et engagent des pertes drastiques de la performance des procédés.

Une étude approfondie du transfert de matière des espèces au sein des catalyseurs peut permettre l'amélioration de la maîtrise des procédés de raffinage. Ces transferts de matière intragranulaires peuvent être décrits par une compétition entre cinétique de diffusion et interactions avec le solide catalytique incluant adsorption, diffusion de surface et réaction au site catalytique actif. Toutefois ces phénomènes ne sont que partiellement compris, et dépendent de divers paramètres liés aussi bien au procédé (température, milieu réactionnel, type de catalyseur et de porosité) qu'à la nature de la charge elle-même.

Les procédés de fabrication des catalyseurs sont déterminants pour obtenir les bonnes propriétés de surface et la bonne répartition des éléments de la phase active dans le grain, gages de bonnes performances. La plupart des catalyseurs sont fabriqués par une **étape d'imprégnation** (introduction du précurseur de phase active en solution dans le support) suivi par une **étape de maturation** (transformation progressive du grain imprégné vers son état d'équilibre). La maîtrise de ces procédés de fabrication est essentielle, car les performances des catalyseurs gouvernent directement les performances des procédés.

Le recours à la modélisation peut permettre de progresser dans la compréhension des transferts de matière impliqués au cours des procédés d'HDT, de reformage et de fabrication des catalyseurs.

La problématique majeure de la modélisation est la nécessité de s'appuyer sur des données expérimentales précises et robustes, pour donner lieu à des résultats réalistes. D'une part, l'analyse des transferts de matière intragranulaires demande une **analyse spatialement résolue (imagerie) adaptée à l'échelle des grains (10^{-3} - 10^{-2} m)**. D'autre part, il faut pouvoir réaliser des **analyses élémentaires directes**, pour caractériser la répartition locale de l'ensemble des dépôts, indépendamment de leurs spéciations chimiques. Ensuite, une **bonne sensibilité** de détection est requise : le chlore dans les catalyseurs de reformage engage des teneurs de l'ordre du pourcent massique et les dépôts de métaux dans les grains engagent des teneurs de l'ordre de la dizaine à la centaine de partie par million (ppm). En outre, il faut pouvoir réaliser l'**analyse du carbone (élémentaire)** jusqu'au pourcent massique, ce qui est l'enjeu essentiel de la problématique de désactivation catalytique, car l'analyse du C permet aussi bien la caractérisation des dépôts d'asphaltènes dans les catalyseurs d'HDT que celle des dépôts de coke dans les catalyseurs de reformage. Or la détection du C élémentaire est un défi qui ne peut généralement se faire qu'au détriment de la sensibilité ou de la fiabilité. Pour finir on recherche idéalement des techniques qui possèdent des **temps d'acquisition courts** pour caractériser les temps courts de la cinétique des phénomènes intragranulaires.

Les techniques d'analyse permettant de répondre à l'ensemble des besoins identifiés sont donc des techniques de caractérisation multi-élémentaire, compatibles avec l'analyse du C élémentaire, du Cl et des métaux (V, Ni), possèdent des capacités d'imagerie de sections des grains allant du mm² au cm², des temps d'acquisition courts et une excellente sensibilité de détection. A ce jour la caractérisation des catalyseurs hétérogènes ne dispose pas de technique usuelle qui rassemble simultanément l'ensemble de ces caractéristiques.

La spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) est une technique de caractérisation émergente, dont le principe combine l'ablation laser et la spectroscopie d'émission optique. La LIBS a démontré des capacités d'analyse multi-élémentaire et spatialement résolue, avec une sensibilité atteignant la ppm, une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de micromètres et une fréquence d'acquisition atteignant le kHz. La LIBS est adaptée à l'analyse de larges échantillons, à la détection de la plupart des éléments du tableau périodique, y compris les éléments légers et le C, et à la mise en œuvre d'une analyse quantitative. La technique peut donner lieu à des cartographies de répartition élémentaire ainsi qu'à des profils moyens de concentration (qui décrivent l'évolution de la concentration d'un élément en fonction de sa distance au bord du grain catalytique). Ainsi la LIBS apparaît comme un choix judicieux, en réponse aux différentes problématiques identifiées.

L'objectif général de ces travaux de thèse est de démontrer le potentiel de l'analyse LIBS pour la caractérisation des catalyseurs hétérogènes et d'optimiser sa mise en œuvre.

Dans un premier temps, il faudra proposer une méthodologie d'analyse LIBS de catalyseurs hétérogènes en considérant trois aspects à optimiser en fonction des matériaux étudiés et des informations recherchées :

- les méthodes de préparation des échantillons pour l'analyse LIBS ;
- les protocoles d'acquisition LIBS adaptés à l'analyse des catalyseurs poreux et hétérogènes ;
- les stratégies de traitement des données pour aboutir à des résultats compatibles avec les modèles.

Dans un deuxième temps, on appliquera la méthodologie d'analyse développée à trois grandes problématiques ciblées du domaine de la catalyse, dans le but d'apporter de nouvelles données de caractérisation par rapport à l'état de l'art, et progresser dans la compréhension des phénomènes :

- on étudiera les transferts de matière intragranulaires au cours des procédés d'HDT, par l'analyse de la répartition spatiale des différentes catégories de molécules d'asphaltènes (suivies par le C, le V et le Ni) dans les catalyseurs d'HDT ;
- on étudiera les performances des catalyseurs de reformage des naphthas, par l'analyse des dépôts de coke (suivis par le C) et de la répartition de la phase acide (suivie par le Cl) dans les catalyseurs de reformage ;
- on étudiera la cinétique du procédé de maturation lors de la fabrication des catalyseurs, par l'analyse de la répartition spatiale du nickel comme précurseur de sites actifs (suivi par le Ni) et de l'acide citrique comme additif (suivi par le C), notamment aux temps courts.

Dans un troisième temps, on proposera un modèle de diffusion-adsorption des asphaltènes dans les grains de catalyseurs d'HDT, développé à la fois à partir des conclusions de l'étude bibliographique et des nouvelles données obtenues par LIBS. On démontrera le potentiel de l'analyse LIBS combinée à la modélisation des procédés pour obtenir de nouveaux éléments de compréhension à propos des phénomènes de transferts de matière intragranulaire.

La stratégie de la thèse en réponse aux différents objectifs s'articule autour des axes de recherche suivants :

La préparation usuelle des catalyseurs mène à l'introduction d'impuretés dans la porosité du support catalytique provenant des résines d'enrobage. On cherchera à développer des méthodes de préparation n'induisant pas ou peu de contamination pour permettre l'analyse LIBS du carbone en trace.

Il n'existe aucune méthode d'acquisition standardisée en LIBS. Pour mettre au point la méthode à adapter à chaque type d'échantillon, on distingue trois critères de performance : la sensibilité, la stabilité du signal et la résolution spatiale de la mesure, qui n'évoluent pas de manière indépendante. On cherchera le meilleur compromis entre ces critères pour une application donnée. On évaluera l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les performances de l'analyse LIBS de catalyseurs.

Le traitement des données LIBS procède par une succession d'étapes unitaires qu'il faudra optimiser : extraction du signal, soustraction du fond, construction des images élémentaires et transformation en profils moyens, puis mise en œuvre de l'analyse quantitative incluant le choix de modèles d'étalonnage appropriés.

L'étude des phénomènes de transferts de matière dans les catalyseurs d'HDT se concentrera uniquement sur les phénomènes d'adsorption et de diffusion liés aux asphaltènes. Afin de découpler ces phénomènes des mécanismes de réaction, l'étude réalisée se restreindra aux grains de support catalytique (sans phase active). On réalisera des tests de diffusion en conditions proches des procédés sur une gamme temporelle de 30 minutes à 6 semaines. On observera l'influence de l'origine de la charge en s'intéressant à quatre familles d'asphaltènes : Safaniya, Athabasca, Boscan et Djeno. Le modèle de diffusion-adsorption développé considèrera une description multi-échelle et multi-composants du mélange d'asphaltènes, des lois de diffusion restreinte, une cinétique d'adsorption dynamique, et l'évolution temporelle de la texture poreuse causée par les dépôts.

Pour l'étude des performances des catalyseurs de reformage, la répartition spatiale du coke sera suivie par l'analyse élémentaire du C en fonction du taux de cokage et des propriétés physico-chimiques de différents catalyseurs. On s'intéressera d'une part à des extrudés issus d'un procédé de reformage en lit fixe, et d'autre part à des billes issues d'un procédé de reformage catalytique en continu (CCR). La répartition du Cl utilisé comme promoteur d'acidité sera analysée dans des catalyseurs à teneur en Cl de l'ordre du pourcent massique.

L'étude de l'étape de maturation du procédé de fabrication sera réalisée à l'aide de catalyseurs modèles d'HDT, en comparant la cinétique du procédé pour deux solutions d'imprégnation monométalliques différentes dont la teneur en additif varie. On analysera la répartition du précurseur et de l'additif pour la première fois aux temps courts, à partir de 30 secondes de maturation et jusqu'à plusieurs heures, et on comparera les résultats à ceux obtenus par des analyses usuelles de NMR et Raman.

Ce manuscrit débute par un compte-rendu de l'état de l'art relatif aux problématiques des procédés d'HDT, de reformage, et d'imprégnation des catalyseurs (chapitre I.1), puis on dresse l'état des connaissances relatives aux phénomènes de transferts de matière des asphaltènes dans les catalyseurs et à leur modélisation (chapitre I.2). Nous définissons les problématiques liées à la caractérisation des catalyseurs à l'aide des techniques usuelles (chapitre I.3), avant d'introduire la technique d'analyse LIBS et d'exposer ses capacités et ses performances (chapitre I.4). Les éléments marquants de l'état de l'art, la définition des problématiques et la stratégie de recherche de la thèse sont développés dans le chapitre I.5. Les matériaux d'étude, leur production, la description du système d'analyse LIBS et des différentes techniques mises en œuvre sont présentés dans la partie II. La partie III se consacre aux différentes étapes du protocole d'analyse LIBS développé dans la thèse. Il se compose d'une part de la mise au point de méthodologies de préparation des catalyseurs adaptées à l'analyse LIBS des métaux, du chlore et du carbone (chapitre III.1), d'autre part de l'optimisation du paramétrage de l'acquisition LIBS sur des matrices catalytiques poreuses (chapitre III.2). La partie IV expose les méthodologies mises en place à chaque étape du traitement des données, d'une part pour obtenir les images et les profils de concentration à l'échelle du grain (chapitre IV.1), d'autre part pour mettre en œuvre l'analyse quantitative du C et des traces (chapitre IV.2). La partie V expose ensuite les résultats obtenus après l'application de cette méthodologie, d'abord au sujet du transport du Ni, du V et du C dans les supports de catalyseurs d'HDT (chapitre V.1), ensuite à propos de la répartition spatiale du coke et du Cl dans les catalyseurs de reformage catalytique (chapitre V.2) et enfin concernant le suivi du précurseur de phase active de Ni et d'additif C dans les catalyseurs à différents instants du processus de maturation (chapitre V.3). La partie VI clôture la présentation des résultats de la thèse en proposant une stratégie de modélisation pour les catalyseurs d'HDT (chapitre VI.1) et en explore les potentialités par une confrontation entre simulation et expériences soutenue par une étude paramétrique (chapitre VI.2). Enfin une conclusion rappelle les principaux résultats obtenus, discute sur l'apport de la LIBS pour la caractérisation des catalyseurs hétérogènes et propose des perspectives à ces travaux.

I – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I.1 - Les enjeux du raffinage

I.1.A Généralités sur le raffinage

Le pétrole brut est le produit issu directement de l'exploitation d'un puits de pétrole. Ce brut est transformé au cours des procédés de raffinage, pour répondre à diverses spécifications produit, afin d'être utilisable en tant que carburant, combustible, ou encore matière première de l'industrie chimique. Le pétrole brut est majoritairement composé d'hydrocarbures (molécules contenant du carbone et de l'hydrogène). Il contient une proportion variable d'hétéroatomes (tels que le soufre, l'azote, l'oxygène) et de métaux (tels que le vanadium et le nickel). Chaque puits de pétrole, en fonction de son origine géographique, fournit un brut possédant des caractéristiques uniques en termes de compositions élémentaires et de masses molaires. Le raffinage consiste en un ensemble de procédés, majoritairement catalytiques, destinés à séparer, à purifier et à convertir les hydrocarbures. On trouve donc trois familles de procédés de raffinage [1] : séparation, épuration et conversion.

Les procédés de séparation [2][3] consistent à diviser le pétrole brut en plusieurs sous-mélanges appelés coupes pétrolières. La Figure 1 illustre les différentes coupes pétrolières, chacune caractérisée par sa température d'ébullition normale, ou par son nombre d'atomes de carbone équivalent des paraffines [4]. Le premier procédé de séparation de la chaîne du raffinage est la distillation à pression atmosphérique (jusqu'à 375°C). Les coupes légères sont isolées (c'est le cas de l'essence, du kérosène et du gazole, séparées par ordre de volatilité). La part non distillée issue de cette étape est appelée résidu atmosphérique (RA). Les RA subissent une seconde étape de distillation, la distillation sous vide. Les produits issus de cette deuxième étape sont les gazoles sous vide (GSV) (point de coupe entre 350 et 390°C), les distillats sous vide (DSV) (point de coupe entre 390 et 550°), ainsi que les résidus sous vide (RSV) [5]. Les coupes pétrolières dites « lourdes » sont les DSV et les RSV [6,7].

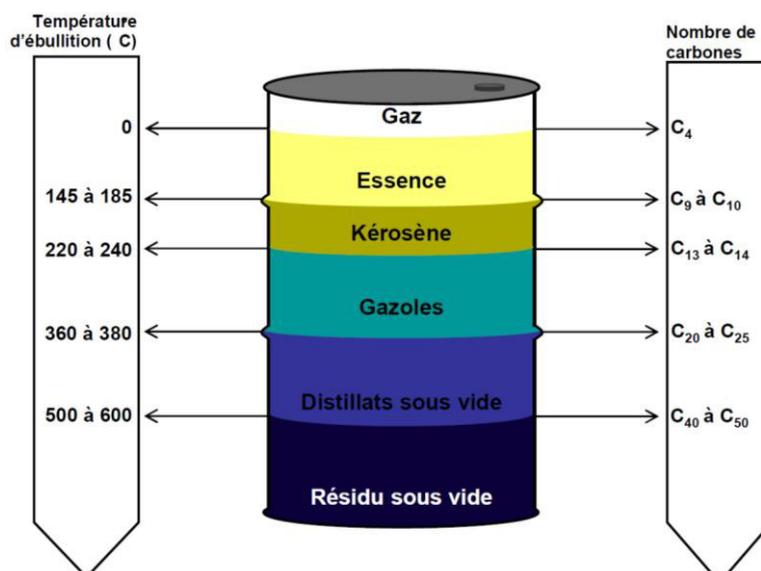


Figure 1 : Distinction des coupes pétrolières [8]

Les coupes lourdes (DSV, RSV) peuvent se décomposer en quatre familles de fractions qui diffèrent selon leur polarité et leur solubilité : les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes [10]. Le procédé de séparation qui permet ce fractionnement est appelé procédé SARA [9]. Il est mis en œuvre à l'échelle d'un laboratoire d'analyse et correspond à un couplage entre deux techniques, le désasphaltage et la chromatographie en phase liquide, pour aboutir à la séparation telles qu'illustrée par la Figure 2.

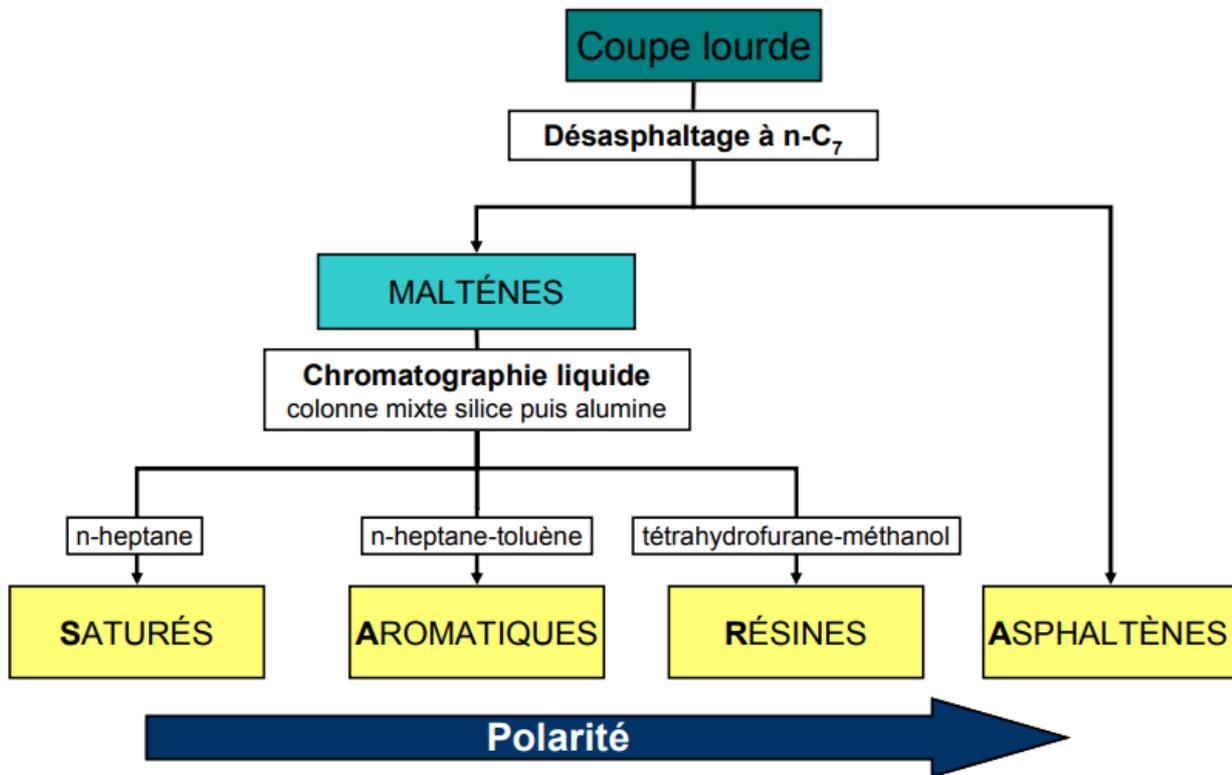


Figure 2 : Distinction des fractions lourdes [9]

Les coupes lourdes contiennent beaucoup d'hydrocarbures (C, H) de hauts poids moléculaires et concentrent la majeure partie des composés indésirables (S, O, N, Ni, V) [11,12]. Suivant son origine géographique, un pétrole brut donnera un faible rendement (pétrole léger) ou un rendement important (pétrole lourd) en ces coupes lourdes, qui auront une composition en hétéro-éléments spécifique à leur origine.

Les procédés d'épuration [10], pour la plupart basés sur des procédés d'hydrotraitement (HDT), consistent à éliminer les molécules indésirables ou dangereuses de la composition des produits. Parmi les composés indésirables on trouve le soufre (S) traité la plupart du temps par hydrodésulfuration, l'azote (N) traité par hydrodézotation, l'oxygène (O) traité par hydrodésoxygénation, le nickel (Ni) et le vanadium (V) traités par hydrodémétallation (HDM) et enfin les composés aromatiques traités par hydrodésaromatisation. Le but d'un procédé d'épuration est de faciliter la conversion des distillats ou résidus dans les unités en aval ou d'atteindre les spécifications imposées sur un produit final.

Les procédés de conversion [11], comme les procédés de craquage ou de reformage catalytique, consistent en la transformation des produits en accord avec les spécifications ciblées, notamment en réduisant la proportion d'hydrocarbures lourds peu valorisables.

La catalyse se trouve au cœur des procédés de raffinage et la très grande majorité d'entre eux font appel à des catalyseurs hétérogènes. Ces catalyseurs sont constitués d'un support poreux de grande surface spécifique (rapport de la surface par la masse ou par le volume) au sein duquel sont déposées des phases actives.

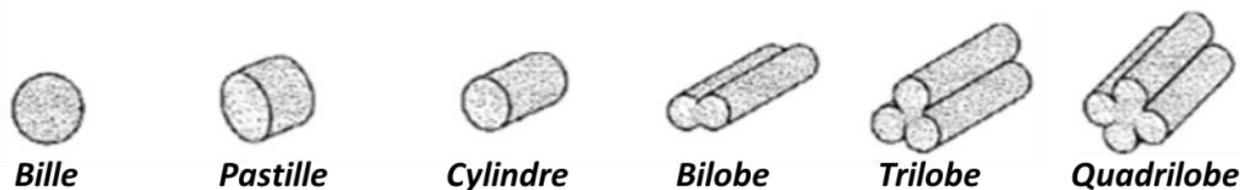


Figure 3 : Les différentes géométries de catalyseurs hétérogènes de raffinage [12]

Il existe des catalyseurs hétérogènes sous forme de billes, d'extrudés cylindriques ou de multilobes (Figure 3). La géométrie du catalyseur ainsi que la nature des phases actives vont dépendre du type de procédé.

I.1.B Les enjeux des procédés d'hydrotraitement (HDT)

La demande mondiale en produits pétroliers légers est croissante, tandis que les gisements de pétrole léger s'appauvrissent et que les nouveaux gisements découverts concernent majoritairement des bruts lourds, pauvres en hydrogène. La demande de produits plastiques en forte croissance (de la part de l'industrie automobile, des emballages, du textile) impose également l'utilisation de procédés de conversion permettant de générer les intermédiaires à faibles nombres de carbone moyens (aromatiques, éthylène, propylène) nécessaires à l'industrie pétrochimique [13]. Afin de répondre à la demande tout en respectant les spécifications imposées sur la qualité finale des produits, il est essentiel de maîtriser au mieux l'épuration des coupes lourdes. En regard de ce qui a été expliqué précédemment, les opérations d'HDT consistent à épurer les coupes en augmentant le rapport H/C tout en éliminant les espèces indésirables (S, N, O, Ni, V) et en transformant plus ou moins partiellement ces coupes en produits plus légers. Les effluents ainsi obtenus doivent posséder les caractéristiques nécessaires pour servir à la production de fiouls de bonne qualité ou de charges prétraitées envoyées vers d'autres unités de la chaîne du raffinage.

Le principe de l'HDT repose sur la mise en contact d'une coupe d'hydrocarbures avec l'hydrogène sous forte pression, en présence de catalyseurs hétérogènes en lit fixe, mobile, ou fluidisé [14]. Les procédés en lit fixe sont les plus répandus. Au cours de ce type de procédés les résidus traversent successivement plusieurs « lits » constitués de catalyseurs. Ces lits peuvent être disposés en série au sein d'un même réacteur ou dans plusieurs réacteurs. Les réactions d'HDT étant exothermiques, l'injection d'hydrogène frais permet un refroidissement du mélange entre chaque lit catalytique [15].

Les conditions classiques d'HDT se caractérisent par des températures de l'ordre de 300 à 420°C et par de fortes pressions comprises entre 50 et 150 bars. La problématique majeure liée aux procédés d'HDT des RSV en lit fixe réside dans leur courte durée de cycle. Les performances de l'unité ne peuvent pas être maintenues plus de quelques mois à cause de la désactivation des catalyseurs impliqués. Les inconvénients causés sont la nécessité de remplacer les catalyseurs usés par des catalyseurs neufs et l'arrêt occasionné des unités.

La forte concentration d'hydrocarbures contenant des métaux dans les RSV est en cause. Les métaux comme le Ni et le V (et dans une moindre mesure le Fe et le Si) sont présents dans les charges d'HDT sous forme de complexes organométalliques qui viennent se déposer sous forme de sulfures métalliques solides sur la surface interne des pores du catalyseur [16].

Le dépôt de coke vient s'ajouter aux dépôts d'éléments métalliques (Figure 4). Le coke peut se définir comme un assemblage de macromolécules poly-aromatiques dont la formation est indésirable mais inhérente au procédé. La conséquence est la diminution progressive de la diffusion des molécules de la charge et de leur accès aux différents sites actifs qui va de pair avec la diminution du diamètre des pores du catalyseur qui, à terme, est dit « désactivé ».

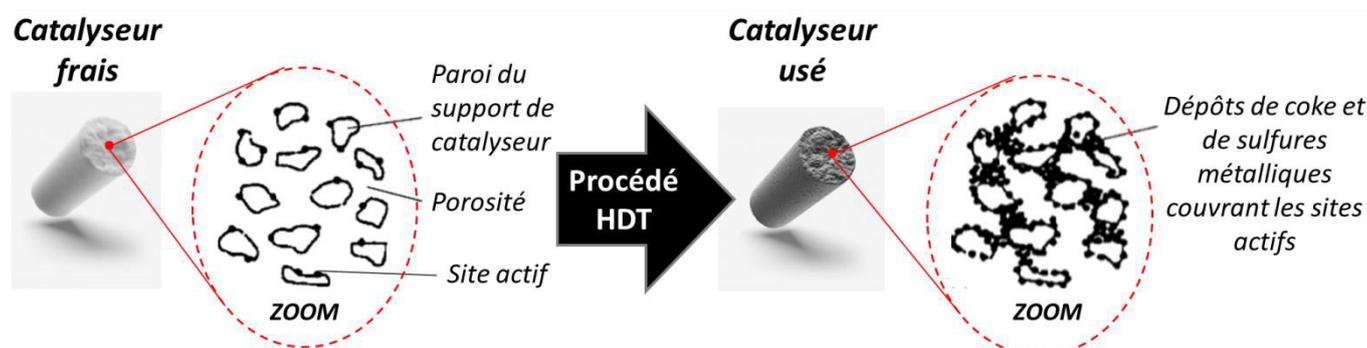


Figure 4 : Empoisonnement des catalyseurs au cours des procédés d'HDT

Les catalyseurs d'HDT sont à base de sulfures de molybdène ou de tungstène promus par du cobalt ou du nickel dont le support est un oxyde poreux tel que l'alumine ou la silice [19][20]. Un optimum de porosité pour les catalyseurs d'HDM correspond à une distribution bimodale de macropores (> 50 nm) et de mésopores (> 2 nm) [17–19]. En permettant la circulation de grosses molécules au sein du catalyseur, la macroporosité rend possible les réactions d'HDM et s'oppose à l'occlusion poreuse par les dépôts de Ni, de V et de C. La mésoporosité est, quant à elle, à l'origine d'une plus grande surface spécifique et d'une meilleure dispersion des sites actifs, ce qui constitue deux aspects primordiaux pour les réactions de type hydrodésulfuration et hydrodézotation. Le coke déposé dans ces catalyseurs possède un ratio H/C d'environ 0,8.

L'augmentation de la température au cours du procédé permet de corriger la désactivation des catalyseurs en augmentant les cinétiques de réaction. Toutefois les températures élevées favorisent les dépôts de coke [20]. La formation du coke est généralement attribuée à la condensation des radicaux lourds et est plus fréquente dans le cas de charges à hauts poids moléculaires dont le point final d'ébullition est élevé [21].

Le procédé Hyvahl™, d'après la dénomination introduite par Axens, développé par IFP Energies nouvelles, est un procédé d'HDT des RA et des RSV dont plusieurs réacteurs en série réalisent les procédés d'HDM (mais aussi d'hydésulfuration et d'hydrodézotation). La particularité de l'unité Hyvahl™ est que les deux premiers réacteurs peuvent fonctionner en permutation pour réaliser les opérations d'HDM [22]. Cela permet d'éviter l'arrêt total de l'unité lorsque le remplacement des catalyseurs est nécessaire.

Il reste néanmoins essentiel, dans tout type d'unités d'HDT, de limiter la surconsommation des catalyseurs en augmentant la durée de cycle. **Pour cela, des études poussées des phénomènes de diffusion intragranulaire et du colmatage des pores dans les supports de catalyseurs d'HDT sont nécessaires afin de promouvoir le développement de catalyseurs plus performants.**

I.1.C Les enjeux des procédés de reformage catalytique

Le reformage catalytique de naphthas est un procédé de conversion. Son principal objectif est de produire une coupe aromatique, soit pour la pétrochimie, soit pour améliorer la valeur de l'indice d'octane de la charge. Les naphthas sont des produits issus de la distillation dont la composition est un mélange d'hydrocarbures contenant entre 6 et 10 atomes de carbone pour de faibles indices d'octane compris entre 40 et 60 [23].

L'indice d'octane est un indicateur de qualité des essences, il est une mesure du pouvoir antidétonant d'un carburant (il s'agit de sa capacité à résister à l'auto-inflammation, cette dernière pouvant diminuer les performances ou endommager le moteur). L'indice d'octane se mesure sur un moteur selon une méthode normalisée du laboratoire CFR (Cooperative Fuel Research).

Les produits issus du reformage catalytique sont appelés reformats. Il s'agit de promoteurs de carburants à haut indice d'octane. L'hydrogène est un sous-produit du reformage catalytique dont l'importance est cruciale : il peut être injecté dans le circuit d'autres unités de raffinage ou bien recyclé, une fois séparé des reformats. Le reformage catalytique consiste donc en une forte augmentation de la teneur en composés aromatiques aux dépens des autres hydrocarbures. Les reformats peuvent contenir une proportion notable de toluène, xylène, ou autres composés de type aromatiques.

Les caractéristiques du produit final vont dépendre des conditions du procédé telles que la température et la pression au sein du réacteur, le taux de recyclage de l'hydrogène, mais également le type de catalyseur employé [17]. Les procédés de reformage catalytiques mettent en jeu des réactions de déshydrogénation des naphthènes, de déshydrocyclisation et d'isomérisation des paraffines et enfin des réactions d'hydrocraquage au cours desquelles interviennent des températures élevées. Ces hautes températures favorisent la formation du coke et par suite la désactivation des catalyseurs comme c'est le cas lors des procédés d'HDT [18][19].

Le coke peut présenter différentes structures, morphologies et réactivités, qui dépendent du type de réaction considérée et des conditions de procédés.

Les différentes formes de coke se distinguent en termes de composition et en l'occurrence par leur ratio H/C. Dans la littérature, on considère que la formation de coke peut mener à trois grandes catégories d'assemblages d'hydrocarbures [24] : l'assemblage polymérique (dérivant de la décomposition d'hydrocarbures en phase gaz) filamenteux et graphitique. Ces deux dernières catégories qualifiant le coke formé au niveau des sites actifs du catalyseur.

Il est possible de limiter la formation du coke en opérant sous pression d'hydrogène élevée. Le processus d'élimination du coke dans les catalyseurs de reformage est appelé « régénération » : il consiste à injecter progressivement un flux d'oxygène dans un gaz chaud et inerte. A l'issue du processus de régénération, la teneur en coke est ramenée à 0,2% poids. Les différentes unités de reformage catalytique connues diffèrent par la procédure de régénération des catalyseurs et par le type de catalyseur lui-même.

Parmi ces différentes unités on trouve le procédé de reformage catalytique en continu (CCR) au cours duquel les catalyseurs sont régénérés de manière continue sans nécessiter d'arrêt de l'unité. Il existe globalement deux types d'unités industrielles de reformage régénératif CCR.

On trouve tout d'abord les unités de type UOP, contenant 4 réacteurs dont les trois premiers sont empilés, séparés du dernier qui contient la moitié de la quantité globale de catalyseurs, puis on trouve les unités de type IFPEN, contenant 3 à 4 réacteurs distincts et séparés les uns des autres (illustration en Figure 5). Dans d'autres unités, les réacteurs sont mis à l'arrêt les uns après les autres le temps de régénérer les catalyseurs.

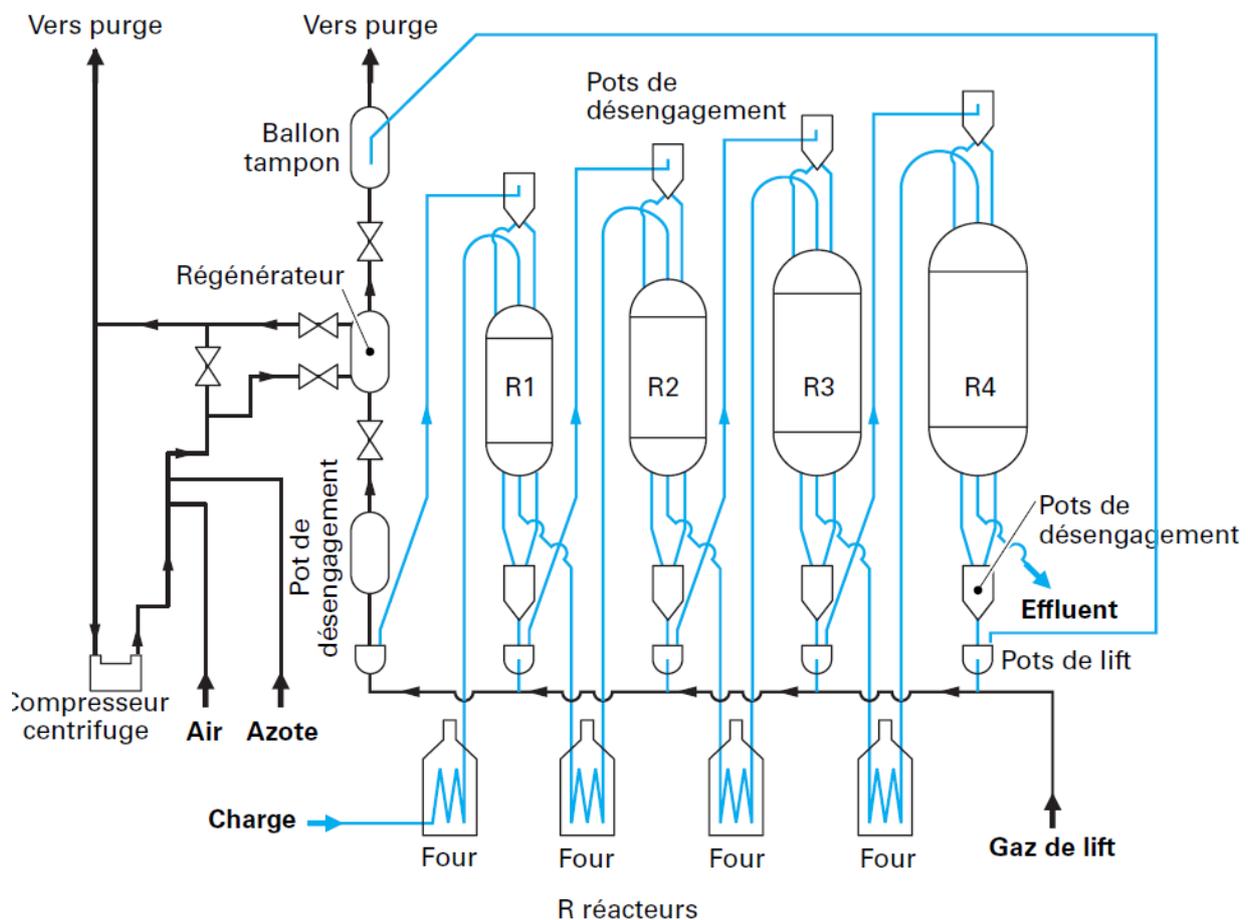


Figure 5 : Unité de reformage catalytique régénératif IFPEN (source : Technique de l'Ingénieur)

Dans les procédés de reformage, on utilise des catalyseurs à base de métaux nobles tels que Pt, Pd ou Rh, sous forme réduite, dont le support est acide, la zéolithe (alumino-silicate) ou l'alumine chlorée. D'une part, la fonction métallique catalyse les réactions de déshydrogénation. D'autre part, l'injection de composés chlorés dans les supports lors du reformage est essentielle car elle permet de maintenir une acidité nécessaire à la mise en œuvre des réactions de déshydrocyclisation, d'isomérisation et d'hydrocraquage [25].

La performance optimale d'un catalyseur de reformage des naphthas dépend donc de l'optimisation de ses deux fonctions, métallique et acide, et de leur distribution respective sur le support. Une avancée majeure dans le domaine du reformage catalytique a été l'utilisation de catalyseurs bimétalliques (généralement Pt/Rh ou Pt/Sn) plutôt que monométalliques (à base uniquement de Pt) [26]. Les performances des catalyseurs de reformage bimétalliques (en termes de sélectivité et de stabilité) sont nettement supérieures à celles des catalyseurs monométalliques puisque l'ajout d'un second métal affaiblit, entre autres, la formation du coke.

Outre son impact sur l'accessibilité aux sites métalliques actifs, la formation du coke peut également neutraliser les sites acides [27]. **La fonction acide des catalyseurs de reformage est donc amenée à se modifier au cours du procédé, soit à cause des réactions de cokage, soit par perte en chlore. La problématique de la perte en chlore est intrinsèque au déroulement du procédé de reformage. Néanmoins il est essentiel de maintenir une acidité optimale du catalyseur tout au long du procédé pour garantir les performances, et pour cela la quantité de chlore accessible sur le support est cruciale.** Un déficit en chlore entraîne une diminution de l'activité du catalyseur qui se manifeste par un faible indice d'octane du reformat produit, mais un excès en chlore entraîne une diminution du rendement du reformat du fait d'un trop grand nombre de réactions d'isomérisation et de craquage. Pour compenser les pertes en chlore, on peut par exemple injecter un composé chloré tel que le dichloropropane en amont des réacteurs, et l'excès de chlore peut être corrigé par injection d'eau.

Le catalyseur est donc au cœur du procédé de reformage. A la lumière de cette affirmation il apparaît indispensable de veiller à la performance des catalyseurs en s'attachant d'une part à comprendre les réactions de cokage et d'autre part à caractériser les phénomènes de perte en chlore pour maîtriser la pérennité de la fonction acide.

I.1.D Les enjeux de la fabrication des catalyseurs hétérogènes

Les deux paragraphes précédents ont illustré le rôle essentiel de la qualité des catalyseurs dans les performances des procédés de raffinage.

L'activité catalytique, la sélectivité (action d'orienter une réaction de manière spécifique), la stabilité et la résistance mécanique sont les principaux critères de qualité des catalyseurs. Ces critères de qualité dépendent à la fois des propriétés du support et de la répartition des éléments de la phase active à l'échelle du grain [28][29].

L'optimisation de l'activité catalytique est un enjeu majeur. Dans un catalyseur hétérogène de raffinage, le site actif peut être optimisé par l'ajout d'un promoteur, qui peut se présenter sous la forme d'un aluminat inséré dans le support (phase inactive), ou par la formation d'une phase mixte par incorporation dans MoS₂ [15]. L'utilisation de dopants, tels que le phosphore, peut également améliorer l'activité catalytique en facilitant la dispersion des espèces intermédiaires créées. Le rôle du support peut également s'avérer déterminant.

Outre ses caractéristiques mécaniques et texturales qui doivent être optimisées de façon à favoriser l'accès des réactifs aux sites actifs au cours des procédés, ses propriétés physico-chimiques doivent être ajustées avec soin. Le choix d'un support basique, par exemple, permet d'obtenir une plus grande stabilité et permet de limiter la formation de coke [30].

La fabrication de catalyseurs hétérogènes, et notamment de catalyseurs d'HDT, est réalisée par imprégnation à sec de solutions contenant les précurseurs des phases actives suivie de traitements thermiques de stabilisation, souvent réalisés par calcination (opération qui modifie la structure du catalyseur en le soumettant à une haute température). Les traitements thermiques intermédiaires servent à éliminer les composants volatils (en général le solvant) et à permettre une bonne dispersion de la phase métallique sur la surface du support catalytique [31]. La fabrication s'achève par une étape d'activation souvent opérée sur site pour obtenir la phase active : une sulfuration (HDT) ou une réduction (reformage).

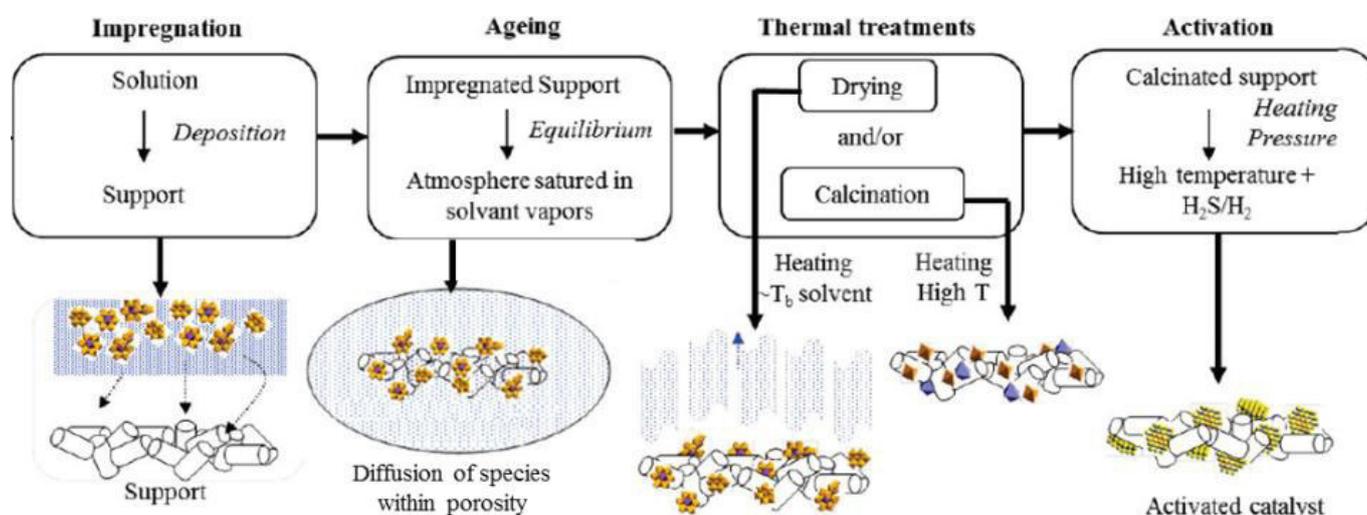


Figure 6 : Schéma développé du procédé de préparation des catalyseurs d'HDT [32]

La compréhension des étapes d'imprégnation et maturation, premières étapes du procédé, est essentielle car elles déterminent la quantité de précurseurs métalliques introduits [33]. L'étape d'imprégnation commence par la dissolution du précurseur (sels métalliques ou oxydes) en solution aqueuse avec ajout d'éventuels additifs (afin d'ajuster les propriétés physico-chimiques de la solution par exemple). Cette solution est ensuite introduite dans le support poreux. C'est alors qu'a lieu une phase d'imbibition très rapide dont le temps caractéristique est de l'ordre de la seconde suivie par une étape de maturation qui peut durer plusieurs minutes [34].

La question essentielle à l'étape de maturation est le transport du précurseur métallique dans le support poreux mettant en jeu différents phénomènes incluant diffusion et interactions avec le solide (adsorption, réactions). Ainsi ce transport dépend à la fois des caractéristiques de porosité du support et de ses propriétés physico-chimiques (état de surface, caractère hydrophobe ou hydrophile) [35] mais également des caractéristiques de la solution (concentration d'ions métalliques, viscosité, pH) [36].

Le suivi temporel et spatial de ce transport au sein de la porosité des supports de catalyseurs a fait l'objet de nombreux travaux issus de la littérature, mais la majorité des techniques de caractérisation employées usuellement ne permettent pas le suivi *in situ*. Plus récemment des analyses par MRI et Raman (et spectroscopie UV-Visible, en complément de la spectroscopie Raman) ont permis de suivre cette cinétique de manière plus précise [37] mais ces techniques reposent sur des temps d'acquisition longs (plusieurs heures) et souvent mono-élémentaire. **De nouvelles approches de caractérisation de l'étape d'imprégnation apparaissent nécessaires afin d'améliorer la maîtrise des procédés de fabrication dans le but d'optimiser les caractéristiques et les performances des catalyseurs hétérogènes.**

L'exploration du contexte du raffinage a révélé le rôle crucial joué par les catalyseurs hétérogènes dans les performances des procédés. En l'occurrence, la problématique des transferts de matière des molécules issues des charges pétrolières dans les catalyseurs, jusqu'aux sites actifs, est abordée dans le chapitre suivant, en s'intéressant au cas de la charge pétrolière la plus lourde : les asphaltènes. La notion de modélisation des procédés, employée pour progresser dans la compréhension des phénomènes, sera également abordée.

CHAPITRE I.2 - Comportement et modélisation des asphaltènes au cours des procédés

I.2.A Asphaltènes : mélange complexe

Les asphaltènes concentrent la majorité des hétéroatomes (S, N, Ni, V) et des métaux (Ni, V) indésirables des produits pétroliers. Ils représentent la fraction la plus lourde, la plus polaire et la plus aromatique des résidus [38]. Ils constituent un mélange complexe de molécules hydrocarbonées aromatiques polycycliques, possédant un très faible ratio molaire H/C compris entre 1 et 1,2. La description chimique des molécules d'asphaltènes reste encore aujourd'hui un axe de recherche très controversé [39]. D'autant plus que cette structure chimique va dépendre d'une multitude de paramètres [15] tels que les conditions de procédé (température, pression), l'origine du brut dont les asphaltènes sont extraits, le type de solvant ou encore la concentration. La plupart des techniques analytiques classiquement utilisées ne permettent pas d'obtenir précisément la composition des asphaltènes, ce qui complexifie la prédiction des performances des procédés. Toutefois il existe deux modèles de structures moléculaires décrits dans la littérature [40] : les modèles « continental » et « archipel », illustrés en Figure 7. De récents travaux envisagent la coexistence de ces 2 structures dans les mélanges d'asphaltènes dans des proportions qui dépendent directement de la nature du brut d'origine [41].

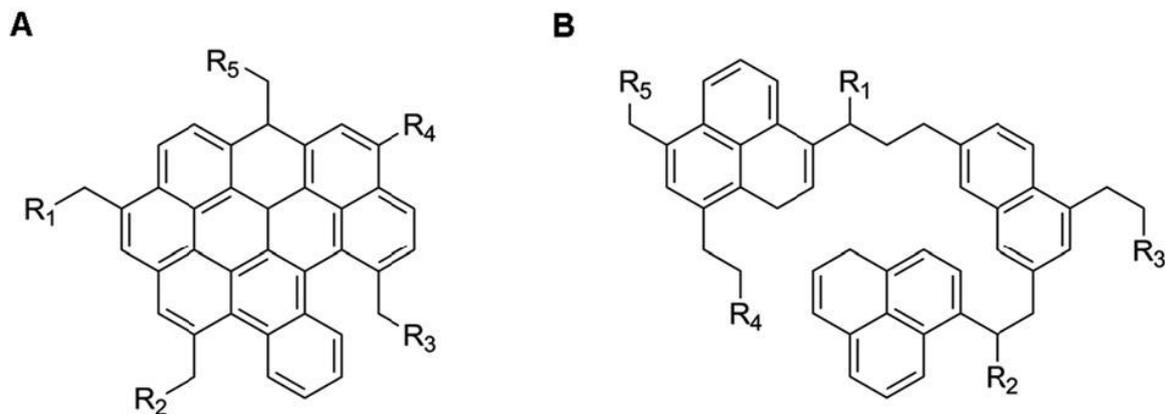


Figure 7 : Modèles de structures moléculaires des asphaltènes : continental (A) et archipel (B) [42]

Les asphaltènes font l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche [43]. Ce sont des molécules solubles dans le toluène à chaud mais insolubles dans un grand excès d'alcanes. Afin d'étudier ces structures complexes, il est donc possible de les extraire des coupes pétrolières lourdes par précipitation au n-pentane ou n-heptane [4].

La particularité des mélanges d'asphaltènes est leur très forte polydispersité. De fait il n'existe pas de consensus dans la littérature concernant le poids moléculaire moyen des fractions d'asphaltènes qui serait situé entre 500 g/mol et 10 000 g/mol. Ce qui est admis, c'est que les asphaltènes sont des mélanges colloïdaux multi-échelles dans lesquels coexistent plusieurs échelles d'agrégation comme illustrés en Figure 8. Cette tendance pourrait s'expliquer par le caractère très polaire et aromatique des asphaltènes.

La description usuelle de ce phénomène d'agréga-tions successives est formulée selon le modèle de Yen-Mullins [44]. Les molécules se trouvent en équilibre avec des nano-agrégats (empilement de feuillets asphalténiques) et des clusters (assemblage de nano-agrégats) [45]. Quel que soit le modèle de structure considéré, on attribue généralement aux molécules d'asphaltènes un rayon de giration moyen d'environ 1,5 nm [46].

La taille des nano-agrégats a été déterminée par la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) dans les travaux de J. Eyssautier et se caractérise par un rayon de giration moyen de 3,2 nm [47]. Enfin, un cluster asphalténique serait constitué d'un assemblage de 12 nano-agrégats en moyenne et caractérisé par une taille d'environ 7 nm.

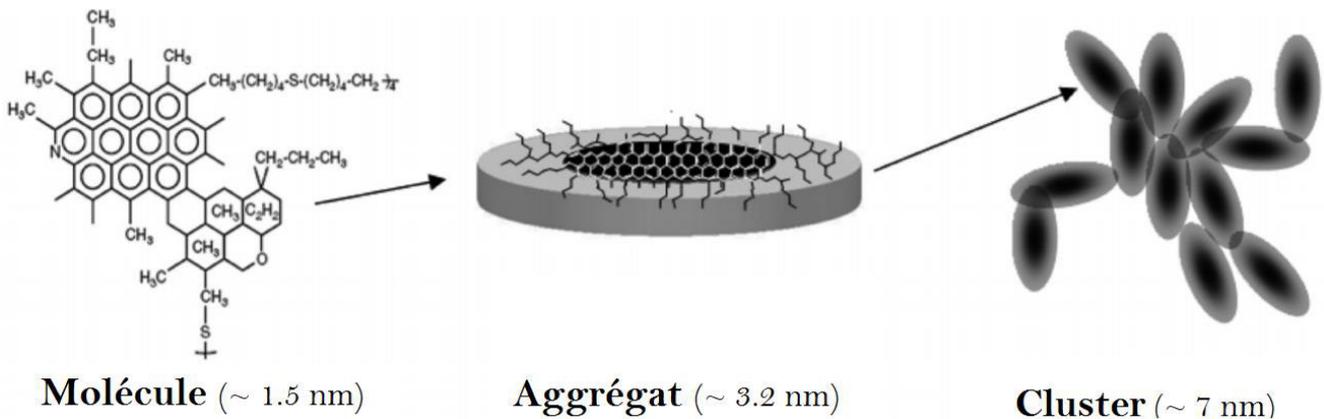


Figure 8 : Schéma d'agréga-tion successive des asphaltènes (adapté de [44])

Il est possible de relier la valeur de la masse moléculaire moyenne M_i d'une entité asphalténique i à son rayon de giration r_{gyr}^i (considéré comme le diamètre moyen du disque aromatique) en utilisant une loi de puissance empirique, avec α une constante [48] :

$$M_i = \alpha \cdot (r_{gyr}^i)^2 \quad \text{Équation 1}$$

Les mécanismes d'agréga-tions attribués aux asphaltènes sont fortement dépendants de la température, du solvant, ainsi que de la concentration du mélange [49]. L'agréga-tion primaire (de la molécule aux nano-agrégats) se produirait à partir de concentrations comprises entre 50 et 200 ppm [50]. L'agréga-tion secondaire (du nano-agrégat au cluster) se manifesterait à partir de plusieurs g/L dans un solvant tel que le toluène [51].

La composition chimique des asphaltènes est caractérisée par de nombreux hétéroatomes (tels que S, N et O) ainsi que par des métaux (Ni, V) dont les teneurs peuvent atteindre plusieurs centaine de ppm [52].

Il existe aujourd'hui un consensus quant aux espèces chimiques contenant les métaux (Ni, V) dans les charges pétrolières. Ces espèces sont appelées porphyrines [53]. Il s'agit de molécules à structures cycliques contenant un élément métallique en leur centre (Figure 9).

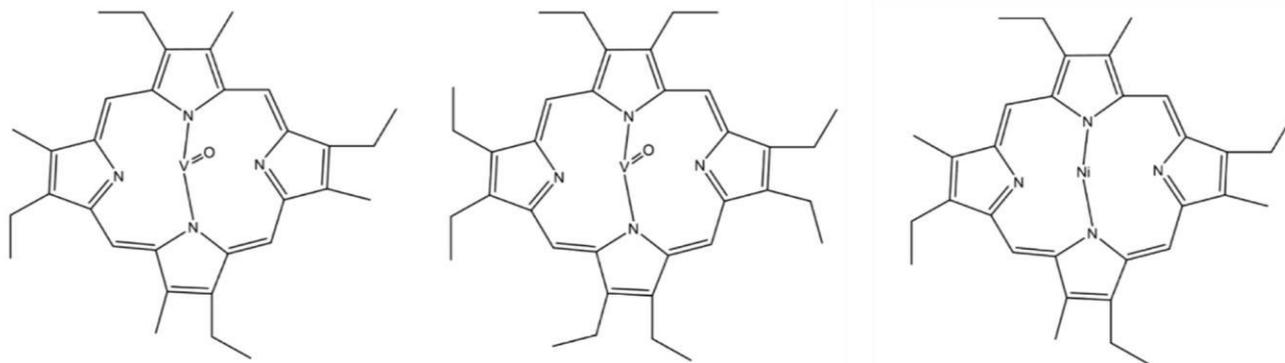


Figure 9 : Illustration de quelques molécules de porphyrines observées dans les asphaltènes [54]

La grande majorité des porphyrines existantes dans les charges pétrolières se trouvent dans les fractions d'asphaltènes. De nombreux travaux sont dédiés à l'étude de ces entités moléculaires aux tailles et aux structures variées. A titre d'exemple et pour illustrer la complexité de ces mélanges, 85 000 pics dans un spectre de masse de porphyrines d'asphaltènes ont pu être isolés par spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique (FT-ICR-MS) après analyse d'un échantillon d'asphalte (pétrole extra-lourd de consistance visqueuse à solide) [55]. Les structures des porphyrines ou des molécules contenant les porphyrines sont des structures complexes existant à différentes échelles de taille [56]. Les structures et les tailles diverses liées aux porphyrines dans les asphaltènes n'ont pas encore été identifiées de façon exhaustive à ce jour.

Du fait de leur taille importante et de leur forte concentration en composés indésirables, les asphaltènes sont ainsi responsables de dommages majeurs lors des procédés de raffinage. En l'occurrence, ils peuvent causer de gros dégâts dans les équipements procédés et pipelines engageant des pertes importantes de performances ainsi que des coûts de maintenance élevés. Les problèmes de dépôts asphalténiques peuvent être liés à des chutes de pression, de température, ou à l'évolution de la composition de la charge. Par exemple, un déséquilibre entre maltènes et asphaltènes dans la charge pétrolière peut être responsable des dépôts asphalténiques dans les équipements (puits, cuves, pipelines). La structure aromatique des maltènes fait généralement en sorte que les asphaltènes restent solubles, mais lors des procédés, l'aromaticité de la coupe peut être modifiée (souvent du fait de l'hydrogénation), engageant la précipitation des asphaltènes et le bouchage des pipelines [57].

En outre, la problématique industrielle majeure attribuée aux asphaltènes est l'empoisonnement des catalyseurs. Cet empoisonnement est causé par les dépôts de métaux (Ni, V) et de coke (C) abordés au chapitre I.1. Au cours de la réaction, la structure chimique des porphyrines est modifiée graduellement par interaction avec les phases actives jusqu'au dépôt du V et du Ni sur la surface du catalyseur sous forme de sulfures métalliques. Ces dépôts entraînent des pertes d'activités catalytiques en obstruant la porosité des catalyseurs, diminuant l'accès aux sites catalytiques, tout en neutralisant les phases actives. On dit que le catalyseur est « empoisonné ».

Dans un catalyseur, la réaction catalytique s'opère en plusieurs temps : d'abord les molécules contenues dans la charge doivent atteindre la surface externe du catalyseur en diffusant dans la phase fluide extra-granulaire.

Après avoir traversé le film externe au catalyseur, les molécules doivent alors diffuser dans la porosité, tout en subissant diverses interactions avec la surface du solide, jusqu'à atteindre le site catalytique actif. Il s'en suit une adsorption du réactif de l'entité diffusante sur le site actif, la réaction, puis la désorption du produit de la réaction. Ce produit diffuse à son tour au sein de la porosité jusqu'à l'extérieur du catalyseur.

Comme illustré en Figure 10, les divers phénomènes de transport, externes et internes, ainsi que la réactivité des charges avec les solides, se trouvent à la base de l'efficacité de toute réaction catalytique. C'est pourquoi il convient de les maîtriser et de les comprendre. Les transferts de matière dans les catalyseurs dépendent de différents phénomènes corrélés tels que la diffusion dans le réseau poreux, l'adsorption sur le support catalytique, mais aussi la réactivité sur les sites actifs.

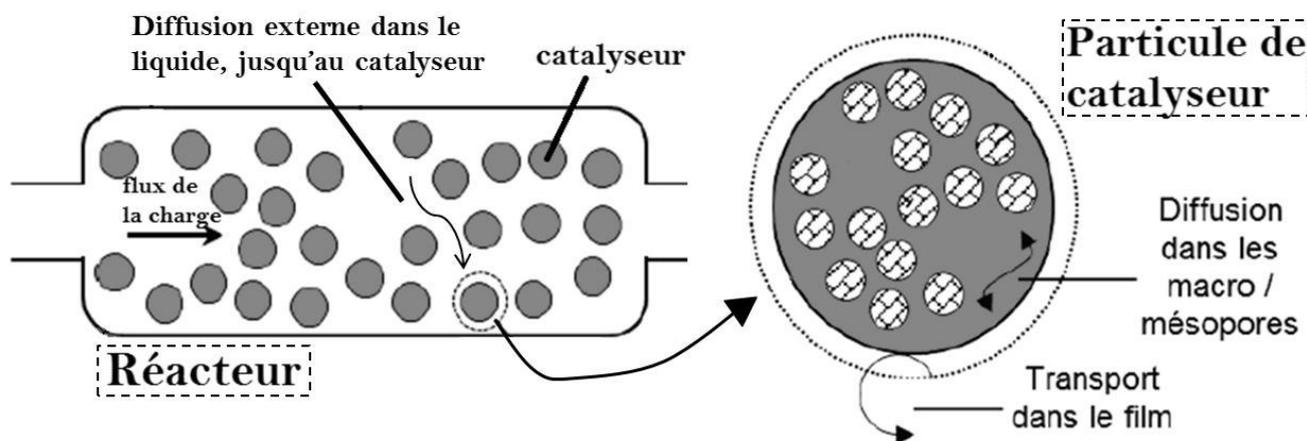


Figure 10 : Phénomènes de transport des molécules de la charge jusqu'aux sites catalytiques (adapté de [58])

Les supports en alumine des catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) sont des solides granulaires dont les pores ont une taille caractéristique de l'ordre de la taille des entités asphalténiques (dizaine de nanomètres). Ainsi les phénomènes de transport impliqués sont concernés par de fortes **limitations diffusionnelles internes**.

Les paragraphes suivants s'attachent à décrire les différents mécanismes de transfert de masse des entités asphalténiques au cours des procédés et dans les catalyseurs. On pourra distinguer la diffusion moléculaire en phase liquide, les phénomènes d'adsorption en surface des supports catalytiques, et enfin les phénomènes de diffusion de surface (régie par l'affinité des molécules avec la surface et l'agencement des sites d'adsorption). Notons que dans le cadre de la diffusion des asphaltènes au cours des procédés, il est possible de négliger la diffusion externe (dans la phase fluide) devant la diffusion au sein du réseau poreux (la diffusion en milieu ouvert étant toujours moins limitante qu'en milieu confiné).

I.2.B Transfert de matière, du liquide au solide, au cours des procédés

I.2.B.a Transport externe vers la surface du catalyseur

Au cours des procédés catalytiques, les molécules de la charge diffusent d'abord dans la phase fluide extérieure au catalyseur, dans laquelle le transport est décrit par la diffusion moléculaire. Cette diffusion s'illustre par la loi de Fick (Équation 2), dans l'hypothèse d'un système binaire, qui exprime le flux molaire de matière \vec{J} en fonction du coefficient de diffusion moléculaire (ou coefficient de diffusion à dilution infinie) D_{mol} et du gradient de concentration molaire $\vec{\nabla}c$ pour un système à gradient de concentration sans mouvement de convection [59].

$$\vec{J} = -D_{mol}\vec{\nabla}c \quad \text{Équation 2}$$

Une estimation du coefficient de diffusion moléculaire est permise par la théorie de Stokes-Einstein dont est issue l'Équation 3 [60]. Cette approche implique d'assimiler l'espèce diffusante à une particule sphérique évoluant dans un solvant en conditions infiniment diluées. Le coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} est alors assimilé au coefficient de diffusion brownienne D_{∞} . Il est à noter toutefois que les estimations issues de la théorie de Stokes-Einstein présentent généralement une incertitude de l'ordre de 10% [15].

$$D_{\infty} = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_H} \quad \text{Équation 3}$$

Dans cette relation, k_B est la constante de Boltzmann, égale à $1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K ; T est la température exprimée en K ; η est la viscosité du solvant en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; et R_H est le rayon hydrodynamique de l'espèce diffusante, en m.

Lorsque de fortes concentrations sont mises en jeu, on ne peut plus considérer le système comme binaire (le milieu est alors multi-composant). Dans ce cas on applique le modèle de Stefan-Maxwell [61], qui exprime le flux de diffusion à partir du bilan matière donné en Équation 4.

$$\frac{\vec{\nabla}\mu_i}{RT} = \sum_{j \neq i} \frac{C_i \cdot C_j}{C_t^2 \cdot D_{ij}} \cdot \left(\frac{\vec{J}_j}{C_j} - \frac{\vec{J}_i}{C_i} \right) \quad \text{Équation 4}$$

Dans cette équation μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i , R est la constante des gaz parfaits, T est la température, C_i , C_j et C_t sont respectivement les concentrations massiques des espèces i et j et la concentration totale, \vec{J}_i et \vec{J}_j sont respectivement les densités de flux massiques des espèces i et j , et D_{ij} est le coefficient de diffusion binaire (inter-diffusion) des espèces i et j .

I.2.B.b Transport interne à la porosité du catalyseur

Au sein du réseau poreux du catalyseur, les phénomènes de diffusion des molécules de la charge sont foncièrement différents. Dans un milieu poreux, de nombreuses interactions entre les espèces diffusantes et la surface du solide réduisent la mobilité des espèces. Toutefois, dans le cas où le diamètre des pores est beaucoup plus grand que la taille des molécules diffusantes (le nombre de collisions inter-moléculaires est plus important que le nombre de collisions entre les molécules et les parois) le régime de diffusion moléculaire est encore valide dans le milieu poreux [42]. Cela concerne par exemple les solvants qui diffusent dans les catalyseurs. Les régimes de diffusion en milieu poreux dépendent donc fortement de la taille des molécules diffusantes.

Dans le cas des molécules lourdes comme les molécules de RSV, le transport est ralenti de façon notable par des chocs inter-molécules et des chocs entre molécules et parois. On définit donc un coefficient de diffusion effectif, D_{eff} , exprimé selon l'Équation 5 et qui est toujours plus faible que le coefficient de diffusion de la loi de Fick.

$$D_{eff} = D_{mol} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \text{Équation 5}$$

Dans cette relation D_{mol} est le coefficient de diffusion moléculaire, ε est le taux de porosité (défini comme le ratio du volume de vide V_p par le volume total V_t du catalyseur) et τ est la tortuosité (qui traduit le retard à la diffusion dû à la présence du solide, générant des chemins pour les molécules plus sinueux qu'une ligne droite).

Dans le cas spécifique des asphaltènes, la taille des molécules peut atteindre l'ordre de grandeur de la taille des pores. On doit considérer dans ce cas un régime de **diffusion configurationnelle**, ou régime de **diffusion restreinte** (« **hindered diffusion** ») tel que défini par Wernert et al. [62].

Dans le cadre d'un régime de diffusion configurationnelle, Spry et Sawyer [63] ont proposé une relation (Équation 6) liant le coefficient de diffusion effectif et le ratio entre la taille de la molécule r_{gyr} et le rayon des pores r_p sur la base de la théorie de Anderson et Quinn [64]. Plus tard, Chantong et Massoth ont utilisé des molécules modèles afin de vérifier cette relation [65].

$$D_{eff} = D_{mol} \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot \left[1 - \frac{r_{gyr}}{r_p} \right]^4 \quad \text{Équation 6}$$

De même, dans le cas de la diffusion restreinte décrite par Wernert et al., on trouve un coefficient de diffusion effectif D_p^{eff} qui dépend des caractéristiques du réseau poreux ainsi que de la taille des molécules diffusantes. Ce coefficient est exprimé selon l'Équation 7.

$$D_p^{eff} = D_{mol} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad \text{Équation 7}$$

$$\text{avec} \quad \varepsilon_p = \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{r_{gyr}}{r_p}\right)^2 \quad \text{et} \quad \tau_p = 1 - p \cdot \ln(\varepsilon_p)$$

Dans cette équation ε_p exprime le **taux de porosité accessible** qui diminue lorsque la taille de la molécule augmente. En effet dans un réseau poreux de rayon moyen r_p , le centre de la molécule ne peut pas approcher de la paroi poreuse à une distance inférieure à son rayon r_{gyr} . L'expression de ε_p est donnée pour un pore cylindrique. Dans cette théorie, τ_p représente la **tortuosité ressentie par les grosses molécules** (qui diffère de la tortuosité τ mesurée en NMR par les « petites molécules » de solvant) et p est un paramètre caractéristique de la topologie des pores (pour des pores entre grains sphériques on a $p = 0,5$).

La théorie de Wernert et al. illustre clairement le lien qui existe entre les propriétés texturales des catalyseurs et les phénomènes de transport des espèces encombrantes jusqu'aux sites catalytiques.

I.2.B.c Phénomènes d'adsorption et de diffusion de surface

L'adsorption est le phénomène au cours duquel les molécules (appelées adsorbats) viennent se fixer à la surface d'un solide (appelé adsorbant). Ce phénomène est gouverné par les forces d'interaction qui existent entre adsorbat et adsorbant. Lorsque les interactions mises en jeu sont faibles (de nature électrostatique ou de van der Waals) l'adsorption est qualifiée de physisorption. Ce type d'adsorption est généralement réversible. Lorsque les interactions sont fortes on parle de chimisorption. L'adsorption s'accompagne alors de la création d'une liaison chimique. La chimisorption est la plupart du temps irréversible. Dans un système adsorbant/adsorbat donné, la quantité adsorbée dépend uniquement des conditions de température et de pression.

Pour caractériser l'adsorption, on mesure, à une température donnée, la quantité adsorbée sur une masse de solide en fonction de l'activité en phase fluide (pression pour un gaz, concentration pour un liquide) : la représentation graphique de cette évolution est appelée **isotherme d'adsorption** (l'acquisition sera décrite plus en détail au § II.2.A).

Il existe des isothermes d'adsorption caractéristiques de certains types de solides, introduites pour la première fois dans les années 1940 par Brunauer et al. [66]. Elles sont représentées en Figure 11. Leur allure dépend du type de porosité du solide ainsi que des interactions mises en jeu avec l'adsorbat. Les isothermes I, II et IV observées en Figure 11 permettent de rendre compte des différences de comportement des molécules de gaz présentes au sein de la porosité en fonction de la taille des pores. On parle de microporosité lorsque la taille des pores est inférieure à 2 nm (adsorption type I). Au-delà et jusqu'à une taille de 50 nm on parle de mésoporosité (adsorption type IV). Les pores de taille supérieure à 50 nm caractérisent une macroporosité (adsorption type II).

Les isothermes de types III et V sont quant à elle observées dans le cas d'un phénomène d'adsorption relativement rare. L'isotherme de type VI est caractéristique d'une adsorption multicouche.

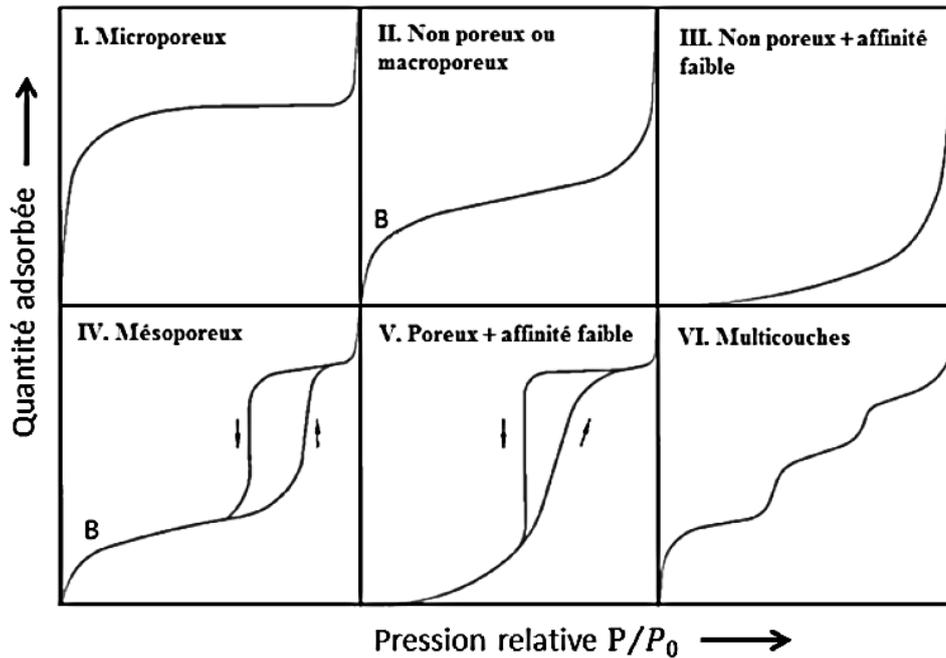


Figure 11 : Allures des isothermes d'adsorption courantes dans les solides poreux [66]

De nombreux modèles issus de la littérature permettent la description des phénomènes d'adsorption [67]. Les plus fréquents d'entre eux, sont l'adsorption linéaire ainsi que le modèle de Langmuir. Dans le cas d'une adsorption linéaire, il est possible de relier la concentration des molécules phase liquide C_{liq} et la concentration des molécules en phase adsorbée C_{Ads} par la constante d'équilibre k de la réaction d'adsorption (Équation 8).

$$C_{Ads} = k \cdot C_{liq} \quad \text{Équation 8}$$

L'adsorption de type Langmuir [68] suppose que chaque site d'adsorption à la surface soit réparti uniformément, soit identique et ne puisse recevoir qu'un seul adsorbat. Elle suppose également l'indépendance entre les molécules adsorbées et ne peut rendre compte d'une adsorption multicouche parce qu'elle néglige l'attraction exercée par la surface de l'adsorbant au-delà de la première couche adsorbée.

Dans cette approche on définit un taux de recouvrement θ_i qui correspond, pour une espèce i donnée, à un nombre de sites occupés à la surface. Le paramètre θ_i peut s'exprimer comme le rapport de la concentration en phase adsorbée C_{Ads}^i par la concentration adsorbée à saturation $C_{Ads}^{i,sat}$. A l'équilibre de Langmuir, ce taux de recouvrement s'écrit selon l'Équation 9.

$$\theta_i = \frac{C_{Ads}^i}{C_{Ads}^{i,sat}} = \frac{b_i \cdot C_{liq}^i}{1 + \sum_{j=1}^{n_c} b_j \cdot C_{liq}^j} \quad \text{Équation 9}$$

Dans l'Équation 9 C_{liq}^i est la concentration de l'espèce i en phase liquide, b_i est le coefficient thermodynamique d'adsorption de Langmuir de l'espèce i et n_c est le nombre total d'espèces participant à la saturation du support.

Les interactions qui se produisent entre les molécules et le solide lors du transfert de matière peuvent donner lieu à un régime de diffusion particulier, appelé **diffusion de surface** [69]. Dans ce régime particulier, illustré en Figure 12, les interactions entre la molécule et le solide sont caractérisées par un état d'énergie intermédiaire. Cet état d'énergie est insuffisant pour que la molécule puisse s'adsorber de manière irréversible sur un site donné, mais il est suffisant pour empêcher celle-ci de se désorber. La molécule passe ainsi d'un site d'adsorption à l'autre.

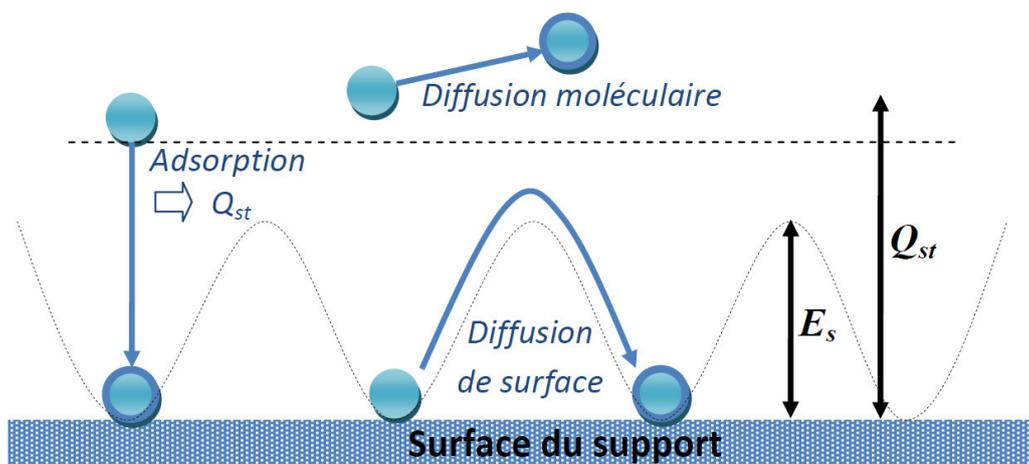


Figure 12 : Illustration du transfert de matière par diffusion de surface [70]

Les processus de transfert de matière par diffusion de surface sont souvent négligés face à la diffusion moléculaire dans les catalyseurs hétérogènes lorsque la taille des pores est bien supérieure à la taille des molécules diffusantes [71]. Les propriétés de transfert de matière au sein des catalyseurs hétérogènes vont donc dépendre de divers paramètres, et notamment du type de procédé, de catalyseurs impliqués, de la nature de la phase active et du type de charge pétrolière (asphaltènes, soufre, naphthènes, etc.).

Dans le cas particulier des asphaltènes, responsables majeurs des problématiques industrielles impactant les performances procédés, l'état de l'art de ces transferts de matière est examiné dans le paragraphe suivant.

I.2.C Transfert de masse des asphaltènes dans les catalyseurs d'HDT

I.2.C.a Les asphaltènes en conditions réelles de procédés

Il existe deux problématiques essentielles aux performances des procédés d'hydrotraitement et de conversion. D'une part, il faut favoriser l'accès des molécules jusqu'aux sites catalytiques actifs ; d'autre part, il faut promouvoir les réactions qui ont lieu au niveau de ces sites actifs, celles-ci étant destinées à éliminer ou à transformer les molécules de la charge.

Pour s'attacher à répondre au mieux à ces deux problématiques, le choix est souvent fait de les étudier indépendamment l'une de l'autre. Le travail réalisé au cours de cette thèse s'intéresse exclusivement à la problématique du transfert de matière des asphaltènes jusqu'aux sites actifs. Cela comprend deux phénomènes. Le premier est l'interaction entre les asphaltènes et la surface des supports de catalyseurs, notamment le processus d'adsorption. Le deuxième phénomène étudié est la diffusion des asphaltènes dans le réseau poreux des catalyseurs.

En conditions réelles de procédé, il vient s'ajouter à ces deux phénomènes la réaction entre molécules et sites actifs, jouant un rôle incontestable, aussi bien sur la structure que sur la taille des entités asphalténiques. En conditions d'hydroconversion, la taille moyenne des asphaltènes est diminuée par rapport à celle des asphaltènes en mélange dans un solvant modèle. La polydispersité en taille demeure, que ce soit en solvant modèle, ou bien en conditions de procédés [72]. En conditions réelles de procédé, les asphaltènes gagnent en caractère aromatique à mesure que leur degré d'hydroconversion augmente. Il a aussi été démontré que les entités asphalténiques de plus grande taille sont plus réfractaires à l'hydrotraitement [73].

Dans la suite de ce paragraphe, toutes les études référencées s'intéressent uniquement aux transferts de masse des molécules d'asphaltènes jusqu'aux sites actifs sans considérer la réaction.

I.2.C.b Adsorption des asphaltènes et conséquences sur le support poreux

L'adsorption des asphaltènes dans les catalyseurs peut revêtir différentes caractéristiques en fonction de la nature des asphaltènes considérés et de la nature du solide lui-même. La norme consiste à modéliser classiquement l'adsorption des asphaltènes comme une adsorption réversible (qui peut être représentée par exemple par des isothermes de Langmuir) [74]. Cependant, dans la littérature, il n'existe aucun consensus. Certains auteurs affirment et démontrent l'irréversibilité du phénomène d'adsorption des asphaltènes à la surface de diverses surfaces. Wang et al. par exemple ont démontré une adsorption irréversible des asphaltènes issus d'un RSV de type Athabasca sur la kaolinite [75]. Une autre étude menée par Subramanian et al. s'est focalisée sur l'adsorption d'asphaltènes issus d'un RSV sur de la calcite en concluant également à l'irréversibilité du phénomène [76]. D'autres travaux démontrent une réversibilité partielle de l'adsorption des asphaltènes. C'est le cas de Pradilla et al. qui ont étudié des molécules-modèle sur des surfaces de calcite [77]. En outre, il a été vérifié dans la littérature, par calorimétrie, le caractère exothermique du phénomène d'adsorption des asphaltènes sur diverses surfaces [78]. Il est également prouvé que l'adsorption est fortement favorisée par la concentration en sites actifs sur les catalyseurs : Franco et al. ont étudié l'adsorption des asphaltènes en solution dans le toluène à la surface de nanoparticules de NiO/Al₂O₃ [79]. Les auteurs ont montré une forte dépendance entre le nombre de sites actifs et l'affinité globale du mélange d'asphaltènes avec le solide, indépendamment de la température. Ce dernier résultat illustre à nouveau le rôle essentiel de l'étape d'imprégnation de la fabrication des catalyseurs dans le déroulement des procédés de raffinage.

Face à la diversité des résultats de la littérature relatifs à l'adsorption des asphaltènes sur différents solides, la suite de l'étude bibliographique se focalise uniquement sur l'interaction entre les asphaltènes de RSV de type Safaniya et les solides de type alumine- γ (le système qui sera étudié puis modélisé dans la thèse). Dans un tel système, le caractère relativement réversible de l'adsorption a été démontré dans les travaux de Gaulier et al. [42]. Le phénomène a été observé au cours d'analyses analogues à des mesures d'isothermes : un support de catalyseur broyé et une solution d'asphaltènes sont mis en contact. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint, la solution est diluée afin de réduire la concentration en asphaltènes à l'extérieur des catalyseurs. On observe alors que les asphaltènes préalablement adsorbés se désorbent pour rejoindre la solution. Les molécules restant à terme piégées sur le support d'HDT sont supposées être les plus polaires. Plus récemment, le travail de A. Morgado Lopes [69] confirme une certaine réversibilité de l'adsorption d'asphaltènes Safaniya sur un support d'alumine. Son travail compare le comportement à l'adsorption de molécules modèles de structure moléculaire de type continentale et d'asphaltènes Safaniya dans un support d'alumine. L'auteur a montré que l'affinité de la molécule modèle avec le support était largement plus forte par rapport à celle des asphaltènes réels issus de RSV, dans les mêmes conditions. Ce qui rejoint la conclusion relative à la complexité des mélanges d'asphaltènes dont le comportement ne peut être compris en ne considérant qu'un seul type de molécule. Yang et Guin ont montré que l'affinité avec le support (et donc la force d'adsorption) avait tendance à être plus importante pour les asphaltènes de haut poids moléculaire, et ce indépendamment de leur origine [80].

La porosité des catalyseurs s'amenuise à mesure des dépôts à la surface du support. En accord avec des mesures de porosimétrie mercure et d'adsorption d'azote sur des supports d'alumine, avant et après l'adsorption d'asphaltènes Safaniya (Tableau 1), un modèle d'encombrement de la porosité a été proposé par Gaulier et al. [42][81], illustré en Figure 13.

Temps de contact	Initial	90 minutes	5 jours	3 semaines
Surface spécifique (m ² /g)	194	182	172	196
Volume poreux (mL/g)	0,80	0,71	0,59	0,61
Diamètre des pores (nm)	14,5	12,6	11,5	11,2

Tableau 1 : Evolution des caractéristiques du réseau poreux d'un support en alumine en fonction du temps de contact avec une solution d'asphaltènes Safaniya (adapté de [81])

Le modèle proposé suppose qu'à temps courts, la surface des pores de taille plus importante soit d'abord recouverte, de façon homogène, réduisant le volume poreux et la surface spécifique. A temps plus longs, de nouveaux pores plus petits se créent, donnant lieu à une augmentation de la surface spécifique, mais sans donner lieu à des occlusions. La quantité totale d'asphaltènes déposés dans la porosité du support serait de l'ordre de 20% du volume poreux. Les molécules diffusantes restent « coincées » dans un pore lorsque la taille de celui-ci passe en-dessous d'une certaine taille limite, ayant pour conséquence une forte réduction de la mobilité, indépendamment des propriétés de diffusion.

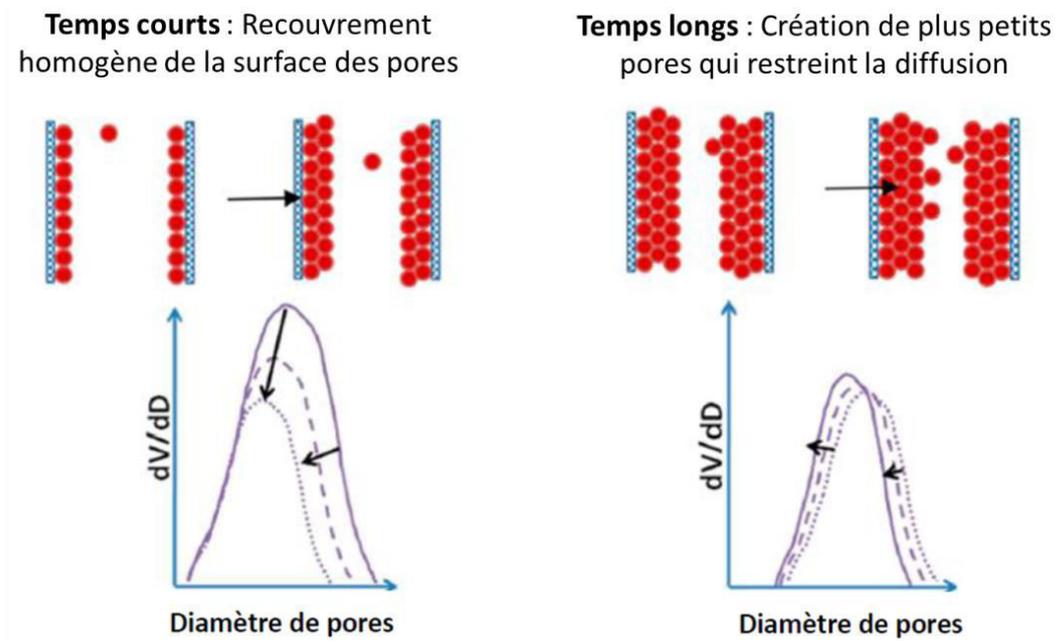


Figure 13 : Modèle d'engorgement du réseau poreux lors de la diffusion des asphaltènes, proposé dans [42]

Dans ce modèle, les auteurs supposent un processus d'adsorption multicouche pour les asphaltènes, comme cela a été conclu dans les travaux de Natarajan et al. [82].

I.2.C.c Diffusion des asphaltènes dans l'alumine mésoporeuse

Une approche courante pour réaliser l'étude de la diffusion des asphaltènes se base sur la technique de résonance magnétique nucléaire (NMR) [83]. Cette méthode est sensible aux molécules ainsi qu'à leur environnement. Elle permet de mesurer des coefficients de diffusion moléculaire au sein de différents solvants. Pour mesurer la diffusion, on utilise la NMR couplée à des gradients de champs pulsés (NMR-PFG pour Pulsed Field Gradients), méthode introduite en 1965 par Stejskal et Tanner [84]. La NMR-PFG consiste, après application d'un gradient de champ magnétique, à mesurer le déplacement carré moyen des spins des noyaux des atomes le long d'une direction (l'axe du gradient), et d'en déduire le coefficient de diffusion. On utilise aussi la NMR couplée à la spectroscopie ordonnée par diffusion (NMR-DOSY pour Diffusion Ordered Spectroscopy), qui est une approche plus récente de la mesure de diffusion par NMR, introduite en 1992 par Morris et Johnson [85]. En NMR-DOSY les spectres ont deux dimensions : une dimension présentant les déplacements chimiques et l'autre dimension comportant les coefficients de diffusion des espèces présentes en solution. La technique permet de caractériser à la fois la chimie et la dynamique des espèces. Les principaux résultats issus des mesures de diffusion des asphaltènes par des approches NMR sont regroupés en **annexe 1**.

Si de nombreux travaux de la littérature concernent la diffusion moléculaire des asphaltènes en solvant-modèle, il existe peu d'étude concernant la diffusion effective en milieu poreux. En outre il existe très peu de consensus, du fait du nombre importants de systèmes asphaltènes/solides étudiés.

Dans cette partie, nous exposerons uniquement l'état de l'art relatif au transport des asphaltènes dans les systèmes d'alumine mésoporeux, qui définissent le cadre d'étude de ces travaux de thèse.

L'alumine mésoporeuse, outre son utilisation pour la catalyse, a été beaucoup étudiée sous forme de membranes poreuses. Les premières études conduites sur ce type de systèmes datent des années 1980 [86,87]. Dans certains cas, des molécules modèles sont utilisées pour étudier la diffusion des asphaltènes [88]. Classiquement, l'étude de la diffusion des asphaltènes dans les solides poreux consiste à utiliser des cellules de diffusion (dans lesquelles on peut inclure soit une membrane poreuse soit des supports de catalyseurs). Ce type d'étude permet d'obtenir des estimations aussi bien du coefficient de diffusion que de la taille des asphaltènes. Les différents travaux issus de la littérature concluent à un processus de diffusion relativement lent des asphaltènes dans l'alumine mésoporeuse et ce, quelle que soit la température. Ce premier résultat justifie l'emploi de temps de contact relativement longs entre les catalyseurs et la charge lors des procédés d'HDT. **Les coefficients de diffusion effectifs mesurés pour les asphaltènes en milieu poreux dans les différentes études sont relativement variés, compris entre 10^{-10} et 10^{-14} $m^2.s^{-1}$.** Les résultats concrets issus de ces travaux antérieurs sont présentés en **annexe 2**. Outre des coefficients de diffusion effectifs et des affinités avec le solide mésoporeux relativement variés, les travaux de la littérature montrent qu'il existe une forte dépendance entre le transfert de matière des asphaltènes et les paramètres procédés comme la température, la nature de la charge et le catalyseur.

I.2.C.d Paramètres procédés influant sur les transferts de masse des asphaltènes

I.2.C.d.i Influence de la température

Nous avons vu que les solutions d'asphaltènes sont des systèmes polydispersés et complexes. Pour des asphaltènes en solution, l'élévation de la température déplace l'équilibre vers la désagrégation (diminuant notamment la masse molaire et le rayon de giration moyens du mélange). Des expériences réalisées dans le toluène ont montré qu'à haute température on provoquait la désagrégation totale ou partielle des clusters en nano-agrégats [89][90]. De nombreux travaux recensés dans la littérature s'accordent à dire que la cinétique de diffusion des asphaltènes est d'autant plus élevée que la cinétique de désagrégation est rapide [91,92]. Ainsi, l'élévation de la température favorise la diffusion des asphaltènes. La cinétique de diffusion dans les supports mésoporeux a été étudiée de la température ambiante à plusieurs centaines de degrés [81]. L'observation principale réside dans le fait que la cinétique de diffusion des asphaltènes dans la mésoporosité reste faible, même aux températures élevées avoisinant celles des procédés. A 250°C plusieurs jours sont nécessaires aux asphaltènes pour atteindre le cœur d'un support d'alumine mésoporeux [93].

L'adsorption des asphaltènes Safaniya dans les supports mésoporeux a été étudiée à température ambiante et à 250°C. Il apparaît que l'adsorption, malgré son caractère exothermique, est prépondérante aux hautes températures plutôt qu'à température ambiante [42]. L'explication de ce constat est l'hypothèse d'une compétition entre deux phénomènes antagonistes.

D'abord, lors de l'élévation de la température, les macro-entités asphalténiques (agrégats et clusters) ont tendance à désorber puis à se dissocier en de plus petites entités. Ces petites entités vont diffuser plus facilement, et s'adsorber à leur tour, dans les petits comme dans les plus grands pores, à cœur comme en périphérie du support.

Ainsi, l'augmentation de la température va globalement favoriser le transport et l'adsorption des asphaltènes à cœur des supports de catalyseurs.

1.2.C.d.ii Influence de l'origine des asphaltènes

La composition chimique d'un pétrole brut dépend de l'origine géographique du puits de pétrole. Il existe ainsi une multitude de mélanges d'asphaltènes différents, fonction de l'origine du brut duquel ils sont extraits. Le Tableau 2 donne la composition élémentaire des asphaltènes en fonction de leur origine géographique.

Famille d'asphaltènes	Origine	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Ni (ppm)	V (ppm)
Safaniya	Arabie Saoudite	83,2	7,30	0,99	0,93	7,14	225	708,5
Athabasca	Canada	80,2	7,81	1,20	1,38	8,21	403,5	1090
Boscan	Venezuela	81,1	7,76	1,81	1,26	6,77	471,5	4970
Djeno	Congo	87,6	8,37	1,53	0,85	0,92	490	54,4

Tableau 2 : Composition élémentaire massique des asphaltènes en fonction de leur origine géographique

L'hétérogénéité des bruts est ainsi relativement marquée, surtout au niveau des coupes lourdes et en l'occurrence des asphaltènes (plus grosse est la molécule, et plus important est le champ des possibilités de structures chimiques). En outre, les tailles moléculaires moyennes mesurées sur les différents mélanges sont variées. Par extension, l'affinité des molécules avec la surface ainsi que leurs propriétés de transports seront différentes, fonction de leur origine. C'est une observation indéniable à température ambiante. Toutefois les travaux de A. Cataldi [94] ont montré que les cinétiques de diffusion de différents mélanges d'asphaltènes dans des supports mésoporeux semblaient assez similaires à haute température (250°C). Cette étude concerne 4 types d'asphaltènes courants : des asphaltènes Safaniya, Ural, Boscan et Djeno.

Les asphaltènes de type charbon sont à l'origine de mélanges contenant des agrégats de poids moléculaires plus faible [95]. Ainsi ce type d'asphaltènes diffuse plus rapidement que les asphaltènes extraits de RSV, bien qu'en termes d'adsorption les deux mélanges présentent des propriétés similaires. Il a aussi été montré que les asphaltènes en sortie d'un procédé de conversion s'adsorbaient plus facilement que les asphaltènes de la charge [96]. Dudasova et al., en étudiant divers systèmes asphaltènes/solides ont montré que l'influence de la nature des asphaltènes sur la cinétique d'adsorption était prépondérante devant la nature de la surface solide [97].

I.2.C.d.iii Influence du choix du catalyseur

Nous avons déjà présenté le lien fort qui existe entre les propriétés du réseau poreux des catalyseurs et les cinétiques de transport des asphaltènes. Pour un mélange donné, on mesure des coefficients de diffusion d'autant plus faibles que la taille des pores (r_p) diminue (comme le montre la loi de Spry & Sawyer en Équation 6). C'est pourquoi la présence d'une macroporosité ($r_p > 50 \text{ nm}$) en plus d'une mésoporosité ($2 \text{ nm} < r_p < 50 \text{ nm}$) augmente considérablement la valeur des coefficients de diffusion effectifs [98]. **Des supports de catalyseurs qui présentent plusieurs populations de pores de diamètres moyens distincts sont appelés supports multimodaux, ou bimodaux dans le cas spécifique où il existe deux populations** (voir Figure 14, issue d'analyse de porosimétrie mercure, dont le principe sera décrit au § II.2.B).

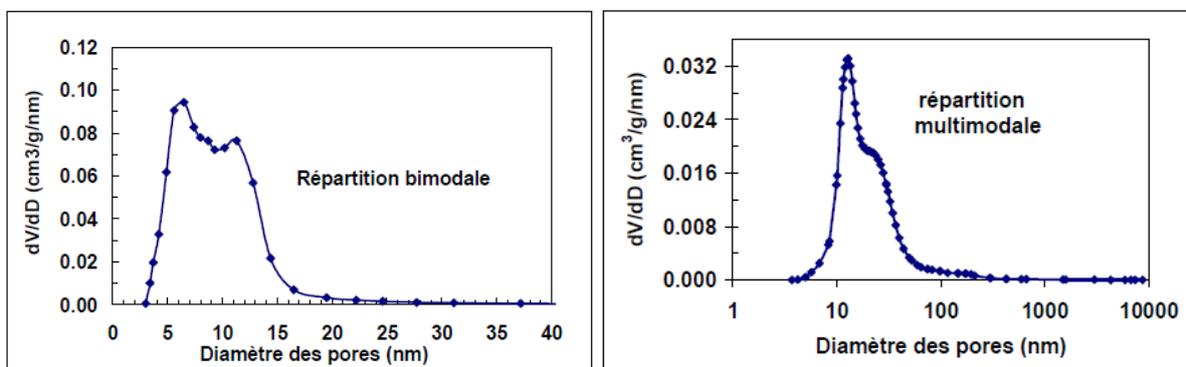


Figure 14 : Illustration des distributions poreuses bimodale et multimodale sur alumines γ

Seul un support macroporeux est capable d'adsorber les asphaltènes jusqu'à sa saturation égale à $1,4 \text{ mg/m}^2$ sans atteindre l'encombrement total des pores [99][93]. C'est pourquoi, dans le cadre des procédés d'HDM, des supports catalytiques à porosité bimodale (voir multimodale) sont couramment utilisés. Les catalyseurs bimodaux ont deux avantages majeurs : d'une part ils présentent une bonne surface active (grâce aux mésopores) et d'autre part ils permettent une bonne mobilité des molécules (grâce aux macropores). Les catalyseurs multimodaux possèdent moins de petits pores et une surface spécifique réduite (on dépose moins de sites actifs) mais en contrepartie ils ont une durée de vie plus longue car le colmatage des pores est retardé. Nous avons vu au chapitre I.1 qu'outre la porosité du support, son acidité joue un rôle important. De manière générale un support plus acide induit une diffusion plus lente et favorise l'adsorption [90].

I.2.C.e Profils de concentration des asphaltènes

Les profils de concentration des entités asphalténiques à la surface des catalyseurs sont fonction des cinétiques de dépôts (affinité des molécules avec la surface) et des propriétés diffusionnelles liées aux catalyseurs (taux de porosité, taille de pores, etc.). Ils permettent de rendre compte des propriétés globales des transferts de masse (cumulant l'adsorption et la diffusion).

Dans le cas des éléments métalliques et du carbone, induisant de fortes limitations diffusionnelles, les profils de concentration en M, en V, et en U sont les plus fréquents (Figure 15).

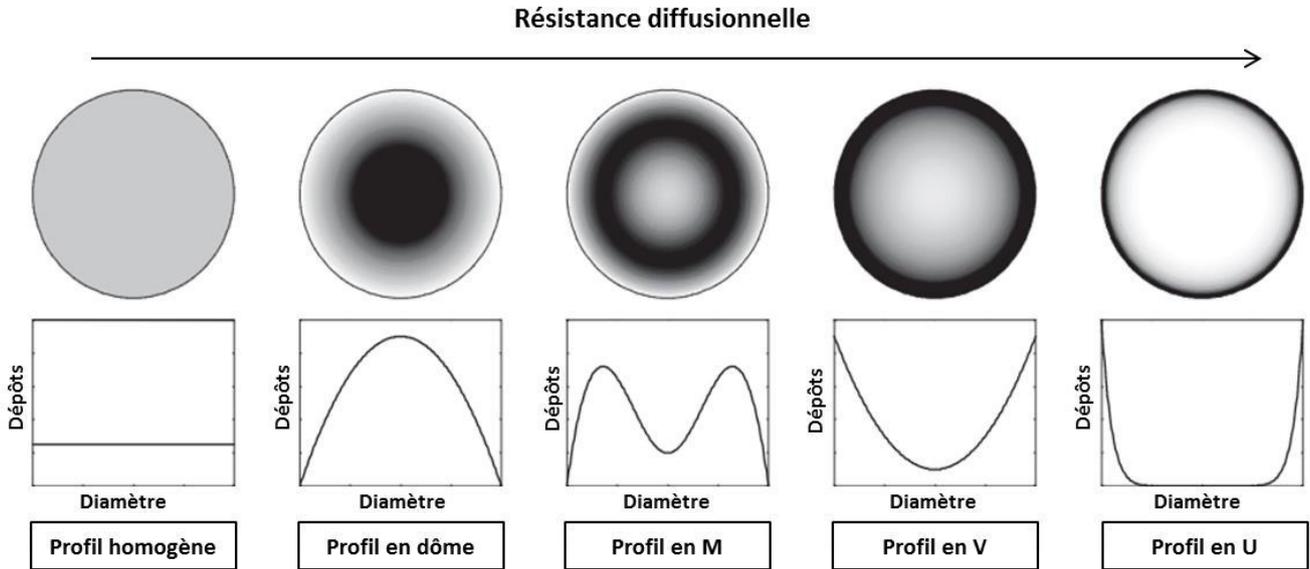


Figure 15 : Profils de concentration sur catalyseurs en fonction de la résistance diffusionnelle (adapté de [100])

Des travaux relatifs à la diffusion des asphaltènes Safaniya dans des supports cylindriques d'alumine mésoporeux (de diamètre de pores moyen égal à 14 nm), sans phase active, ont permis d'observer une cinétique de diffusion globale relativement lente. L'auteur a extrait des profils de concentration des asphaltènes à partir d'images optiques des sections des extrudés (Figure 16). Les profils de concentrations ont été obtenus par transformation des profils de niveaux de gris.

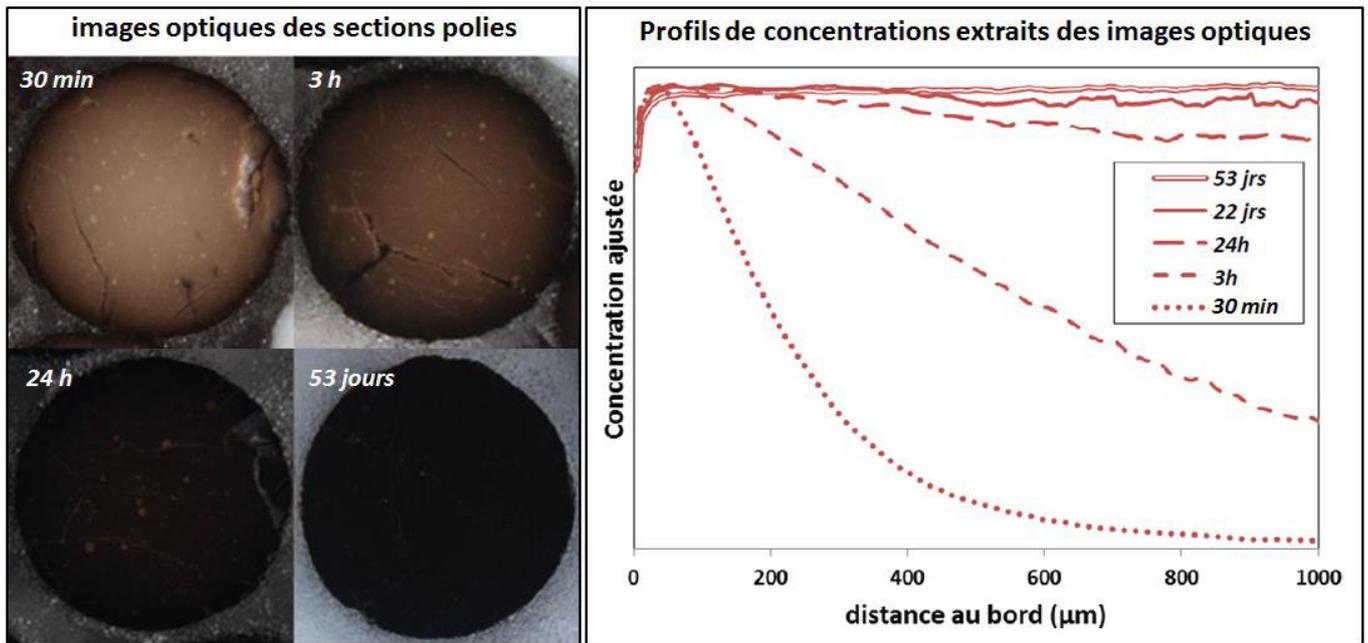


Figure 16 : Suivi de la diffusion des asphaltènes à 250°C dans des supports d'alumine mésoporeux (adapté de [42])

Récemment les travaux de Trichard et al. [101] se sont intéressées à ce même système (asphaltènes Safaniya et alumine mésoporeuse) sans phase active. Ces travaux présentent des profils de concentrations élémentaires du Ni et du V pour différents temps de contact entre les supports et la solution d'asphaltènes.

Ces résultats sont issus d'analyse de sections de supports par la technique de spectroscopie de plasma induite par laser (LIBS) dont le principe sera décrit au chapitre I.4 de ce manuscrit. La répartition du Ni et du V permet de rendre compte des phénomènes de transferts de masse des molécules et structures diverses contenant les porphyrines (Figure 17).

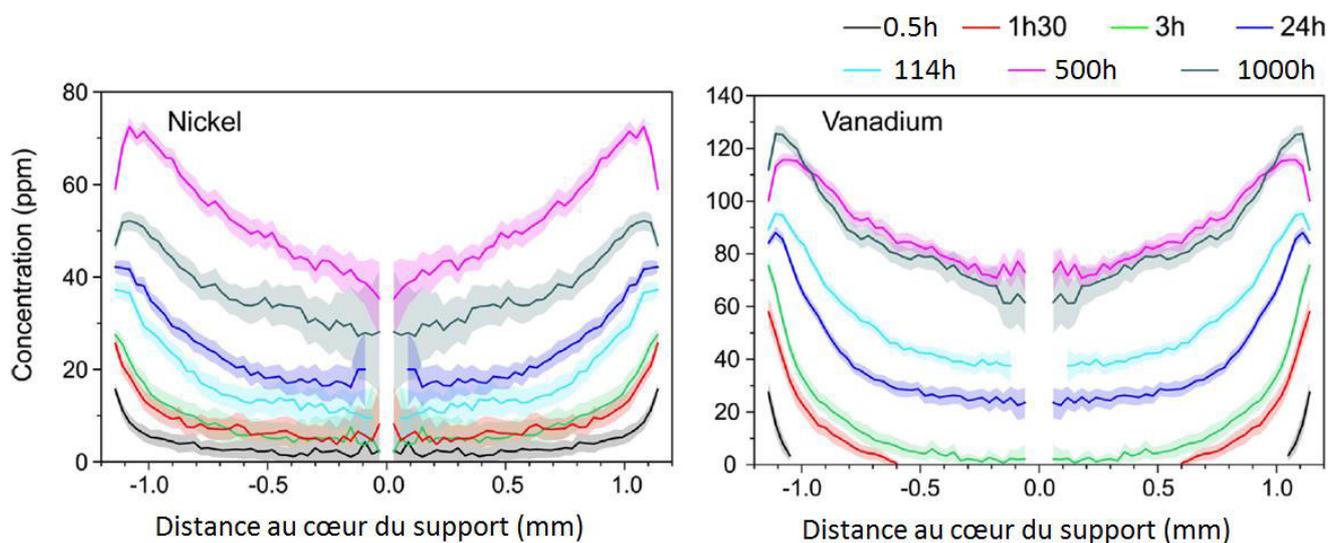


Figure 17 : Profils LIBS de concentration de Ni et de V dans les supports d'HDT mésoporeux (adapté de [101])

Le caractère polydispersé des mélanges d'asphaltènes invite certains auteurs à interpréter la diffusion comme l'addition de multiples contributions apportées par chacune des espèces en présence qui possèdent chacune des caractéristiques de transport qui leur sont propres. Pour justifier des cinétiques de transport très lentes un mécanisme de ségrégation en taille a été proposé par Gaulier et al. [42]. Ce mécanisme suppose la pénétration dans le support d'un premier front d'entités asphalténiques, s'adsorbant dans certains pores, gênant ainsi la diffusion des entités suivantes. Les plus petites entités diffusent quant à elles rapidement jusqu'au cœur du support en empruntant les chemins encore disponibles. Le mécanisme proposé rejoint les conclusions de Trichard et al. qui observent des résistances diffusionnelles importantes (illustrées par des profils de métaux en U, en V, ou en M pour les temps longs, voir Figure 17) soutenues par l'hypothèse de phénomènes de transport compétitifs entre différentes molécules de nature et de taille différentes impliquées dans le transport. Quoiqu'il en soit de tels profils ne sont pas compatibles avec des modèles de diffusion simple. Dans un modèle de diffusion classique de type Fick, l'état d'équilibre est représenté par un profil homogène.

Il est important de ne pas confondre les profils de concentration qui peuvent être observés sur les catalyseurs, avec ceux observés sur les supports. Dans le cas des catalyseurs (supports et phases actives) l'obtention de profils de concentration en M des métaux ou du carbone est assez fréquente.

Dans ce cas le dépôt est fonction du ratio entre la vitesse de diffusion et la cinétique de réaction. Par exemple des profils en M de la concentration des métaux (Ni, V) ont été obtenus par microsonde de Castaing sur des catalyseurs de type HDM dans les années 1990 [102]. Des profils du Ni obtenus en conditions de limitations diffusionnelles sur des catalyseurs d'HDM montrent aussi une allure similaire [103].

C'est également le cas dans les travaux de K. Le Lannic où les métaux (Ni, V) montrent des profils de répartition en couronne [104]. En dehors de ces études relatives aux métaux, on trouve dans la littérature des travaux étudiant les profils non-uniformes de coke dans les catalyseurs usés. En 2007, Vogelaar et al. ont observé des profils en M de coke dans des catalyseurs NiMoP/Al₂O₃ [105]. Dans le cas des catalyseurs ces profils en M sont généralement interprétés comme les témoins de l'existence de mécanismes de désactivation séquentiels ainsi que de fortes résistances diffusionnelles.

Pour le cas des supports il n'y a aucune phase activée, donc pas de réaction. L'étude de la répartition des métaux et du carbone **sur des supports plutôt que sur des catalyseurs** permet de découpler les phénomènes adsorption/diffusion des mécanismes de réaction. L'hétérogénéité des profils de concentration obtenus sur des supports démontre alors que la charge n'a pas accès à tous les sites actifs de manière équivalente du bord au cœur du grain du fait de la complexité des phénomènes de transfert de masse mis en jeu. La modélisation a été largement employée dans la littérature pour tenter d'analyser, d'identifier et finalement de comprendre ces phénomènes complexes de transfert de matière.

I.2.D Modélisation des asphaltènes dans les procédés de raffinage

Le recours à la modélisation de procédés industriels existe depuis les années 60. Elle permet à la fois de progresser dans la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui se produisent au cours des procédés (de valider ou d'invalider des hypothèses) et d'évaluer les performances en fonction des différentes conditions opératoires des procédés.

Depuis les années 60, les développements en matière de modélisation de procédés ont été permis par l'apport de nouvelles données expérimentales décrivant ces phénomènes physico-chimiques de manière de plus en plus détaillée, associés au développement des outils analytiques (notamment la spectrométrie de masse pour l'analyse à l'échelle moléculaire) et à la montée en puissance des ordinateurs.

I.2.D.a Description de mélanges complexes dans les modèles de procédés

Dans les modèles de procédés, la description chimique de mélanges complexes, tels que les asphaltènes qui contiennent plusieurs milliers d'entités différentes, est une problématique centrale. Trois types d'approches existent en réponse à cette problématique : le regroupement par famille [26,106], l'approche moléculaire [107] et la cinétique mécanistique [108].

Les modèles les plus simples s'appuient sur le regroupement par famille (ou « lumping »). Ces approches consistent à regrouper les différentes entités qui possèdent des propriétés voisines et de former des familles (des « lumps », en anglais) sur la base de mesures expérimentales. En général les regroupements s'effectuent par rapport à des propriétés physiques telles que la température d'ébullition (obtenue par distillation), ou des propriétés chimiques telles que la polarité (obtenue par séparation SARA) ou encore la structure chimique (obtenue par spectrométrie de masse).

Une fois les regroupements définis, un réseau réactionnel peut être développé ou non. Il s'agit d'un schéma cinétique (on attribue une constante cinétique et une équation de vitesse à chaque chemin réactionnel) qui permet de traduire les relations des différentes familles entre elles. Dans la plupart des cas, ce type d'approche ne prend pas en compte l'évolution éventuelle des propriétés physico-chimiques des lumps au cours du procédé. Toutefois un modèle récent de procédé d'HDM en lumping, connu dans la littérature sous le nom de THERMIDOR [109], propose la définition de lumps dont la formule chimique ainsi que certaines propriétés telles que la densité peuvent varier avec le temps. Les modèles en lumping sont particulièrement intéressants lorsqu'il s'agit de modéliser des mélanges très complexes, pour lesquels un nombre restreint de données chimiques existe dans la littérature. Ces modèles sont relativement peu gourmands en puissance de calcul et impliquent des temps de résolution faibles. C'est pourquoi ils sont souvent utilisés pour décrire les coupes lourdes au cours des procédés d'hydrotraitement [110,111]. Dans la plupart des modèles de coupes lourdes en lumping, les asphaltènes sont décrits au sein d'un seul et unique lump [112] ou bien découplés en deux lumps (asphaltènes « lourds » et asphaltènes « légers ») [111]. Dans des cas moins fréquents certains auteurs décomposent les asphaltènes en différentes fractions isolées par ultracentrifugation [113]. Les différentes fractions se différencient par incrément de poids moléculaires qu'il est possible de mesurer en se basant sur des résultats de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) [80]. La détermination de la taille de chaque fraction est effectuée à partir de l'estimation de leur masse molaire obtenue par SEC (Équation 1).

L'approche moléculaire est plus robuste que le lumping parce qu'elle implique un niveau de connaissance chimique plus important. Cette approche consiste à décrire les mélanges complexes grâce à des algorithmes de reconstruction moléculaire. A la description des molécules s'ajoutent des schémas réactionnels à une ou plusieurs étape(s) élémentaire(s). La simulation moléculaire peut utiliser trois grands groupes de méthodes : les méthodes de dynamique moléculaire, les méthodes stochastiques et les méthodes probabilistes de recherche de conformation [114]. Les algorithmes de reconstruction moléculaires les plus utilisés dans le cas des mélanges d'asphaltènes sont les approches de dynamique moléculaire (DM) et les approches stochastiques [115]. Les approches de DM consistent à reproduire le comportement à l'échelle atomique d'un système en l'assimilant à un ensemble de particules. Le principe de la DM se base la résolution numérique des équations de la mécanique classique newtonienne [116]. Un exemple récent du recours à la DM pour étudier le transport des asphaltènes en milieu confiné se trouve dans les travaux de Mohammed et Gadikota [117].

La diffusion en milieu confiné de molécules d'asphaltènes de type "continental" a été étudiée à travers des nanopores de 4 nm (dans la calcite et la silice). Les coefficients de diffusion effectifs déduits de cette modélisation se situent entre 1 et 8.10^{-11} m²/s.

Les approches stochastiques nécessitent le recours à des valeurs prises au hasard et sont plus connues sous le nom générique de méthode de Monte-Carlo. A partir de ces algorithmes, il est possible de créer un ensemble de molécules dont les propriétés sont les plus proches possibles du mélange à représenter, sur la base de mesures expérimentales [109].

Les méthodes de Monte-Carlo permettent de calculer des fonctions de distribution attribuées à différents groupes structuraux (reconstructions statistiques) mais impliquent des temps de calcul élevés [118]. Dans la plupart des cas ces groupes structuraux sont associés à une famille chimique donnée et pour chacun d'entre eux est déterminé le nombre d'atomes d'un ou plusieurs élément(s) chimique(s) considéré(s). Les algorithmes de reconstruction moléculaire s'appuient sur des données expérimentales assez détaillées, de préférences quantitatives, généralement issues de la chromatographie bidimensionnelle (GC2D) [119] ou d'analyses par spectrométrie de masse (FT-ICR-MS) [120] qui sont deux techniques de caractérisation usuelles des liquides pétroliers à l'échelle moléculaire.

Les modèles appelant la cinétique mécanistique sont les plus robustes, mais aussi les plus complexes. Ils utilisent un réseau réactionnel qui prend en compte les étapes élémentaires et les intermédiaires de réaction. Ils sont utilisés lorsque le procédé étudié met en jeu des réactions identifiées dont les mécanismes sont connus et bien décrits. Les inconvénients majeurs de ce type de modèles sont d'une part le temps de calcul élevé qu'ils nécessitent, et d'autre part la description moléculaire expérimentale très précise qu'ils requièrent. **La robustesse de la cinétique mécanistique s'appuie sur une description explicite qui n'est pas toujours permise par les moyens analytiques existants à ce jour.** Dans le cas des coupes lourdes et des résidus, la complexité des compositions chimiques impliquées peut rendre ce type de modèle ingérable. Dans la littérature on trouve quelques rares modèles mécanistiques traitant des charges « moyennement » lourdes tels que les DSV qui utilisent des hypothèses simplificatrices. Il s'agit d'hypothèses de regroupement de molécules (par exemple les molécules qui sont en équilibre thermodynamique) [121] ou bien de l'utilisation de méthodes stochastiques qui consistent à identifier les réactions les plus probables [122]. La cinétique mécanistique reste rarement utilisée pour la description des coupes les plus lourdes tels que les RSV, du fait de leur très grande complexité chimique, bien qu'il en existe quelques exemples dans la littérature [108].

Les trois types d'approches peuvent être combinés (Figure 18) dans le cadre de la modélisation des procédés. La modélisation se fait alors à plusieurs niveaux hiérarchiques. La description de la chimie fondamentale des étapes élémentaires (cinétique mécanistique) peut par exemple être intégrée à la description plus globale des composantes du procédé industriel (modèles de regroupement).

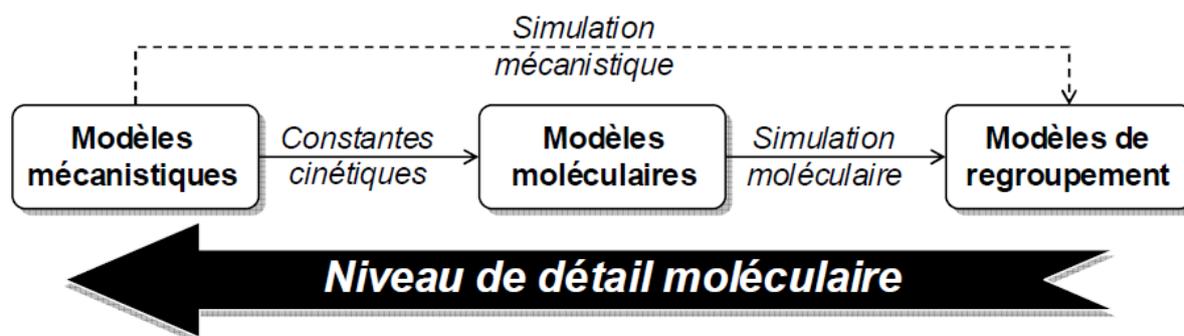


Figure 18 : Les trois niveaux hiérarchiques de modélisation moléculaire [4]

Quelle que soit l'approche employée, les mesures expérimentales sont à la base du développement de toute modélisation. L'apport de nouvelles données expérimentales quantitatives peut permettre une avancée majeure dans l'élaboration de modèles robustes capables de décrire de manière réaliste la composition de mélanges pétroliers complexes.

I.2.D.b Modélisation des asphaltènes en milieux confinés

La modélisation des transferts de masse intragranulaires au cours du temps doit considérer une multitude de phénomènes liés à la diffusion et à l'adsorption. L'objectif des modèles de diffusion-adsorption intragranulaire est de déduire les coefficients de diffusion effectifs et/ou les cinétiques d'adsorption des molécules considérées dans le réseau poreux en se basant sur des hypothèses clairement définies. Il s'agit notamment de négliger certains phénomènes et d'en considérer d'autres comme prépondérants sur la base d'observations expérimentales. Il convient de choisir quel régime de diffusion sera considéré dans les pores, l'existence ou non d'une diffusion de surface et la réversibilité ou non de l'adsorption.

Dans la majorité des modèles de transfert de masse en milieu poreux, la résistance diffusionnelle externe au solide n'est pas considérée, celle-ci étant la plupart du temps négligeable devant la diffusion à l'intérieur du solide. Généralement lorsque les modèles s'intéressent à des solides bimodaux ou multimodaux, seule la mésoporosité est considérée par les limitations diffusionnelles.

Une approche courante consiste à considérer un modèle de type Fick pour représenter la diffusion effective en milieu poreux [42,90,98,109]. La résolution des équations de Fick est effectuée sur la base du formalisme développé par Crank en 1975 [123] qui suppose des asphaltènes monodisperses et une diffusion seulement radiale.

Plusieurs modèles de transport des asphaltènes en milieu confiné proposent une description de la diffusion se basant sur la théorie de Deen [124]. Cette théorie implique de considérer les molécules d'asphaltènes comme des particules sphériques diffusant dans des pores cylindriques. Dans cette approche la diffusion effective est décrite selon l'Équation 9 en introduisant deux facteurs réduisant le coefficient de diffusion restreinte, K_p et K_r , qui sont fonction de r_p le rayon des pores et de r_m le rayon des molécules.

$$D_{eff} = K_p K_r \frac{\varepsilon}{\tau} D_\infty \quad \text{Équation 10}$$

$$\text{avec } K_p = (1 - \lambda)^2 \quad ; \quad K_r = 1 - 2.104\lambda + 2.089\lambda^3 - 0.948\lambda^5 \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{r_m}{r_p}$$

Yang & Guin [80] proposent un modèle de type Fick du transport en milieu confiné de deux familles d'asphaltènes dans les catalyseurs NiMo/Al₂O₃. Le modèle décrit la diffusion effective selon la théorie de Deen et néglige la diffusion de surface. Il considère une distribution poreuse uniforme le long du rayon du catalyseur et une adsorption linéaire.

Dans ce modèle les différentes entités asphalténiques sont considérées indépendantes les unes des autres durant les processus de diffusion et d'adsorption. Plus tard Tayakout et al. [113] proposent un modèle de transport des asphaltènes dans les catalyseurs d'HDT se basant sur le formalisme de Stefan-Maxwell, dans sa version étendue par Fornasiero [125] qui permet d'appliquer la théorie aux mélanges multi-composés polydisperses. L'adsorption est modélisée par la théorie de Langmuir et considère identiques les volumes molaires des phases liquide et adsorbée. Dans ce modèle, l'évolution des caractéristiques du réseau poreux avec le volume de dépôt est prise en compte. Ce modèle a été utilisé pour prédire les coefficients de diffusion effectifs dans des catalyseurs NiMo/ Al₂O₃ [96] et NiMo(P)/ Al₂O₃ [95] à partir de résultats expérimentaux de spectroscopie optique (UV-Visible). Plus récemment, A. Morgado-Lopes utilise la théorie de la diffusion de Deen pour modéliser le comportement de molécules modèles en milieu confiné afin de comprendre le transport des asphaltènes dans des colonnes de chromatographie liquide [69].

La plupart des modèles d'adsorption des asphaltènes sur les solides sont de type Langmuir [126]. Un taux de réaction du premier ordre est généralement suffisant pour décrire la cinétique d'adsorption (dans le cas d'adsorption monocouche) bien qu'il puisse arriver qu'une cinétique de pseudo-second ordre soit plus adaptée [127]. Behbahani et al. se sont attachés à décrire l'adsorption des asphaltènes dans les réseaux poreux en modifiant l'approche de Langmuir pour prendre en compte l'hypothèse d'une adsorption multicouche [128]. Ils ont considéré une double cinétique : la première décrit l'adsorption de l'asphaltène sur le solide et la seconde décrit l'adsorption de l'asphaltène sur sa propre phase adsorbée.

Pour reproduire le déroulement des procédés, certains auteurs proposent des modèles de diffusion à double échelle : celle du réacteur couplée à celle du grain. Nous nous intéresserons uniquement à la stratégie de modélisation du transport intragranulaire. Toulhoat et al. [109] propose le modèle THERMIDOR qui s'intéresse aux procédés d'HDM. Le transfert de masse intragranulaire se base sur un modèle de type Fick (asphaltènes considérés monodisperses) et décrit la diffusion restreinte par l'approche de Spry & Sawyer (Équation 6) tout en prenant en compte l'obturation du réseau poreux. Plus récemment, Shi et al. se sont intéressés aux procédés d'HDM par un modèle à double échelles (réacteur et grain) [129] qui modélise la diffusion effective des porphyrines par la théorie de Spry et Sawyer en considérant l'obturation des pores à cause des dépôts de sulfures de métaux. Dans leur approche, les auteurs cherchent à déterminer la structure poreuse optimale pour un catalyseur d'HDM.

La confrontation entre données simulées et données expérimentales permet l'optimisation d'un modèle (le calage des différents paramètres mis en jeu). Une stratégie employée dans les modèles de désactivation de catalyseurs, est de chercher à reproduire les profils de concentration mono-élémentaires obtenus à la surface des catalyseurs usés. Ce type de modèles s'intéressent généralement aux dépôts de composés contenant des métaux (Ni, V) et du C. Ils permettent de progresser dans la compréhension des limitations diffusionnelles observées. Arbabi et Sahimi modélisent des profils du Ni et du V obtenus sur des catalyseurs d'HDM [130]. Ils utilisent une approche de modélisation discrète en considérant un réseau 3D de pores interconnectés et prennent en compte la réaction irréversible des porphyrines (considérées sphériques) sur les sites actifs.

Les auteurs reproduisent avec succès l'allure en M des profils des métaux mais **la concentration à cœur est surestimée**. Une autre approche proposée par G.F. Froment consiste en une modélisation mécanistique de la formation du coke (dépôts de carbone) dans les catalyseurs [131]. L'auteur utilise la théorie de percolation, introduite dans les années 1985, par D. Stauffer [132]. L'approche consiste à définir un seuil de percolation, ici constant le long du rayon du catalyseur. Lorsque le taux de remplissage des pores atteint ce seuil de percolation à une certaine distance r du cœur, alors la profondeur active du catalyseur diminue à cette distance r . La réduction de la profondeur active du catalyseur est ainsi modélisée, se rapprochant du bord à mesure que la concentration de coke augmente. Une telle approche fournit des profils de concentration du coke simulés qui peuvent avoir une allure en M lorsque le seuil de percolation est atteint. Cette théorie de percolation est reprise dans les travaux de Vogelaar et al. qui l'utilisent à leur tour dans un modèle de simulation des dépôts de coke et de métaux (Ni, V) dans les catalyseurs d'HDT en lit fixe [100]. Le modèle ne considère qu'un seul type de molécule dans la charge mais permet une **reproduction qualitative** des profils en M (Figure 19) et tend à expliquer leur allure par de fortes limitations diffusionnelles liées aux dépôts et à l'obturation des pores.

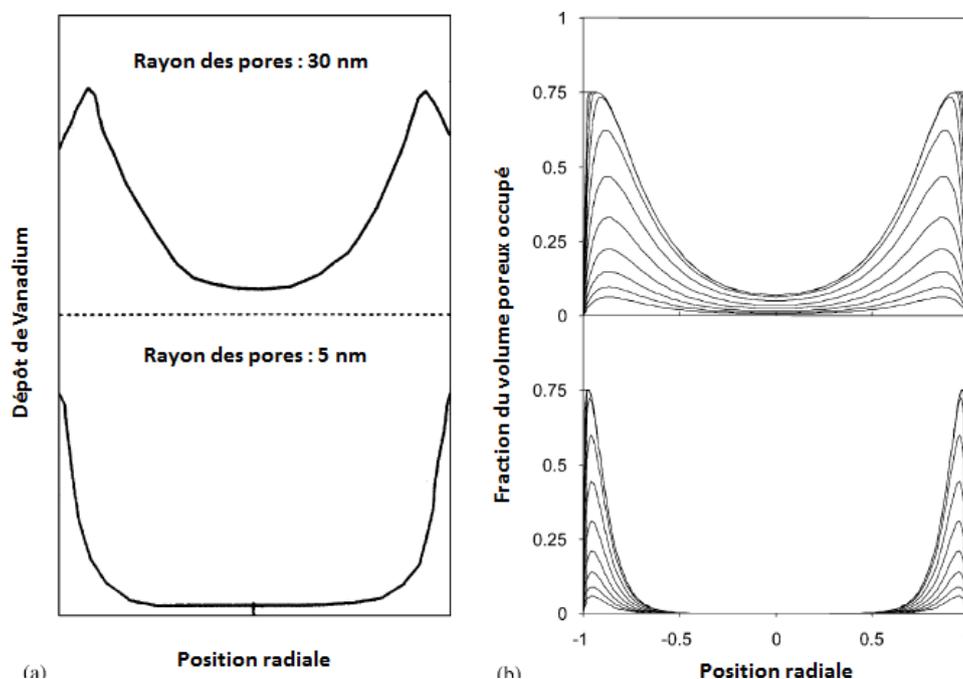


Figure 19 : Profils expérimentaux (a) et simulés (b) du dépôt de V dans les catalyseurs d'HDM ([100])

Les stratégies de modélisation des transferts de masse dans les catalyseurs sont donc diverses et variés. Les modèles de procédés peuvent s'avérer être des outils puissants pour comprendre les phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans les procédés. Toutefois pour obtenir des résultats réalistes ils doivent s'appuyer sur des données expérimentales précises et quantitatives qui nécessitent des techniques de caractérisation efficaces et robustes.

CHAPITRE I.3 - Caractérisation de la chimie des catalyseurs

I.3.A Généralités sur la caractérisation de la chimie des catalyseurs

Communément, l'analyse de la composition chimique des catalyseurs est multi-techniques, permettant ainsi d'accéder à plusieurs échelles de caractérisation (Figure 20), à plusieurs éléments chimiques, ou encore de croiser les informations atomiques et moléculaires. Dans le cadre d'une approche de caractérisation multi-techniques on trouve généralement une technique d'analyse spatialement résolue (imagerie élémentaire ou moléculaire) permettant l'analyse de la répartition des espèces, couplée à une (ou plusieurs) analyse(s) quantitative(s) (qui peu(ven)t être globale(s) ou locale(s)).

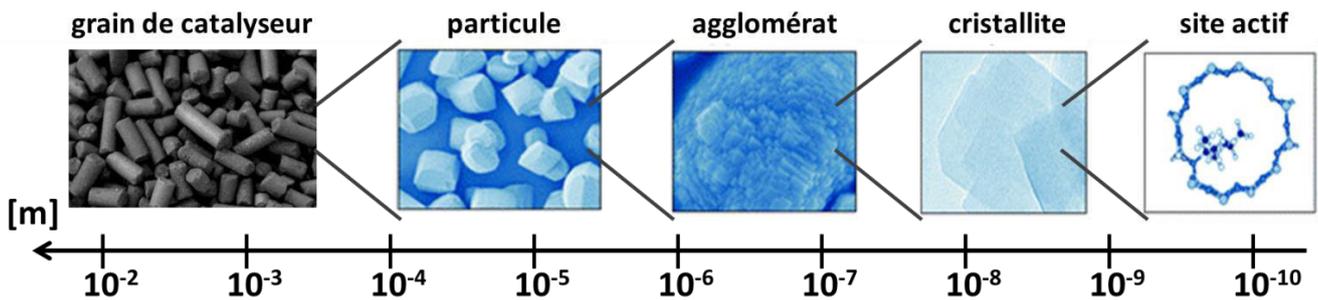


Figure 20 : Caractérisation multi-échelle des catalyseurs hétérogènes de raffinage

Le chapitre précédent a illustré l'importance du recours à la caractérisation de la composition chimique des catalyseurs afin d'alimenter les modèles de transfert de masse intragranulaire dans le cadre des procédés. La démarche permet en l'occurrence d'identifier des corrélations entre les caractéristiques du catalyseur et les performances des procédés. Les buts recherchés par les méthodes de caractérisation peuvent être multiples : localiser les polluants, obtenir des profils de concentration, analyser des traces, etc. En outre, la caractérisation de la composition chimique possède l'intérêt d'assurer les contrôles libératoires d'assurance qualité lors de la fabrication des catalyseurs. Dans ce cas il s'agira de contrôler les teneurs cibles par des analyses quantitatives globales ou encore de vérifier la répartition des éléments de la phase active par des analyses spatialement résolues. On identifie donc un besoin essentiel de caractérisation sachant combiner une bonne résolution spatiale et une bonne sensibilité. Dans cette partie les différentes techniques classiquement utilisées pour l'analyse de la composition chimique des catalyseurs seront succinctement présentées accompagnées de quelques exemples d'applications courants pour la catalyse hétérogène.

I.3.B Analyses globales

Les techniques d'analyse globale sont utilisées pour **quantifier la composition globale** de l'échantillon.

Ce type d'approche est généralement destructif et requiert le broyage, la digestion intégrale ou partielle de l'échantillon ou d'une portion de celui-ci. Le Tableau 3 liste les techniques d'analyse globale applicables aux catalyseurs, ainsi que la sensibilité qui leur est attribuée (caractérisée par la limite de détection).

Méthodes	Limite de détection	Type d'analyse
Combustion	0,02 %	éléments (C, H, N, O, S)
TGA, TPO, TPS, TPH	1-10 %	analyse de phases
Potentiométrie	1 $\mu\text{mol/L}$	analyse des ions en solution
ICP-OES	0,01 %	éléments (sauf C,H,N,O)
ICP-MS	1 ppb	éléments (sauf C,H,N,O)
FTIR	100 ppm	liaisons, groupes fonctionnels
XRD	1%	analyse de phases cristallines
XRF	100 ppm	éléments (sauf C,H,N,O)
EPR (non destructif)	1 ppm	espèces paramagnétiques

Tableau 3 : Techniques d'analyses quantitatives globales courantes des catalyseurs

I.3.B.a Analyses thermiques

Les analyses thermiques (combustion, TGA, TPO, TPS, TPH) ont pour avantage de permettre la quantification globale du carbone ou de ses dérivés dans les catalyseurs. Ces techniques sont particulièrement adaptées pour quantifier et/ou révéler la nature chimique du coke dans les catalyseurs usés. Leur mise en œuvre est simple, ce qui rend ces techniques adaptées à des contrôles de routine industriels. Cependant, leur sensibilité est relativement limitée.

L'analyse par combustion consiste en la combustion complète de l'échantillon dans un four sous flux d'oxygène. La méthode est très rapide. Elle permet la détection de C, H, O, N et S par cellule infrarouge ou conductivité thermique. **L'analyse thermo-gravimétrique (TGA** pour Thermal Gravimetric Analysis) consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon soumis à un profil de température donné. La méthode permet de déterminer la quantité de phase organique et inorganique ou encore de déterminer le taux d'humidité absorbée par le catalyseur. **L'oxydation en température programmée (TPO** pour Temperature Programmed Oxidation) consiste à chauffer le catalyseur sous flux d'un mélange oxydant O_2/He . La consommation d'oxygène avec la montée en température est mesurée et donne des informations quantitatives sur l'oxydabilité des espèces présentes. Cette technique permet d'analyser le carbone ainsi que les dépôts de sulfures métalliques dans les catalyseurs d'HDT. Les espèces carbonées sont oxydées en CO_2 et en CO à différentes températures, fonction de leur structure chimique. Il est possible de mesurer le taux de carbone de chaque phase en analysant les gaz. La **TPH** (Temperature Programmed Hydrogenation) donne de façon analogue les températures de décomposition des espèces sous flux d'hydrogène. La **TPS** (Temperature Programmed Sulfidation) permet quant à elle de simuler les réactions de sulfurations en surface des catalyseurs par immersion sous flux gazeux de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2/\text{Ar}$ [133]. Sadeq Al-Fatesh et al. [134] ont mesuré le taux de carbone déposé en quantifiant la perte en masse par TGA dans des catalyseurs de reformage usés supportés sur alumine- γ . Ils ont utilisé la TPO pour identifier plusieurs formes chimiques de dépôts de coke. Un autre exemple est donné dans les travaux de Suwardiyanto et al. [135] qui analysent les dépôts de carbone dans des catalyseurs à base de zéolite ZSM5.

I.3.B.b Potentiométrie

La **potentiométrie** est une technique d'analyse quantitative nécessitant la mise en solution préalable des échantillons. La mise en œuvre de ce type d'analyse nécessite une cellule électrochimique constituée de deux électrodes (électrode indicatrice et électrode de référence) reliées à un générateur électrique et plongées dans un ou deux électrolytes. Son principe se base sur la mesure d'un potentiel à l'électrode indicatrice, reliée à l'activité d'une espèce en solution. En effet le passage du courant au sein de la solution entre les deux électrodes est assuré par conduction ionique (migration d'ions). Il s'agit d'une technique rapide et précise. Dans le cas des catalyseurs, elle est souvent employée pour quantifier le Cl par dosage des ions chlorures.

I.3.B.c ICP-OES / ICP-MS

L'**analyse de spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)** est une technique d'analyse permettant l'analyse élémentaire d'une solution dans laquelle l'échantillon a été préalablement dissout. La solution est nébulisée (formation d'un aérosol, qui correspond à un mélange de gaz, de gouttelettes et de particules) par dilution dans un flux d'argon. Cet aérosol est introduit dans un plasma d'argon ionisé à haute température. Le processus subit par l'aérosol est complexe, il subit entre autres une vaporisation et une atomisation, mais aussi une ionisation. Les photons émis par les atomes sont analysés par spectrométrie optique. Les spectres d'émission obtenus sont riches car chaque élément émet plusieurs raies atomiques et ioniques. La technique est multi-élémentaire et permet l'analyse quantitative sur une large gamme de concentration. Les éléments difficilement analysables sont H, C, O, N ainsi que les gaz rares (difficiles à solubiliser, instables ou volatils, souvent présent dans le solvant). Les inconvénients majeurs de la méthode sont la durée de mise en œuvre ainsi que la modeste sensibilité. Dans le cas des très faibles teneurs (< 0,01%), il est préférable de faire appel à l'**ICP-MS** qui utilise une détection par spectrométrie de masse (MS). Les ions générés sont séparés du plasma d'argon en fonction de leur ratio masse/charge. Chaque élément possède une composition isotopique unique, ce qui certifie que le signal mesuré correspond à l'élément recherché. La principale source d'erreur de cette méthode est la préparation et la présence d'interférences, surtout dans le cas du dosage de traces. Il est fréquent d'appliquer ces méthodes au dosage des éléments métalliques telles que le Ni et le V des asphaltènes [136]. A noter que, couplées à l'ablation laser (**LA-ICP-MS/OES**), ces techniques permettent l'analyse spatialement résolue (imagerie). Dans cette dernière, l'analyse locale requière cependant une attention particulière, parce qu'il existe un risque de dispersion de l'échantillon dans la chambre d'ablation.

I.3.B.d Analyse FTIR

La **spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)** est une technique d'analyse par spectroscopie vibrationnelle. En mode transmission, le spectre d'absorbance IR d'un catalyseur, préalablement conditionné sous forme de pastille, est mesuré après interaction avec un faisceau IR incident. Pour les catalyseurs il est fréquent d'analyser le rayonnement diffusé (analyse par réflectance diffuse (**DRIFTS**)) [137].

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques auxquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets. L'analyse indique donc les détails de la structure moléculaire des espèces en présence.

Dans le cas des catalyseurs, on peut l'appliquer à l'étude des sites actifs. C'est le cas dans les travaux de Skoda et al. qui analyse les catalyseurs bimétalliques supportés sur alumine [138]. Dans le cas d'un catalyseur usé, les espèces détectées par spectroscopie IR sont généralement des composés présents dans la charge ou formés durant la réaction et irréversiblement adsorbés (espèces poisons, coke...).

I.3.B.e Analyse XRD

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique d'analyse qui requiert que l'échantillon soit sous forme de poudre. La technique utilise un faisceau de rayons X (RX) qui, à la rencontre de la matière, est diffracté dans des directions spécifiques, déterminées par la longueur d'onde des RX et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. La surface des pics dans le diffractogramme (données collectées) renseigne sur la quantité des phases cristallines présentes. Ainsi, moyennant un étalonnage de l'appareil, l'analyse quantitative est possible. La technique peut aussi permettre de connaître la taille des cristallites et ainsi de calculer l'aire du catalyseur accessible aux réactifs pour déterminer l'efficacité du catalyseur.

Une application classique de la XRD sur les catalyseurs est le suivi de la formation de phases oxydes cristallines qui peuvent être engendrées par exemple lors de la régénération. Un autre exemple est le suivi de la formation de ces phases lors de la fabrication. Sajjadi et Haghghi [139] suivent la formation de la phase NiAl_2O_4 (inhibiteur de la formation de coke) apparaissant par traitement plasma. H. Arbag étudie les transformations et la structure finale des phases lors de la préparation de catalyseurs bimétalliques [140].

I.3.B.f Analyse XRF

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF pour X-ray fluorescence) est une technique d'analyse qui utilise l'émission de RX secondaires lors de l'excitation du matériau par un rayonnement X primaire. Pour l'analyse, l'échantillon est d'abord broyé ($< 100 \mu\text{m}$). Ensuite il peut être analysé sous forme de poudre après pastillage ou sous forme de perle après dilution dans un verre au bore et fusion. L'analyse du spectre permet de déduire la composition élémentaire.

La XRF est l'une des techniques de référence pour l'analyse globale de catalyseurs [141–143]. Cependant, elle peut tout aussi bien être appliquée à l'imagerie élémentaire. Cette technique est peu sensible à l'analyse des éléments légers dont les photons X sont facilement absorbés.

I.3.B.g Analyse EPR

La **résonance paramagnétique électronique (EPR)** pour Electron Paramagnetic Resonance) consiste à placer le catalyseur dans un champ magnétique puis à mesurer le spectre d'absorption dans la bande radio dû aux transitions entre états de spin électronique (de façon analogue à ceux des noyaux atomiques en résonance magnétique nucléaire (NMR)). La méthode est assez restrictive car seuls les électrons non appariés (ou électrons célibataires) engendrent un signal. Dans les catalyseurs, l'EPR permet d'analyser les espèces paramagnétiques dont les radicaux carbonés provenant du coke [144]. La technique renseigne sur la structure électronique et géométrique de ces espèces. Elle peut être utilisée par exemple pour étudier les phases actives, plus particulièrement les ions de métaux de transition ainsi que certains complexes.

La technique a été appliquée à la zéolite [135]. Elle n'est pas destructive mais elle est sensible à l'ensemble du volume de l'échantillon. Toutefois elle permet aussi de détecter des espèces présentes en surface (espèce adsorbée, dépôt en surface). Il est par ailleurs possible (mais rare sur les catalyseurs) d'utiliser l'EPR en tant que technique d'analyse spatialement résolue en utilisant un gradient de champ.

I.3.C Profil de répartition (1D)

Certaines techniques permettent l'identification ou la quantification d'espèces atomiques, moléculaires ou de groupes fonctionnels à la surface des catalyseurs. Par surface, nous entendons la surface externe du catalyseur ou d'une coupe de celui-ci (section). Il est alors possible d'obtenir des profils de répartition des espèces sur une ligne traversant la section. Les techniques les plus courantes sont répertoriées dans le Tableau 4.

Méthodes	Limite de détection	Type d'analyse
UV-Vis	100 ppm	liaisons, groupes fonctionnels
XPS	5% pds	éléments, liaisons
EPMA	100 ppm	éléments (sauf H, He, B, Li)

Tableau 4 : Techniques d'analyses de surface courantes sur les catalyseurs

Il est possible de mesurer la teneur en dépôts de Ni et de V au sein du catalyseur en analysant les liaisons de types Ni-S ou V-S en présence, par des techniques appropriées.

I.3.C.a Spectroscopie UV-Vis

La **spectroscopie ultra-violet / visible (UV-Vis)** consiste à recueillir l'intensité lumineuse absorbée par un échantillon (ou absorbance) en fonction de la longueur d'onde incidente (allant de 100 à 800 nm) d'un rayon lumineux ayant interagit avec la matière. Bien que cette technique soit classiquement utilisée sur des poudres, elle est désormais adaptée à l'analyse de surface depuis l'année 2005 [145] avec une résolution spatiale d'environ 100 μm .

La technique permet d'analyser localement les liaisons et groupes fonctionnels caractéristiques des catalyseurs. Elle a été appliquée à l'analyse des précurseurs catalytiques à différents stades de la préparation (imprégnation, séchage, calcination). Pour cela le catalyseur est coupé en deux, puis différentes acquisitions de spectres UV-Vis sont réalisées à différents points de sa surface (Figure 21).

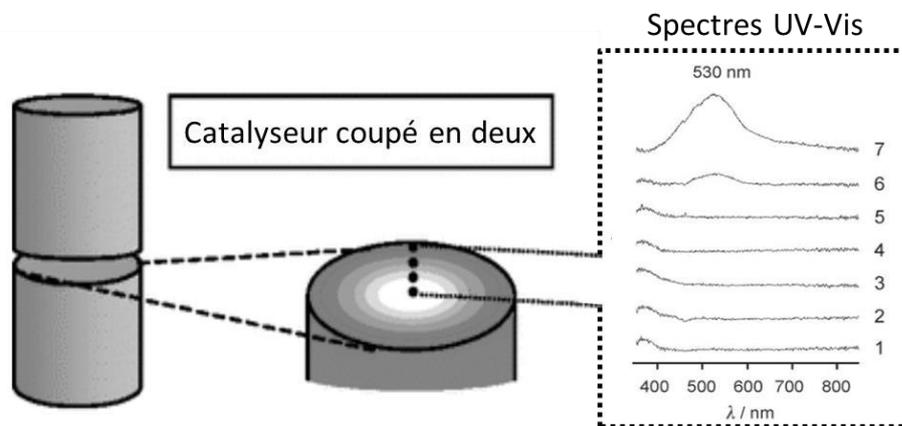


Figure 21 : Schéma d'une analyse par spectroscopie UV-Vis en différents points à la surface d'un catalyseur

La technique a été appliquée par exemple à l'analyse des complexes ioniques Co^{2+} à différents instants spécifiques de l'étape d'imprégnation [146].

I.3.C.b Analyse XPS

La spectrométrie photo-électronique X (XPS pour X-Ray Photoelectron Spectrometry) implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de RX incidents qui bombardent l'échantillon. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. Les inconvénients majeurs de la méthode sont le risque élevé de contamination superficielle de l'échantillon ainsi que la faible sensibilité. Toutefois l'XPS est une technique d'analyse de surface très utilisée en catalyse hétérogène [147]. Elle permet de quantifier la concentration des éléments en surface tout en apportant des renseignements sur leurs états électroniques dans le cas par exemple des interactions métal-support.

L'analyse XPS d'un catalyseur avant et après test catalytique renseigne sur la transformation de la surface. Une autre application est la détermination du taux de sulfuration de métaux ou la mise en évidence de phases sulfures dans des catalyseurs d'HDS.

I.3.C.c Analyse EPMA

L'analyse par microsonde électronique (EPMA pour Electron Probe Micro Analysis) est la technique de référence en catalyse hétérogène pour l'obtention de profils de concentration élémentaires à l'échelle d'un grain de catalyseur [148]. Il s'agit donc d'une technique particulièrement adaptée pour l'acquisition de données destinées à alimenter des modèles de diffusion.

Le principe de la technique a été décrit par R. Castaing dans les années 1960 [149]. L'EPMA se base sur la détection des RX émis par les atomes d'un échantillon préalablement excités par un faisceau focalisé d'électrons incidents. Les photons X émis sont détectés par des spectromètres à dispersion en longueur d'onde ou à sélection d'énergie.

L'obtention d'un profil de concentration élémentaire par EPMA s'obtient en déplaçant linéairement le faisceau électronique ou le catalyseur. La résolution spatiale de la technique est excellente et de l'ordre du micron. L'analyse EPMA peut être quantitative à condition de pouvoir comparer le signal mesuré avec celui d'un échantillon de référence de composition connue (standards). Toutefois la fiabilité de la quantification par microsonde est à considérer avec prudence : elle dépend de la disponibilité de standards de matrice très proche de l'échantillon pour les éléments légers et d'une surface parfaitement plane. L'EPMA possède généralement un mode image par microscopie électronique à balayage (MEB) ou par balayage de la platine porte-objet. Les inconvénients de la technique sont la nécessité d'opérer sous vide poussé, la sensibilité relativement basse ainsi que la longue durée d'acquisition. Une image intégrale nécessite une dizaine d'heures de mesure sur une surface de l'ordre de 1 mm². De plus pour toute analyse élémentaire par EPMA la surface du catalyseur nécessite d'être finement polie et l'échantillon préalablement séché (calciné), ce qui peut induire une certaine dénaturation de sa surface. Concernant l'analyse des éléments adsorbés dans les catalyseurs, l'EPMA possède quelques inconvénients. C et O par exemple sont difficiles à analyser, car ils émettent peu de photons X (la désexcitation se fait majoritairement avec émission d'électrons Auger) et ils émettent des photons X de faible énergie qui sont absorbés par les autres atomes. Concernant les entités asphalténiques (C, S, Ni et V adsorbés sur le catalyseur) une simple élévation de température (produite par le faisceau électronique) suffit à les faire désorber empêchant leur analyse. Concernant le C qui ne serait pas désorbé, on réussit à le détecter jusqu'à 300 ppm dans des catalyseurs hétérogènes en alumine, en conditions « habituelles » (30 secondes / point).

Une application courante de l'EPMA en catalyse hétérogène est l'analyse de la répartition de précurseurs de sites actifs pour étudier l'étape d'imprégnation de la fabrication [150] (Figure 22). Les limites de détection atteintes sur les supports d'HDT mésoporeux sont d'environ 500 ppm pour Mo, 100 ppm pour Ni et Co et 10 ppm pour P. Un autre exemple est l'analyse de traces de K et de Na dans un catalyseur de dépollution d'un moteur diesel [151].

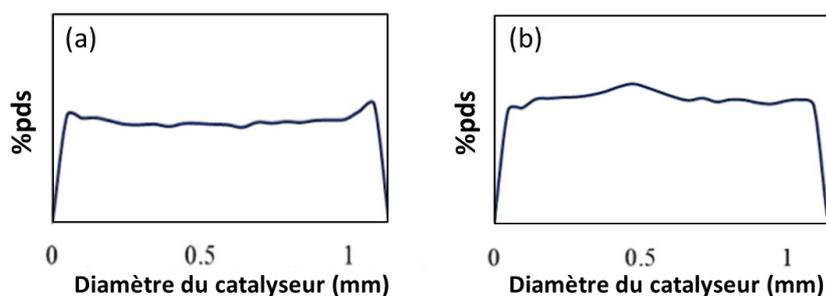


Figure 22 : Profils EPMA (résolution spatiale: 50 μ m) du Mo sur catalyseur Mo/ γ -Al₂O₃ (a) et MoP/ γ -Al₂O₃ (b) [150]

I.3.D Cartographies chimiques (2D, 3D) hors analyse du carbone

Les méthodes qui permettent l'analyse spatialement résolue des surfaces de catalyseurs, en 2D ou encore en 3D, sont nombreuses [152]. Dans cette partie on se concentre uniquement sur **les méthodes d'imagerie non ou mal adaptées à la détection du carbone** (Tableau 5).

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents l'élément carbone est à l'origine de nombreuses problématiques du raffinage et son analyse intéresse tout particulièrement le domaine. Les techniques d'imagerie permettant sa détection élémentaire sont rares (la partie suivante leur sera consacrée). **La majorité des techniques d'imagerie sont plutôt adaptées à l'analyse à petites échelles, de la particule (10^{-5} m) à la cristallite (10^{-9} m).**

L'imagerie à l'échelle du grain (HDT ou reformage : $10^{-3}/10^{-2}$ m) permet une étude générale de la répartition spatiale et du transport des molécules de la charge dans les catalyseurs. Ce type d'approche expérimentale fournit des informations précieuses pour l'élaboration et l'amélioration des modèles de transferts de matière.

Méthodes	Limite de détection	Type d'analyse	Type et taille des échantillons
Interférences	1 molécule	contrastes optiques	$10^{-10} - 10^{-2}$ m (petits ou transparents)
TEFL	1 molécule	molécules	$10^{-10} - 10^{-6}$ m (particule, sites actifs)
XRF	sub-ppm	éléments ($Z > 5$)	$10^{-9} - 10^{-5}$ m (particule, cristallite)
XANES	10 – 100 ppm	oxydes	$10^{-9} - 10^{-5}$ m (particule, cristallite)
TEDDI	sub-ppm	éléments, oxydes	$10^{-6} - 10^{-2}$ m (grain, particule)
MRI (NMR)	100 ppm – 1 %m	liaisons, groupes fonctionnels	$10^{-3} - 10^{-2}$ m (grain)
Raman	1 %m	molécules	$10^{-3} - 10^{-2}$ m (grain)

Tableau 5 : Techniques d'imagerie chimique courantes (hors analyse élémentaire du C) pour les catalyseurs

I.3.D.a Microscopie à contraste interférentiel

L'image optique obtenue par **microscopie d'interférence** permet d'obtenir des informations sur la chimie de l'échantillon. Le fonctionnement de la méthode repose sur la création d'un contraste artificiel permis par un déphasage de deux faisceaux lumineux qui interfèrent, l'un atteignant l'échantillon et l'autre non. Sur l'image obtenue, les différentes structures apparaissent bordées de blanc d'un côté et de noir de l'autre, induisant une impression (fausse) de relief. L'intensité est proportionnelle à la densité optique de la structure observée et dépend notamment de la concentration et de la nature de la molécule en présence. En catalyse la méthode se révèle assez intéressante pour l'analyse du transport dans les nanostructures. La méthode a été appliquée par exemple aux cristallites de zéolites en traçant des profils de diffusion des molécules de méthanol dans la cristallite [153] (Figure 23). Un autre exemple est la diffusion de molécules d'isobutane dans une cristallite [154]. L'inconvénient principal de la méthode est la nécessité de transparence de l'échantillon ou bien sa très petite taille.

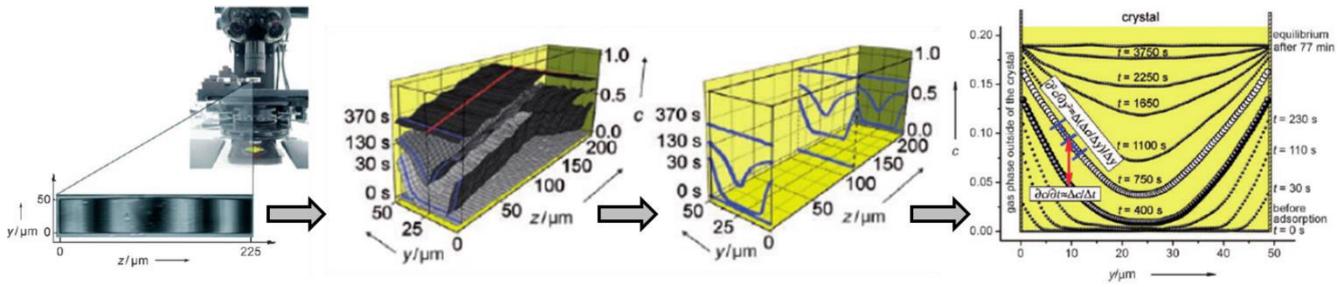


Figure 23 : Analyse de la répartition du méthanol dans une cristallite de zéolite par interférences (adapté de [153])

I.3.D.b Microscopie de fluorescence

La **microscopie de fluorescence** est une technique extrêmement sensible qui permet de détecter et de localiser un très petit nombre de molécules. Son utilisation requiert l'emploi de marqueurs moléculaires (fluorophores) introduits sur l'échantillon qui émettent un rayonnement une fois exposés à une longueur d'onde spécifique. Il est possible de faire de l'imagerie 3D en utilisant un microscope de fluorescence **confocal**. Dans sa variante **exaltée par effet de pointe** (TEFL pour : Tip-Enhanced FLuorescence) il est possible d'analyser individuellement les sites actifs, bien que le temps d'acquisition soit relativement long. Cette technique utilise une pointe sonde AFM (microscopie à force atomique) recouverte d'Ag pour amplifier le signal. Les exemples d'application de l'imagerie TEFL en catalyse sont nombreux. Il est possible d'analyser par exemple la distribution spatiale de l'acidité de Bronsted des sites actifs pour en étudier la réactivité [155]. Un autre exemple, à l'échelle du micromètre, est l'imagerie TEFL des produits de réaction sur les particules de catalyseurs FCC [156].

I.3.D.c Imagerie XRF

Nous avons déjà présenté la **spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF pour X-ray fluorescence)** en tant que technique de référence pour l'analyse globale de catalyseurs au § I.3.B.f. Cette technique peut être mise en œuvre en laboratoire ou bien utiliser un faisceau de synchrotron. En utilisant un faisceau de synchrotron, la XRF permet d'obtenir des images de résolution un peu inférieure au μm . Ce mode d'utilisation de la XRF a été appliqué à la distribution des éléments métalliques dans les particules de catalyseurs FCC [157] (Figure 24). La méthode peut être quantitative si on dispose d'échantillons de référence.

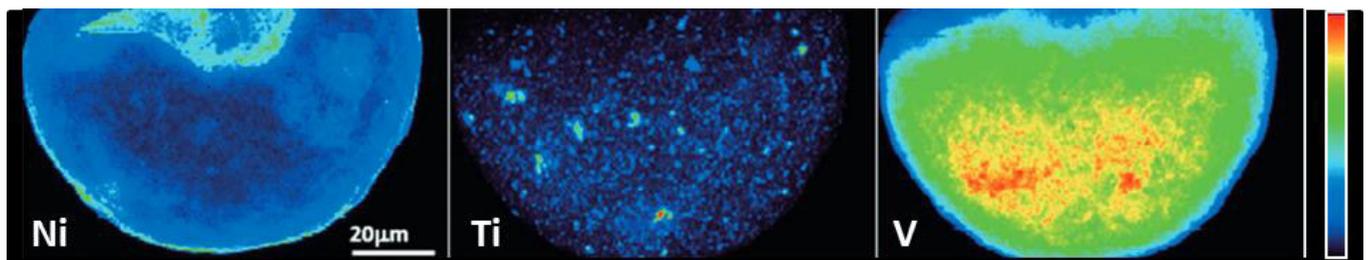


Figure 24 : Exemple d'imagerie XRF des éléments métalliques dans les catalyseurs micrométriques FCC [157]

I.3.D.d Imagerie XANES

La spectroscopie de structure près du front d'absorption des rayons X (XANES pour X Ray absorption near-edge structure) consiste à mesurer l'absorption des RX pour différentes énergies incidentes en utilisant le rayonnement synchrotron. La technique renseigne sur l'état d'oxydation des éléments qui est d'autant plus important que l'énergie du seuil d'absorption des RX est élevée. La technique est particulièrement adaptée à l'analyse des éléments métalliques, ce qui en fait un choix judicieux pour l'analyse des catalyseurs hétérogènes à petite échelle. L'analyse du carbone est indirecte (analyse de liaisons, pas élémentaire). Le XANES permet notamment d'assurer un suivi in-situ de certaines réactions au sein des catalyseurs. Une application du XANES est l'analyse des états oxydés du Fe dans les particules micrométriques de catalyseur FCC [158]. Un autre exemple est le suivi indirect de l'oxydation du coke dans des catalyseurs usé $\text{CeO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par l'étude des états d'oxydation du Ce [159].

I.3.D.e Imagerie TEDDI

Opérée en synchrotron, la tomographie par absorption de RX (XR-CT pour X ray computed tomography) est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images 3D d'un objet. L'imagerie tomographique par diffraction à dispersion d'énergie (TEDDI pour Tomographic Energy-Dispersive Diffraction Imaging) est une technique d'analyse en volume qui utilise le rayonnement synchrotron et exploite toute la gamme des RX. Elle combine les principes ainsi que les avantages de la XR-CT, de la XRD et de la XRF. Elle est applicable à la caractérisation à l'échelle du grain de catalyseur (quelques mm) mais aussi à l'analyse d'échantillons micrométriques. L'inconvénient est le temps d'acquisition élevé pouvant atteindre quelques heures. Il existe relativement peu d'étude en catalyse exploitant cette technique du fait de son coût élevé et de son utilisation fastidieuse. Cependant elle permet d'obtenir la distribution élémentaire et celle des phases actives catalytiques d'oxydes métalliques. Elle a été utilisée par l'analyse des catalyseurs HDS $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à différentes étapes de leur fabrication [160].

I.3.D.f Imagerie NMR (MRI)

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (NMR pour Nuclear Magnetic Resonance et MRI pour Magnetic Resonance Imaging) exploite le phénomène de résonance. Il s'agit de l'absorption par les noyaux atomiques d'un rayonnement électromagnétique dû aux transitions d'états de spins nucléaires, dégénérés sous l'application d'un champ magnétique externe. En mesurant la fréquence de résonance d'un noyau il est possible de déterminer son environnement chimique. La traduction d'un spectre NMR en termes d'informations chimiques est délicate : l'analyse est souvent indirecte (analyse du proton perturbé par l'élément d'intérêt) et le risque de superposition de signaux est très important. En MRI du proton, une image chimique d'une tranche de catalyseur millimétrique peut être obtenue en une vingtaine de minute avec une résolution spatiale qui peut atteindre 40 μm .

Bien que la sensibilité de la technique reste relativement faible, elle est très souvent utilisée pour caractériser les étapes de fabrication des catalyseurs. Elle a été employée afin de suivre pour la première fois in situ l'étape d'imprégnation des catalyseurs d'HDT [36]. Elle peut aussi être quantitative si un étalonnage a été mis en place. Il a été possible d'obtenir à partir d'images NMR du proton, des profils de concentration d'un complexe de Co à différents instants après l'imprégnation sur des extrudés d'alumine [161] (Figure 25). Sur le même type de système (Co/ Al₂O₃) une étude quantitative d'imagerie NMR du proton perturbé par la présence de Co a été réalisée à différents stade de la préparation [162].

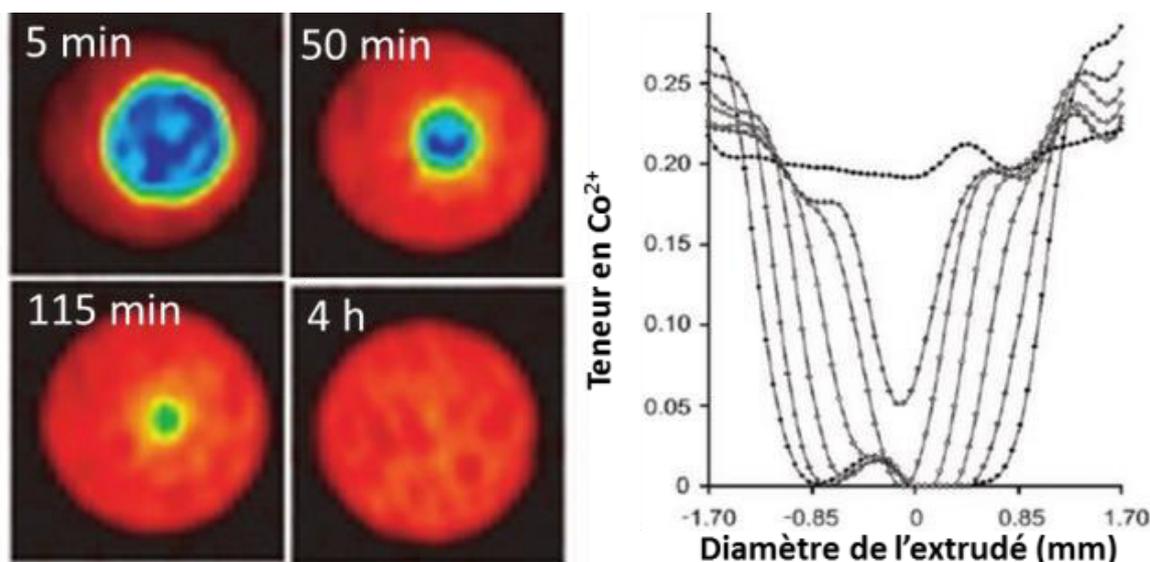


Figure 25 : Imagerie et profils NMR de la répartition du Co dans des extrudés d'alumine (adapté de [161])

I.3.D.g Imagerie Raman

L'imagerie Raman est une technique d'analyse non-destructive consistant à envoyer un faisceau monochromatique incident (source laser) sur l'échantillon puis d'analyser la lumière diffusée inélastiquement. Elle permet ainsi de sonder les liaisons chimiques et les groupes fonctionnels en présence par la mesure des modes vibrationnels. La résolution spatiale de l'analyse peut atteindre une quinzaine de microns. Cette technique, bien que ne permettant pas une analyse élémentaire directe, est applicable à la caractérisation à l'échelle du grain de catalyseur (mm/cm). Un exemple de son utilisation en catalyse est l'étude de l'imprégnation des catalyseurs CoMoP/ γ -Al₂O₃ [36]. L'imagerie Raman a aussi été appliquée à l'analyse indirecte du coke, et des profils qualitatifs de répartition ont pu être obtenus à partir de ces images [105]. Pour l'analyse à plus petites échelles il existe la **diffusion Raman exaltée par effet de pointe** (TERS pour Tip-Enhanced Raman Spectroscopy) qui exploite l'amplification du champ électromagnétique et donc du signal Raman : la résolution spatiale peut atteindre la dizaine de nm. La technique permet de suivre les réactions chimiques au niveau des sites actifs [163]. L'inconvénient majeur du Raman réside dans sa durée d'acquisition qui peut atteindre plusieurs heures.

I.3.E Cartographies élémentaires du carbone

En analyse élémentaire, la détection du carbone est souvent un véritable défi. Il n'existe que quelques techniques connues qui permettent à ce jour l'imagerie élémentaire du carbone. Les techniques classiquement utilisées sont décrites dans cette partie et résumées dans le Tableau 6.

Méthodes	Limite de détection	Type d'analyse	Type et taille des échantillons
STEM-EDX/EELS	0,1 %m	éléments dont C	$10^{-6} - 10^{-2}$ m (grain, particule)
STXM	sub-ppm	éléments dont C	$10^{-9} - 10^{-6}$ m (particule, cristallite)
TOF-SIMS	sub-ppm	éléments dont C, molécules	$10^{-9} - 10^{-6}$ m (particule, cristallite)
APT	1 atome	éléments dont C	$10^{-10} - 10^{-9}$ m (sites actifs)
LIBS	1 ppm	éléments dont C	$10^{-3} - 1$ m (grain de catalyseur)

Tableau 6 : Techniques permettant l'imagerie élémentaire du carbone

Le cas de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) sera traité au chapitre I.4.

I.3.E.a Imagerie STEM-EDX et STEM-EELS

La microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) utilise un faisceau d'électrons incident. Contrairement à la TEM classique le faisceau est focalisé afin d'optimiser la résolution spatiale. La STEM couplée à la spectroscopie de rayons X à sélection d'énergie (EDX) permet d'obtenir des images élémentaires. L'EDX consiste à analyser des photons X (caractéristiques d'un élément donné) émis par l'échantillon suite à l'interaction électrons-matière. La STEM-EDX a été utilisée par exemple pour la caractérisation multi-échelle sur des supports de zéolite hétérogènes [164]. La STEM-EDX a également été utilisée pour l'analyse du carbone dans le cadre de l'étude de désactivation d'un catalyseur commercial [165].

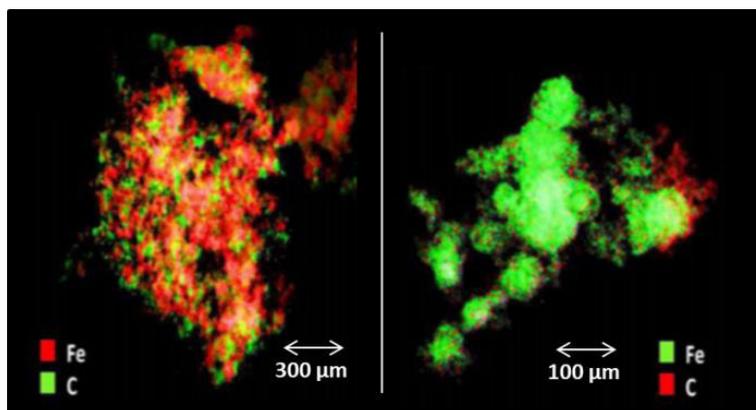


Figure 26 : Imagerie STEM-EDX du Fe et du C (adapté de [165])

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) est également opérée couplée à la STEM.

Le principe est de mesurer l'énergie des électrons diffusés inélastiquement par l'échantillon. Cette spectroscopie est bien adaptée à la caractérisation des éléments de faible numéro atomique tel que le C [166].

Ainsi l'PEELS a été utilisée pour caractériser la nature du coke déposé sur un catalyseur de reformage [167] ou pour imager le coke à l'échelle d'une cristallite (20 nm) sur un catalyseur Fischer-Tropsch usé [168]. L'inconvénient des méthodes d'imagerie par STEM est la nécessité d'échantillons minces (typiquement < 200 nm). Il est extrêmement difficile de préparer une coupe aussi mince de taille de l'ordre du grain de catalyseur (millimètre).

I.3.E.b Imagerie STXM

La **microscopie à rayons X en transmission par balayage (STXM pour Scanning Transmission X-ray Microscope)** se base sur le rayonnement synchrotron. L'échantillon est balayé par un faisceau de RX « mou » (à basse énergie < 1 keV) focalisé. Le faisceau transmis est recueilli point par point pour reconstituer l'image. La résolution spatiale peut être sub-micrométrique, la méthode est très sensible et compatible avec l'analyse 3D. L'inconvénient de la STXM est qu'elle requiert une section très fine ou un échantillon de dimension très faible. Pour la catalyse il s'agit d'une technique compatible avec l'analyse de traces mais seulement à petites échelles. L'imagerie STXM peut donner lieu à des profils de répartition, ce qui a été appliqué à l'analyse des éléments métalliques et de l'obturation des pores dans des particules de catalyseur FCC [169]. Un exemple d'application à l'imagerie du C est le suivi des modifications de phases dans un catalyseur Fischer-Tropsch [170] (Figure 27).

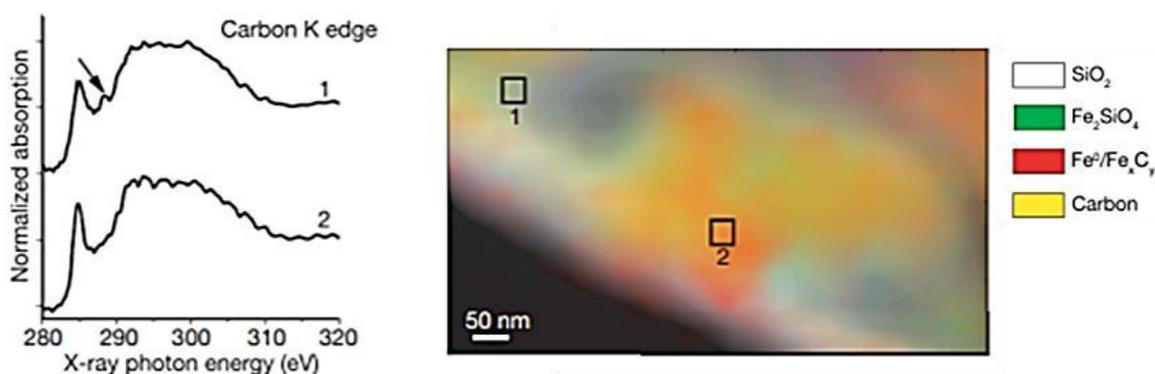


Figure 27 : Imagerie STXM et localisation du carbone par STXM (adapté de [170])

I.3.E.c Imagerie TOF-SIMS

La **spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS pour Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)** consiste à bombarder la surface d'un échantillon par un faisceau pulsé d'ions primaires et de recueillir les ions secondaires. L'intensité des ions secondaires est mesurée en fonction de leurs rapports masse/charge. Il est possible de tracer également un profil de composition en profondeur, avec une résolution nanométrique, en alternant des séquences d'ablation. La technique est adaptée aux analyses d'extrême surface (< 0,5 nm) et tous les éléments (y compris H) peuvent être analysés.

La résolution spatiale est bonne, inférieure au micron, et l'analyse est très sensible. Cependant l'analyse doit se dérouler dans une chambre sous vide, ce qui requiert des temps d'analyse très longs (nécessité d'un temps de pompage de l'ordre d'une heure). De plus l'interprétation de spectres de masse obtenus est délicate parce que la méthode détecte tous les types d'espèces : molécules, éléments, isotopes. Enfin l'analyse quantitative est très difficile, le rendement en ions secondaires étant très dépendant du degré d'oxydation de l'atome original.

Pour la catalyse, une application courante de l'imagerie TOF-SIMS est la répartition élémentaire dans les cristaux de zéolite [164]. Pour l'analyse du carbone, le TOF-SIMS a permis la mesure du taux et de la nature des dépôts dans les cristaux de zéolites en fonction des conditions de procédés [171].

I.3.E.d Imagerie APT

La **sonde atomique tomographique (APT)** pour Atom Probe Tomography) est un microscope analytique tridimensionnel de haute résolution qui permet d'observer la distribution spatiale des atomes dans un matériau (à l'échelle sub-nanométrique). Son fonctionnement repose sur l'évaporation par effet de champ, éventuellement promu par un faisceau laser pulsé, des atomes de surface sous forme d'ions. Les ions évaporés sont collectés par un spectromètre de masse à temps de vol. La résolution obtenue est atomique. Initialement l'APT consistait uniquement à faire s'adsorber des atomes d'Ar sur la surface des échantillons puis à les analyser après ionisation. Il était alors possible d'avoir accès à la structure de la surface ou encore de confirmer des modèles d'adsorption. Aujourd'hui la mesure du temps de vol des ions permet à l'APT de réaliser des analyses élémentaires, ce qui est appliqué aux zéolites depuis plusieurs années [172].

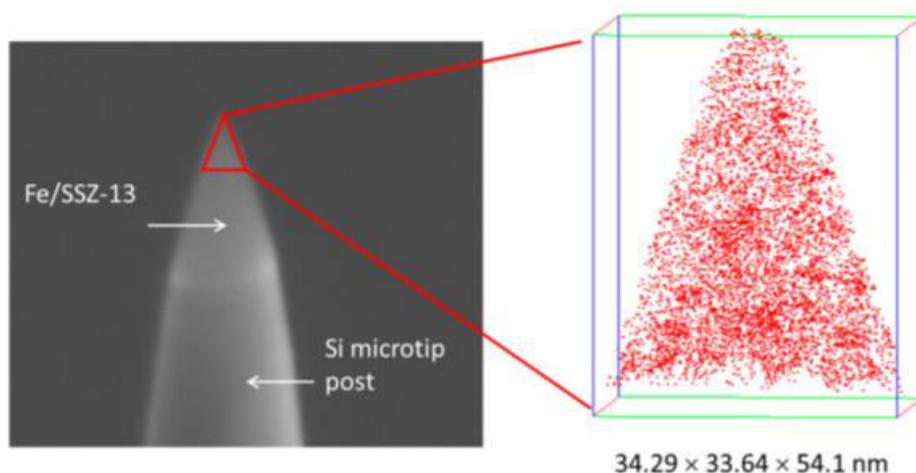


Figure 28 : Reconstruction atomique 3D du Fe (à droite) par analyse APT (image MEB correspondante à gauche) [173]

En revanche, les résultats de l'APT sont plutôt « statistiques » du fait que de nombreux ions sont « perdus » en route. Sur une particule de catalyseur, la technique a permis par exemple de reconstruire l'image 3D d'une cristallite en étudiant la distribution du fer (Figure 28) [173].

I.3.E.e Conclusion relative à l'analyse du carbone dans les catalyseurs

A ce jour le carbone est un élément qu'on ne sait pas quantifier localement en trace à l'échelle millimétrique d'une section de catalyseur. Les quelques techniques d'analyses élémentaires capable d'en faire l'analyse quantitative spatialement résolue sont adaptées à plus petite échelle.

A l'échelle du grain de catalyseur, l'imagerie quantitative du carbone élémentaire ne peut se faire qu'au détriment de la sensibilité (EPMA) et/ou de la justesse (EPMA et TOF-SIMS) si bien qu'il existe une réelle lacune de données expérimentales concernant l'analyse de la répartition du carbone (et du coke) dans les catalyseurs à cette échelle.

I.3.F Problématique liée à la caractérisation du Cl dans les catalyseurs

La caractérisation des phénomènes de perte en chlore peut permettre d'améliorer la maîtrise de la pérennité de la fonction acide du catalyseur de reformage.

Toutefois, le Cl est un élément difficile à caractériser dans les catalyseurs du fait de son caractère volatil qui peut entraîner des complications à différentes étapes de l'étude :

- risque de migration du Cl **lors de la préparation des échantillons** (par effet thermique, polissage des sections, contact avec un solvant inapproprié, etc.) ;
- risque de perte en Cl **lors de l'analyse** (liée aux conditions opératoires drastiques, aux durées d'acquisition importantes, etc.).

Dans les catalyseurs, la technique de référence qui permet l'analyse de la répartition spatiale du Cl élémentaire est la microsonde électronique (EPMA). L'inconvénient est le manque de fiabilité des profils obtenus, car on observe des phénomènes de migration du Cl sous le faisceau d'électrons, ou encore de désorption de celui-ci lors des traitements thermiques (calcination) réalisés en amont de l'analyse.

A la lumière de ce qui est exposé dans ce chapitre, on identifie un besoin de nouvelles techniques de caractérisation de catalyseurs hétérogènes, adaptées à l'échelle du grain du mm² au cm², possédant des capacités multi-élémentaires, compatibles avec l'imagerie du C élémentaire, des métaux (V, Ni) et du Cl avec des temps d'acquisition courts et une excellente sensibilité de détection de l'ordre de la ppm pour les métaux et du pourcent massique pour le C et le Cl.

CHAPITRE I.4 - Spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS)

I.4.A Introduction à l'analyse LIBS

La spectroscopie de plasma induit par laser (plus connue sous l'acronyme LIBS, pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire. Son principe consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel, de haute énergie, à la surface d'un échantillon afin de former un plasma dont le rayonnement est analysé par spectroscopie optique. Le concept a été introduit en 1963 par J. Debras-Guédon et N. Liodec [174]. Bien qu'elle repose sur une physique complexe, la LIBS séduit par son apparente simplicité : il suffit d'une unique impulsion laser pour produire simultanément l'ablation, l'atomisation, et l'excitation. Elle offre une possibilité d'analyse à atmosphère ambiante. Il s'agit d'une technique versatile, qui s'applique aussi bien à des échantillons solides, liquides que gazeux. De nos jours la LIBS se retrouve aussi bien en laboratoire, qu'au fond des océans [175] ou encore sur la planète Mars [176]. Ses applications couvrent une multitude de domaines, tels que la biologie [177], la géologie [178] ou l'industrie [179,180]. Dans l'industrie son utilisation montre une évolution exponentielle (voir Figure 29). Les industriels utilisent la LIBS pour le contrôle in-situ des lignes de production, pour l'analyse quantitative ou encore pour l'imagerie élémentaire [181]. Une multitude de domaines industriels s'intéressent à la LIBS tels que la métallurgie, le bâtiment, le traitement des déchets et l'énergie (appliquée aux batteries, aux semi-conducteurs et aux matériaux nucléaires).

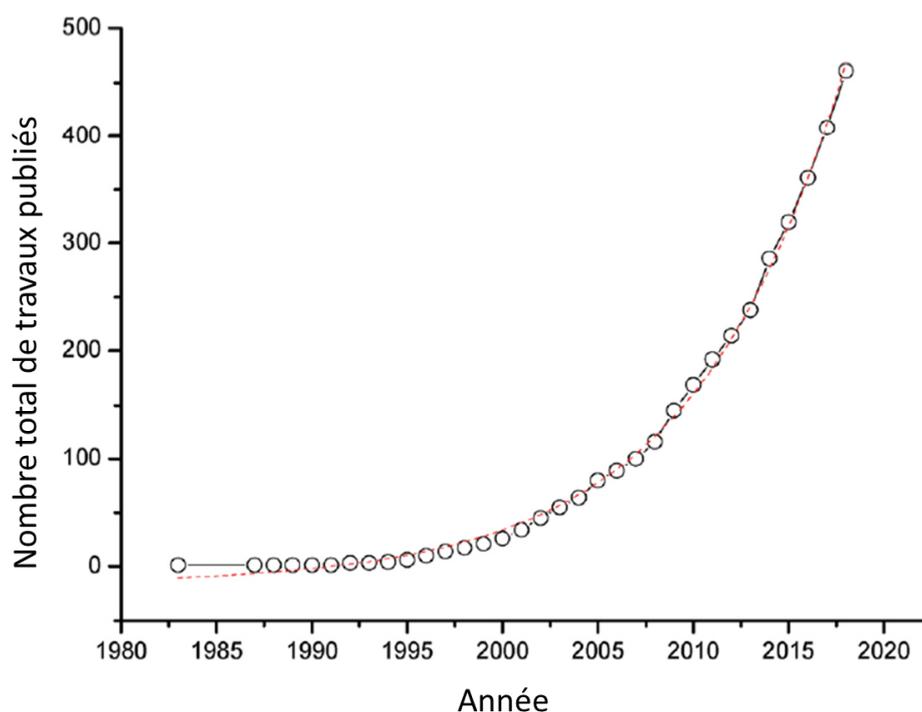


Figure 29 : Evolution du nombre de publication concernant les applications industrielles de la LIBS [179]

Toutefois l'industrie pétrolière, et plus particulièrement le domaine de la catalyse ne dénombre que peu de travaux antérieurs basés sur l'utilisation de la LIBS.

La 1^{ère} application de l'analyse LIBS à la catalyse remonte à 1998 dans les travaux de Lucena et al. concernant les catalyseurs V-2TiO₂-SiO₂ [182]. La limite de détection (LDD) de l'analyse du V a alors été estimée à 38 ppm. Par la suite, différentes analyses LIBS ont été menées par le même groupe sur pots catalytiques de voiture jusqu'en 2002 [183,184].

IFP Energies nouvelles s'intéresse à l'analyse LIBS depuis l'année 2016. Depuis, plusieurs travaux de recherche sur les catalyseurs ont été réalisés en s'appuyant sur l'imagerie LIBS. Une première étude s'intéresse à la description de la répartition de phases actives de Pd dans des catalyseurs supportés sur alumine. La LIBS a démontré une LDD de 18 ppm pour l'analyse du Pd dans un catalyseur [185]. Ces résultats ont ensuite été utilisés dans le cadre d'un autre travail consistant à estimer l'épaisseur de la croûte de Pd dans les catalyseurs par des méthodes numériques [186]. Récemment, des travaux de Trichard et al. ont montré que la technique LIBS pouvait détecter le Ni et le V dans les supports de catalyseur avec une LDD de 10 ppm [101].

I.4.B Principe de l'analyse LIBS

Les trois composants essentiels à la mise en œuvre d'une analyse LIBS sont : un laser, un spectromètre optique, et un échantillon. Le faisceau laser est guidé par des systèmes optiques (lentilles, miroirs) jusqu'à la surface de l'échantillon où l'impulsion laser est focalisée. La focalisation de l'impulsion laser produit l'ablation d'une faible quantité de matière (généralement une fraction de µg) à la surface de l'échantillon. La matière vaporisée se transforme alors en plasma, par un processus de cascade électronique, conduisant à l'ionisation (Figure 30).

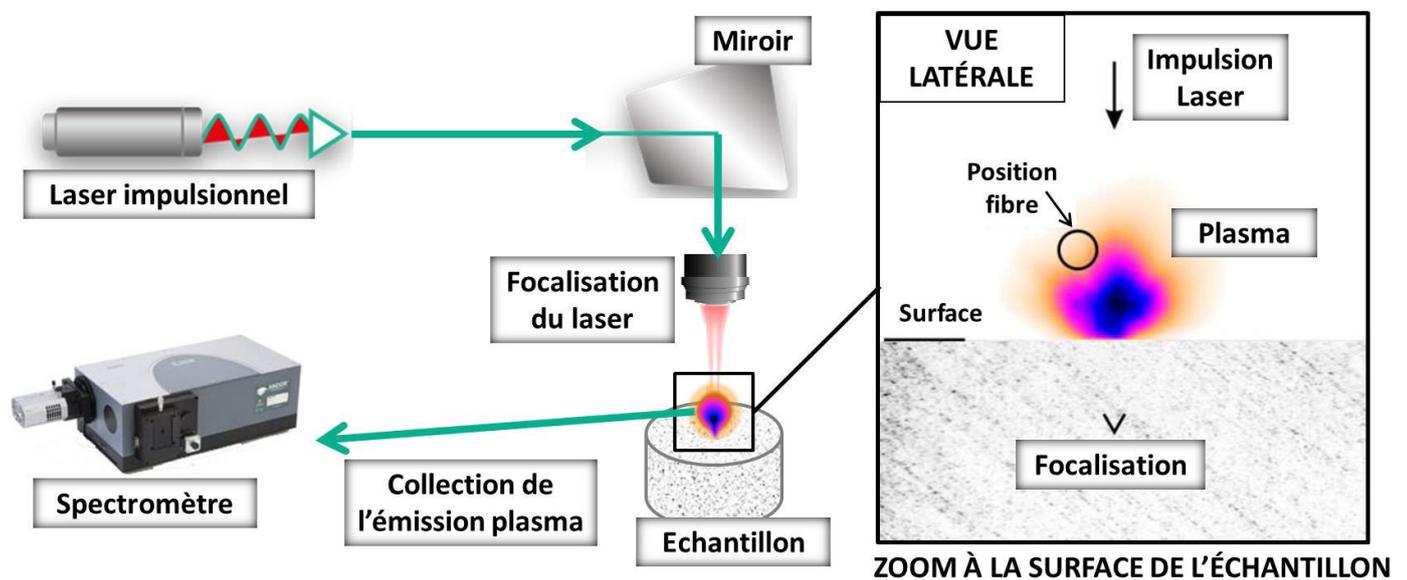


Figure 30 : Représentation schématique d'un système d'analyse LIBS

Le plasma est constitué d'ions, d'atomes, d'électrons libres ainsi que de molécules formées par recombinaison. Lors de la relaxation de ce plasma (perte d'énergie) on obtient un rayonnement optique. Ce rayonnement optique possède une émission caractéristique de la composition chimique du plasma. L'émission du plasma est alors collectée (par fibre optique, lentille ou miroir) puis conduite jusqu'à un spectromètre optique.

La spectroscopie optique permet l'analyse du rayonnement en associant à chaque longueur d'onde émise une intensité liée à l'abondance de l'espèce chimique concernée dans l'analyte. Les données brutes de l'analyse LIBS sont des spectres d'émission optiques. Chaque espèce chimique en présence dans le plasma peut émettre une ou plusieurs longueurs d'onde caractéristiques. Les spectres d'émission obtenus sont riches d'informations : on peut y trouver des raies atomiques, ioniques ou moléculaires. Ces spectres sont constitués d'une intensité de fond, et d'une succession de raies d'émission dont la surface peut être corrélée à l'abondance de l'espèce chimique correspondante (Figure 31).

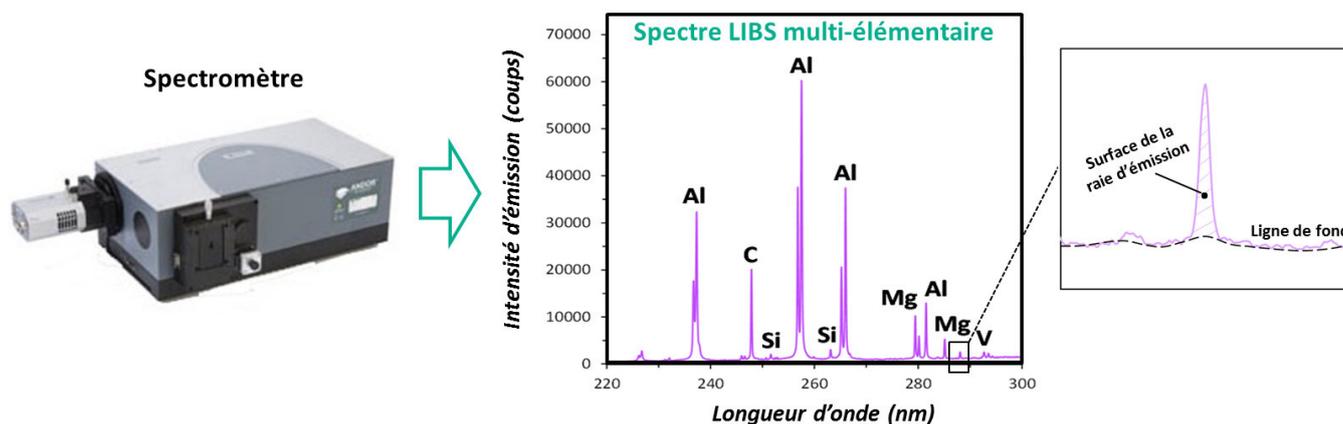


Figure 31 : Exemple d'un spectre LIBS multi-élémentaire (données LIBS brutes)

I.4.C Le plasma induit par laser

Les résultats de toute analyse LIBS dépendent intrinsèquement des caractéristiques du plasma. Celui-ci est caractérisé par sa densité électronique et sa température qui peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur tout au long de son évolution. La structure d'un plasma LIBS se constitue d'un cœur de vapeur de matière ablatée ionisée et d'une périphérie d'éléments ionisés de l'air ambiant [187].

I.4.C.a Formation du plasma

Suite à l'impulsion laser il y a transfert d'énergie à la surface de l'échantillon et les photons sont absorbés par les électrons. Les électrons sont thermalisés au bout d'une centaine de femtosecondes après l'impulsion (ils reviennent à un état d'équilibre thermodynamique) [188]. Au refroidissement des électrons, l'énergie est transférée au réseau atomique, il y a diffusion thermique dans le matériau. La matière est vaporisée au bout d'une centaine de picosecondes après l'impulsion, c'est le début de l'ablation de matière [189] (Figure 32).

En LIBS la vapeur de matière ablatée absorbe une partie de l'énergie du faisceau laser, ce qui lui permet de se transformer en plasma (par ionisation) [190]. Dans le cas d'un laser infra-rouge (comme le Nd:YAG à $\lambda = 1064$ nm) l'ionisation est pilotée par le processus de Bremsstrahlung Inverse [191]. Cela signifie que les électrons libres de la vapeur de matière sont accélérés en absorbant un photon laser au voisinage d'un atome ou d'un ion sur leur trajectoire.

Le gain d'énergie cinétique résultant les rend capables d'ioniser par collisions les atomes du nuage de vapeur. Le phénomène se reproduit à partir des électrons secondaires. C'est un processus d'ionisation par avalanche. La densité du plasma augmente. Il finit par devenir opaque au faisceau qui s'atténue progressivement. Les phénomènes thermiques à la surface du matériau se réduisent et l'impulsion laser se termine.

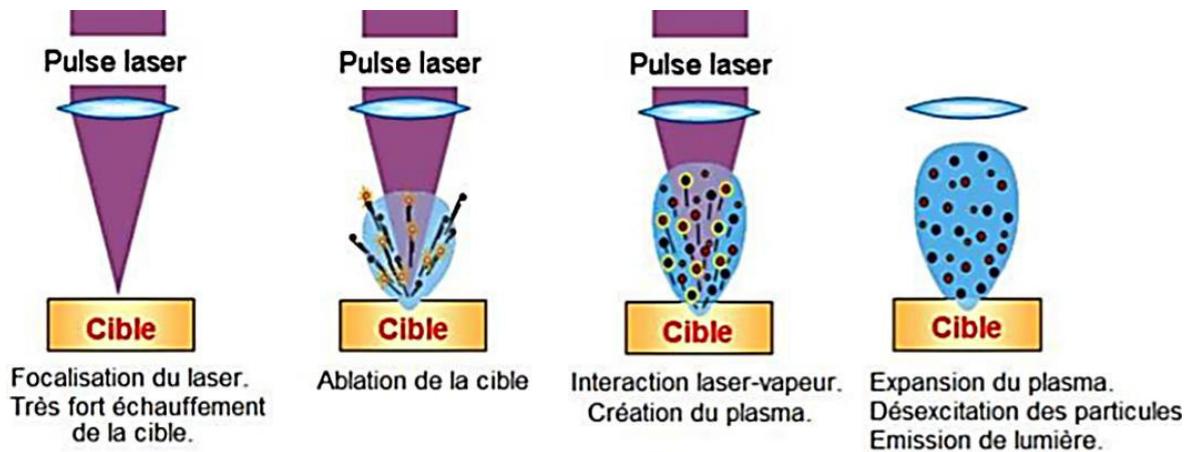


Figure 32 : Processus de formation du plasma induit par laser

I.4.C.b Emission du plasma

L'émission du plasma est un rayonnement correspondant à une perte d'énergie. L'énergie est perdue par collisions. En fonction de la nature de ces collisions (électron-atome, électron-ion) différents processus de perte énergétique peuvent avoir lieu : rayonnement de freinage (ou de Bremsstrahlung), recombinaison radiative ou émission spontanée [192]. Lorsque l'impulsion laser se termine, le plasma formé possède une densité électronique de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} et une température avoisinant les 10^5 K . Dans le cadre d'une analyse LIBS idéale on devrait pouvoir considérer le plasma comme étant à l'équilibre thermodynamique. Ainsi il pourrait être caractérisé par une densité électronique et une température unique (les températures d'excitation et d'ionisation seront alors identiques pour chaque espèce chimique). Dans cet état d'équilibre le plasma devrait satisfaire les lois physiques de Maxwell, de Boltzmann, de Saha et de Planck [193]. Cependant, un plasma induit par laser peut rarement atteindre cet état d'équilibre thermodynamique parfait. Son expansion et son refroidissement sont très rapides et sa température peut difficilement être considérée comme constante [194]. Il est souvent possible en revanche de considérer le plasma induit par laser en état d'équilibre thermodynamique local (ETL) [195]. Dans ce cas, les processus de collisions dans le plasma sont prépondérants par rapport aux processus radiatifs, ce qui revient à négliger les variations spatiales et temporelles de température et de densité électronique dans un petit volume de plasma.

I.4.C.c Impact sur les spectres d'émission

L'allure d'un spectre d'émission LIBS dépend des caractéristiques du plasma, et donc par extension des paramètres temporels de détection du rayonnement du plasma [196].

En effet, le plasma possède une durée de vie de l'ordre de quelques microsecondes et son rayonnement obéit à un phénomène transitoire (Figure 33) [197]. Durant les premières nanosecondes qui suivent l'impulsion laser, le rayonnement du plasma est caractérisé par un continuum [198]. L'intensité du rayonnement décroît au fur et à mesure du refroidissement du plasma. Chaque espèce chimique en présence va émettre dans une gamme de temps spécifique [199]. Après le continuum, les ions sont les premiers à pouvoir être détectés, suivi des atomes, puis des molécules dans des gammes de temps de l'ordre de la microseconde après l'impulsion laser.

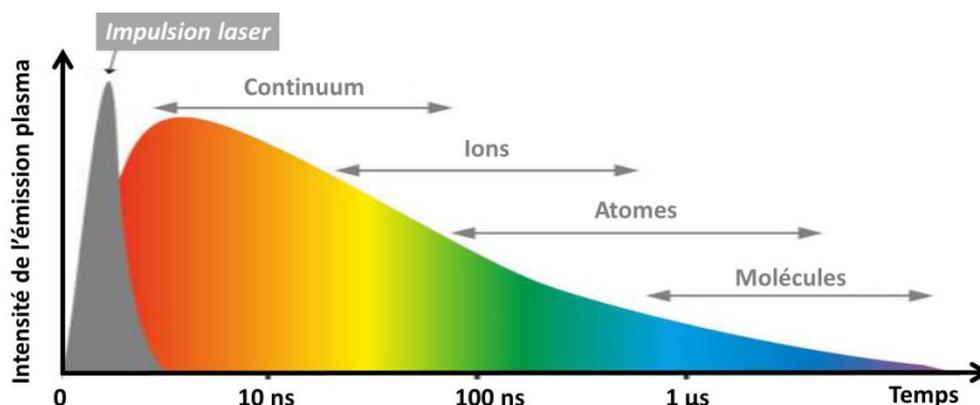


Figure 33 : Evolution de l'intensité de l'émission plasma au cours du temps

Ainsi, le paramétrage de la détection en LIBS est déterminant des caractéristiques de l'émission plasma, et donc du type d'espèces chimiques détectées et observées sur les spectres d'émission. Les paramètres de détection déterminants correspondent au délai (« delay », la durée qui sépare l'impulsion laser de l'enregistrement du signal) et à la porte de mesure (« gate », correspondant à la durée de la détection). Ce phénomène transitoire est illustré en Figure 34 par l'évolution spatiale de l'émission plasma (échelle normalisée allant de 0 à 1) pour différentes valeurs de délai et de porte.

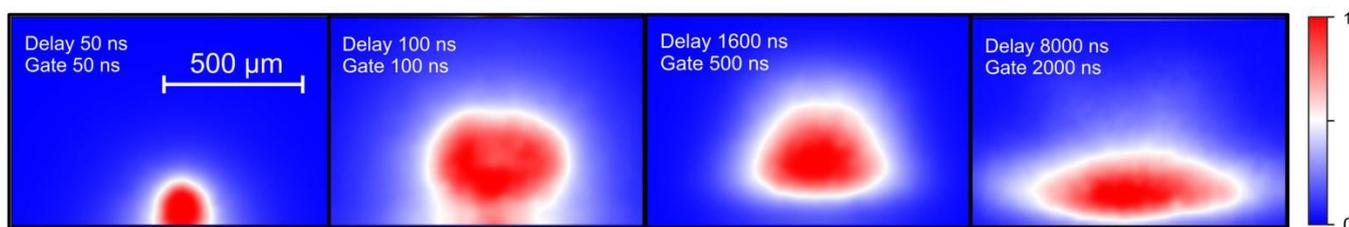


Figure 34 : Illustration du phénomène transitoire de l'émission plasma en fonction de la détection

En fonction des caractéristiques du plasma LIBS, différents phénomènes indésirables peuvent apparaître sur les spectres. C'est le cas des phénomènes d'élargissement des raies d'émission ou encore des phénomènes d'auto-absorption. Cela peut rendre fastidieux les étapes d'identification ou de quantification chimiques. L'élargissement des raies peut être dû à différents processus et permet le diagnostic du plasma.

L'élargissement par effet Stark est la cause principale de l'élargissement des raies d'émission. L'effet Stark est lié à la densité électronique dans le plasma [200] et correspond à la perturbation des niveaux d'énergie des atomes par des champs électriques induits localement par les particules chargées du plasma (électrons ou ions) à leur voisinage.

Dans le plasma LIBS il est admis qu'on peut négliger la contribution des ions à l'effet Stark, celui-ci ne dépend alors plus que de la densité électronique [201].

L'élargissement par effet Doppler est relié à la température du plasma. Du fait de l'agitation thermique, les particules (atomes, ions, molécules) possèdent des vitesses variables (régies par la loi de Maxwell-Boltzmann) et l'intensité lumineuse émise à une certaine longueur d'onde varie légèrement en fonction de la vitesse d'une particule donnée [202]. Ceci explique que la raie s'élargisse lorsque la température du plasma augmente. La largeur des raies est aussi fonction des phénomènes d'auto-absorption qui sont liés à la fois à la densité et à la température du plasma.

L'auto-absorption correspond à la réabsorption de photons émis à cœur du plasma (zone « chaude ») par des atomes en périphérie (zone « froide ») [203]. En plus d'un élargissement le phénomène se manifeste par la diminution de l'intensité de la raie et dans certains cas par un aplatissement au sommet. Ces phénomènes existent quelles que soit la température et la densité des plasmas mais dépendent surtout de leur gradient dans le plasma et des paramètres spectroscopiques des raies, ils sont favorisés dans les plasmas denses et « froids ».

La saturation correspond à une valeur seuil d'intensité atteinte entraînant une accumulation de charges dans les pixels de la caméra (risquant d'endommager celle-ci). La saturation du signal peut être fréquente dans le cas des analyses LIBS du fait de la grande sensibilité de la technique. Pour limiter la saturation dans le cas d'espèces chimiques abondantes, il convient de moduler l'intensité reçue en jouant sur le collimateur ou le gain.

Enfin les spectres d'émission LIBS peuvent donner lieu dans certains cas à des **interférences spectrales**. Les interférences spectrales correspondent à la superposition de plusieurs raies appartenant à plusieurs espèces en présence, émettant à des longueurs d'onde plus proches que la résolution du spectromètre. Elles sont fréquentes en LIBS, dont les spectres sont riches. C'est un phénomène souvent rencontré dans le cas d'analyse LIBS de matrices complexes, en raison de la sensibilité importante de la technique, ce qui rend la moindre impureté facilement détectable. Il est donc indispensable de bien sélectionner les longueurs d'onde sur lesquelles les éléments vont être mesurés.

La base de toute analyse LIBS est donc un choix approprié des paramètres expérimentaux pour favoriser l'obtention d'un « bon plasma » ainsi qu'un choix pertinent des raies d'émission d'étude. Les raies d'émission d'intérêt à utiliser pour extraire l'information analytique ne doivent être ni auto-absorbées, ni saturées, ni interférées par d'autres raies d'émission.

I.4.D Système instrumental d'analyse LIBS

Tout système d'analyse LIBS se constitue d'un laser associé à un système de focalisation, d'un trajet optique guidant le faisceau laser jusqu'à la surface de l'échantillon, d'un système de collection de l'émission plasma et d'un système de détection (Figure 30).

En fonction des configurations existantes ces systèmes peuvent varier [181].

Le laser utilisé en LIBS est un laser impulsionnel caractérisé par sa durée d'impulsion et sa fréquence d'impulsion. La fréquence d'impulsion peut être comprise entre 10 et 100 Hz. La durée d'impulsion va dépendre du choix de la source du laser utilisée. Celle-ci est, dans la grande majorité des cas, un cristal Nd:YAG à sa longueur d'onde fondamentale (1064 nm) bien que ce laser soit parfois utilisé selon son second harmonique (532 nm) [204]. Les lasers de type Nd:YAG sont caractérisés par une durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde (ns), tout comme les lasers KrF (248 nm) [205], Nd:YLF (1047 nm) [206] aussi utilisés en LIBS. Plus rarement (dans environ 5% des cas) des lasers femtosecondes (fs) sont utilisés, tels que les lasers Ytterbium [207] ou Ti:saphir par exemple [208]. L'usage des lasers fs est réservé aux cas où une résolution très élevée est requise sans qu'une sensibilité excellente ne soit nécessaire. Les lasers fs permettent un meilleur contrôle de l'ablation mais au prix d'une perte d'intensité de l'émission plasma. Quelle que soit la nature de sa source, le faisceau laser est généré en continu. Son trajet est guidé par des miroirs et des lentilles. La fluence du faisceau (qui correspond au nombre de photons par m²) peut être réduite par un dilateur. Le faisceau traverse ensuite un diaphragme qui permet d'ajuster le diamètre de l'impact du laser, sur la surface de l'échantillon, dont dépendra la résolution de l'analyse [209].

Il existe deux grandes familles de configurations possibles en LIBS, dépendamment de la focalisation du laser. La configuration est dite « macroscopique » lorsque la focalisation sur la surface est réalisée au moyen d'une lentille. On parle de configuration « microscopique » ou de « micro-LIBS » lorsque la focalisation est assurée par un objectif de microscope. Dans le cas d'une analyse macroscopique le faisceau laser arrive à la surface de l'échantillon avec une énergie élevée comprise généralement entre 60 mJ [210] et 150 mJ [211]. Dans ce cas la distance focale de la lentille est le paramètre qui détermine la quantité de matière ablatée [198]. Dans le cadre de la micro-LIBS, le faisceau arrive à la surface de l'échantillon avec une énergie moindre, qui peut descendre jusqu'à 0,04 mJ [212]. Cette configuration permet d'obtenir une résolution spatiale bien supérieure à la configuration macroscopique.

Le système de collection transporte la lumière de l'émission plasma jusqu'au système de détection. La collection peut être assurée par fibres optiques, lentilles ou miroirs. L'utilisation de miroirs permet de limiter les aberrations chromatiques ainsi que les pertes par absorption qui peuvent se produire dans les lentilles et les fibres optiques [213]. Lorsque la collection est assurée par une (ou plusieurs) fibre(s) optique(s), il convient de positionner celle(s)-ci suivant un certain angle (entre 30° et 45°) par rapport à la surface de l'échantillon (voir Figure 30). L'alignement du système de collection par rapport au plasma est un paramètre essentiel à la reproductibilité de l'analyse.

Le système de détection spectrale se compose d'un ou plusieurs spectromètre(s), chacun couplé à une caméra équipée d'un capteur. Le fonctionnement du capteur est déterminé par trois paramètres. Le gain, qui permet de moduler l'intensité du signal détecté, ainsi que le délai et la porte de mesure dont les valeurs vont être déterminantes pour le type d'espèces qui seront détectées (comme illustré par la Figure 33).

La caméra peut être de type CCD (Charged-Coupled Device) ou ICCD (Intensified CCD). Les caméras ICCD permettent de réaliser une acquisition fenêtrée [214]. Dans des cas plus rares, la caméra utilisée est de type EMCCD (Electron Multiplying CCD) [204] qui permet d'obtenir un spectre plus riche, affichant simultanément les raies atomiques, ioniques et moléculaires, mais avec un continuum plus important (car la fenêtre temporelle d'acquisition est plus large avec ce type de caméra, le plasma évolue davantage dans le temps d'acquisition et les spectres obtenus sont la somme des contributions à la fois de l'émission du continuum et des émissions atomiques, ioniques et moléculaires).

Le type de spectromètre peut aussi varier. Les spectromètres Echelle [204,207,215] permettent la détection sur une large gamme spectrale (de l'UV à l'IR) mais au prix d'une réduction de la fréquence d'acquisition et de la sensibilité. Les spectromètres Paschen-Runge [206,216] sont les plus sensibles et les plus rapides à l'acquisition spectrale (jusqu'au kHz) et permettent l'analyse sur de larges fenêtres spectrales. Bien souvent, en analyse spectrale, la largeur de la fenêtre de détection est au prix d'une réduction de la résolution spectrale (on sépare moins bien les longueurs d'onde). Les spectromètres Czerny-Turner [217–219] sont les plus versatiles : ils permettent de choisir entre différentes configurations résolution/fenêtre spectrales grâce à leurs différents réseaux de diffraction et possèdent une assez bonne sensibilité. L'intensité émise par le plasma arrive au spectromètre par le collimateur (fente d'entrée de largeur réglable). La largeur du collimateur permet d'ajuster la résolution en longueur d'onde (inversement proportionnelle à la largeur de la fente) ainsi que la quantité de photons reçus par le détecteur.

I.4.EL'imagerie LIBS

I.4.E.a Introduction à l'imagerie LIBS

La LIBS était initialement dédiée à l'analyse chimique locale (détection de la composition chimique en un point). La technique a été détournée à l'analyse spatialement résolue pour la première fois à la fin des années 90 [220–223]. L'objectif est alors de générer des cartographies donnant la répartition chimique des espèces sur une surface. Dans les années 2000 l'imagerie LIBS a fait l'objet de fulgurants progrès techniques et son utilisation a été déployée à de nombreux domaines d'application [224][181]. Aujourd'hui, en configuration micro-LIBS, l'imagerie LIBS atteint des résolutions spatiales de l'ordre du μm [225]. La sensibilité de détection chimique de la technique est de l'ordre de la ppm, dépendamment de l'espèce considérée. Tous les éléments du tableau périodique sont analysables. Ainsi la LIBS se distingue par sa capacité à analyser simultanément une multitude d'espèces chimique avec un minimum d'équipement et en un minimum de temps. Les fréquences d'acquisition atteignent aujourd'hui le kHz [226]. L'analyse est peu destructive car l'ablation réalisée est de l'ordre d'une fraction de μg par tir laser. L'imagerie LIBS à 3 dimensions est possible et se développe depuis le début des années 2000 [227]. L'imagerie LIBS a fait ses preuves en ce qui concerne l'analyse de larges échantillons de dimensions de l'ordre du mm^2 au cm^2 .

Sur un échantillon de l'ordre du cm^2 il est possible d'obtenir des images chimiques constituées de plusieurs millions de pixels obtenues en seulement une dizaine d'heures [228].

I.4.E.b Du spectre d'émission à l'imagerie élémentaire

Le principe d'acquisition de l'imagerie LIBS se base sur la génération d'une série de plasma à différentes positions successives de la surface de l'échantillon selon une séquence donnée (déterminée par l'expérimentateur) (Figure 35).

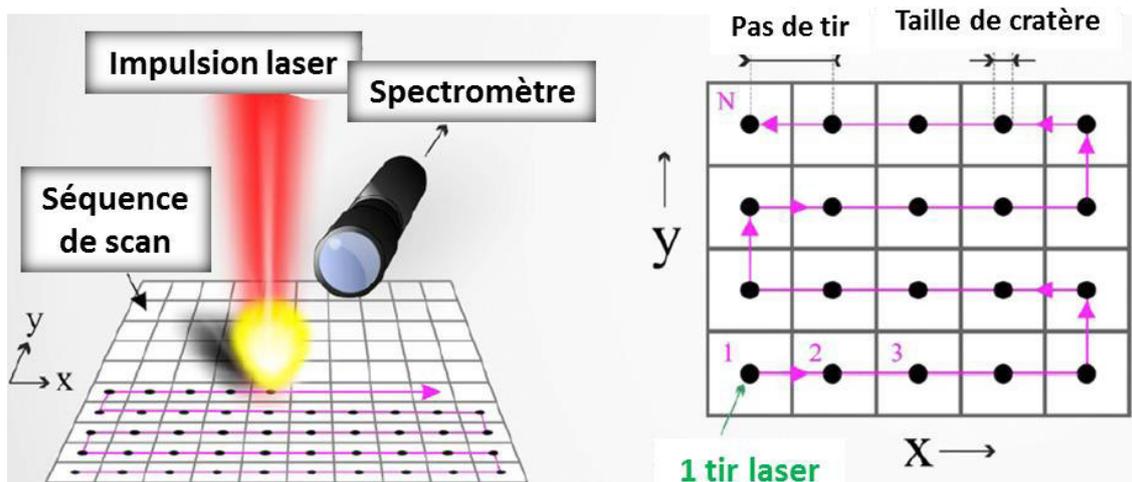


Figure 35 : Principe d'acquisition pour l'imagerie LIBS

Dans la configuration la plus courante, l'échantillon est déplacé sous le faisceau, à une vitesse synchronisée avec l'impulsion laser. Toutefois la littérature rapporte quelques travaux d'imagerie LIBS obtenue en déplaçant le laser tout en laissant l'échantillon fixe [229]. La résolution de la mesure (également définie comme résolution spatiale ou latérale) correspond à la distance entre chaque tir laser (également appelée « le pas de la mesure »). Chaque tir laser correspond à un pixel de l'image finale, et donne un spectre d'émission représentatif de la composition de la matière en ce point. Comme l'ont illustré les précédents paragraphes, les spectres LIBS portent une multitude d'informations. C'est pourquoi l'étape de traitement des spectres, incluant l'identification des raies et l'extraction du signal, est déterminante pour la qualité de l'image résultante [230]. Il convient de distinguer deux cas.

Le premier cas est celui de l'analyse d'échantillons homogènes. Dans ce cas il est possible de travailler à partir du spectre moyen obtenu sur la séquence entière. Il faudra d'abord identifier sur ce spectre les différentes raies d'intérêt avant d'en extraire le signal en chacun des points de la séquence. Les méthodes d'extraction du signal sont diverses et variées [231]. Après sélection d'une raie d'intérêt, il est possible d'utiliser l'intensité ou l'aire de la raie, en choisissant une méthode de soustraction du fond. Dans le cas d'un échantillon hétérogène (contenant par exemple plusieurs phases), l'exploitation de l'analyse ne peut plus être faite sur le spectre moyen. Une manière de procéder est de considérer les différentes phases comme des échantillons indépendants [178].

Dans ce cas il faut définir des masques binaires des différentes zones, en utilisant par exemple le signal d'un élément présent uniquement dans la phase considérée, et des méthodes de seuillage appropriées. Le spectre moyen de chaque zone identifiée peut ainsi être extrait et l'extraction du signal réalisée pour chaque phase de la même manière que dans le cas d'un échantillon homogène.

I.4.E.c Performances de l'imagerie LIBS

Afin de pouvoir exploiter tout le potentiel de la technique LIBS, il est essentiel d'optimiser les caractéristiques du plasma induit par laser, et par extension celles du processus d'ablation laser. En LIBS, il n'existe aucune méthode d'acquisition standardisée [232] et l'optimisation de l'analyse va dépendre de l'application ciblée (type d'échantillon, nature des besoins). L'optimisation consiste à trouver un équilibre entre la sensibilité et la résolution de la mesure. La résolution spatiale correspond à la distance entre chaque tir et dépend intrinsèquement de la taille des cratères d'ablation. Comme on souhaite favoriser la répétabilité, il est indispensable de faire en sorte qu'il n'y ait pas de recouvrement entre les tirs successifs, et que les plasmas soient produits sur une surface "propre". Dans ce sens, la résolution ultimement accessible sera définie comme la taille des cratères. La sensibilité dépend quant à elle de l'ablation, de la quantité de matière ablatée et de la capacité d'excitation de l'impulsion laser. Ces paramètres ne sont donc pas indépendants, l'amélioration de la résolution est toujours faite au prix de la sensibilité, et inversement, comme cela est illustré en Figure 36 [233].

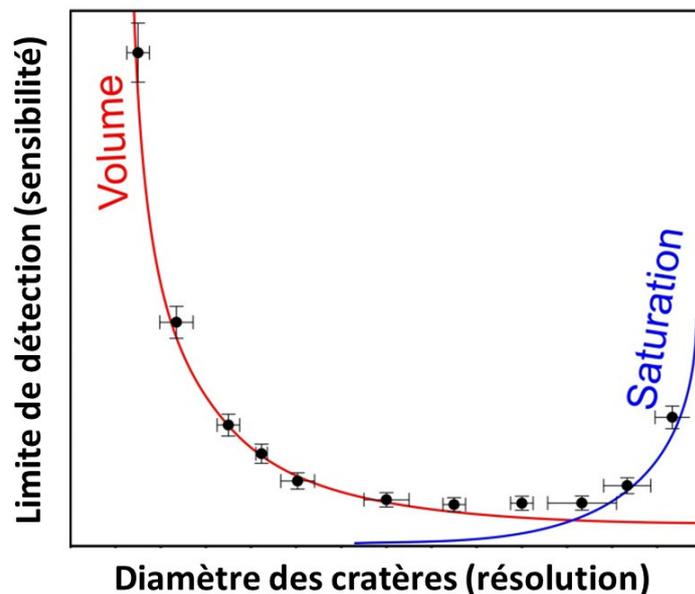


Figure 36 : Dépendance entre résolution et sensibilité de l'analyse LIBS (adapté de [233])

Une multitude de paramètres expérimentaux gouvernent les critères de performances [236]. Ils sont à la fois liés au laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, énergie) [234], au spectromètre (largeur spectrale, résolution spectrale), au détecteur (gain, délai, porte de mesure) ainsi qu'à divers paramètres d'acquisition (focalisation du laser, accumulation de tirs ou non, environnement de mesure) [235].

Outre la sensibilité et la résolution, la stabilité du signal (l'homogénéité tir à tir de l'ablation, dans le cas de la LIBS) ainsi que la vitesse, sont d'autres critères de performance de l'imagerie LIBS. Cette partie expose l'influence de quelques paramètres expérimentaux majeurs sur les performances de l'imagerie LIBS.

La focalisation du laser correspond à la distance entre la surface de l'échantillon et le système de focalisation (lentille, objectif). Afin d'optimiser le diamètre des cratères d'ablation, par rapport à la quantité de matière ablatée, il est régulièrement préconisé de focaliser le faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Cependant cela n'est pas une généralité et va dépendre du matériau analysé. La focalisation du laser va également jouer un rôle sur la stabilité tir à tir. Afin de réduire la fluctuation tir à tir du signal on peut focaliser le faisceau légèrement en-dessous de la surface de l'échantillon.

L'énergie du laser est directement liée à la quantité de matière ablatée, qui augmente avec l'énergie. Ainsi, elle doit être suffisamment élevée pour obtenir une sensibilité suffisante. Toutefois, une énergie de laser trop élevée risque d'induire des recouvrements tirs à tirs, source d'incertitudes du signal, et de détérioration de la résolution par endommagement de la surface de l'échantillon [237]. Une énergie trop importante mène également à une détérioration de la sensibilité, par effet de saturation du signal (évoqué précédemment), comme illustré par la Figure 36. Il est important de mentionner que l'ablation laser s'accompagne du phénomène de diffusion thermique dans le matériau et de la création d'une onde de choc [233]. Ces processus sont souvent à l'origine de dégâts plus importants sur le matériau que le faisceau lui-même.

Le nombre de tirs laser par position influence également la quantité de matière ablatée, la taille du cratère d'ablation et le dégât causé au matériau. Si on fait le choix d'utiliser plusieurs tirs laser à la même position, il conviendra de modérer l'énergie du laser, afin de réduire les dommages causés à la surface. Plus le nombre de tirs à la même position augmente, plus la résolution de l'image LIBS est impactée, mais ceci permet toutefois d'augmenter la sensibilité.

La durée d'impulsion du laser possède une influence sur l'émissivité du plasma (son intensité d'émission). Une impulsion ultra-courte (femtoseconde ou picoseconde) résultera en un phénomène de diffusion thermique négligeable ou nul associé à un faible effet de chauffage du plasma. Le plasma résultant ne sera donc pas très émissif [238]. En revanche, une impulsion de l'ordre de la nanoseconde, résultera en une absorption d'énergie plus importante dans le plasma. Celui-ci sera alors plus émissif (sensibilité améliorée) mais la taille des cratères sera plus grossière (impact sur la résolution).

L'environnement de la mesure influence également les caractéristiques du plasma. L'émissivité du plasma LIBS est meilleure lorsque la pression environnante est réduite de quelques hPa. On peut aussi utiliser un flux laminaire de gaz neutre, tel que l'argon [239], l'hélium [240] ou bien un mélange des deux [241]. Soufflé à la surface de l'échantillon, le gaz neutre offre un confinement au plasma vis-à-vis de l'atmosphère ambiante. Les recombinaisons dans le plasma avec les éléments présents dans l'atmosphère (tels que C, N et O) sont ainsi limitées [209,242,243]. Le plasma est alors plus lumineux et sa durée de vie est augmentée.

La préparation de l'échantillon est une étape déterminante. En effet, de la préparation de la surface va dépendre l'ablation laser. C'est pourquoi la préparation de la surface à analyser doit être minutieuse. Elle doit être plane, afin de limiter le risque de fluctuations tir à tir. La surface doit être sans impureté. A défaut on risque d'observer des mesures aberrantes sur l'image LIBS. Toute modification de la matrice de l'échantillon va modifier l'absorption du laser par le matériau (et donc la quantité de matière ablatée). C'est pourquoi dans le cas d'échantillons hétérogènes il est possible d'observer des variations de signal malgré une teneur constante de l'espèce analysée. Ce phénomène porte un nom : il s'agit d'effets de matrice.

Ce qu'il faut retenir c'est que le déroulement de l'analyse LIBS dépend d'une multitude de paramètres, dont les effets sur le signal sont dépendants, les uns des autres. De fait, tout le travail d'optimisation consiste à trouver le meilleur équilibre entre résolution spatiale, sensibilité, stabilité du signal et vitesse de l'analyse, pour une application donnée. Le paramétrage de l'acquisition en LIBS demande donc de la méthode ainsi que différentes itérations avant de déterminer les meilleures conditions.

Concernant l'évaluation de l'analyse, l'étude de l'ablation peut permettre un diagnostic pertinent. La fluctuation tir à tir, par exemple, peut être étudiée par l'observation des cratères d'ablation en microscopie électronique. Les analyses microscopiques de l'ablation peuvent aider à choisir la bonne configuration expérimentale pour éviter le recouvrement tir à tir, tout en optimisant la résolution spatiale.

I.4.FL'analyse LIBS quantitative

La technique LIBS a déjà prouvé son potentiel en matière de quantification chimique dans de nombreux travaux de la littérature, autant sur les échantillons biologiques, les minéraux, que sur les métaux, le verre ou les échantillons industriels de tout type [244]. L'analyse LIBS quantitative peut généralement être abordée selon deux approches fondamentalement différentes. La première est une approche commune à de nombreuses techniques analytiques, qui se fonde sur l'utilisation de modèles d'étalonnage, dont l'existence est basée sur l'analyse de séries d'échantillons de composition connue. La seconde consiste en la modélisation des propriétés du plasma dont découle numériquement la concentration recherchée, sans besoin d'étalonnage préalable. Cette approche est connue dans la littérature sous le nom d'analyse LIBS auto-calibrée (CF-LIBS) [245,246].

I.4.F.a Etalonnage de l'analyse LIBS quantitative

La méthode d'étalonnage usuelle consiste à analyser des échantillons homogènes (appelés standards) dans lesquels l'élément à doser est de concentration connue [247]. Le signal LIBS est alors mesuré en fonction de la teneur connue pour servir au tracé d'une courbe d'étalonnage. En réalisant l'analyse d'un échantillon dont les teneurs sont inconnues, de matrice identique à celle des standards, dans les mêmes conditions d'analyse, on peut alors quantifier l'élément d'intérêt.

Une autre stratégie peut être employée, dans le cas où il n'existe pas d'échantillon homogène de concentration connue. Cette stratégie consiste à considérer le volume entier d'un échantillon de référence donné comme représentatif de la surface. Les informations chimiques globales peuvent alors être quantifiées sur cette référence par d'autres techniques analytiques (comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent) dont on se sert pour étalonner la mesure LIBS. Dans ce cas la courbe d'étalonnage est obtenue en traçant le signal LIBS moyen mesuré sur la surface en fonction de la concentration globale [248]. Le protocole d'extraction du signal LIBS servant à la construction de la courbe d'étalonnage peut être bien différent d'une analyse à l'autre. Lors de l'extraction du signal on peut choisir ou non de normaliser le signal.

La normalisation du signal est un moyen de limiter l'impact des fluctuations tir à tir du signal sur l'analyse quantitative [249]. Elle consiste à corriger le spectre en faisant appel à des méthodes de normalisation. Dans le cas d'une méthode de normalisation univariée le signal est normalisé par un unique paramètre, par exemple la masse ablatée. Il est également possible d'utiliser une autre raie du spectre comme un étalon interne. Si la composition de cet étalon ne varie pas dans la matrice entre les expériences, alors les fluctuations d'intensité sont uniquement corrélées aux fluctuations de température du plasma induites par la variation non contrôlée des conditions expérimentales. Le ratio raie analytique/raie de normalisation est alors moins dépendant des variations de température dans le plasma, ce qui améliore la performance de la mesure quantitative.

Dans le cas où les non-linéarités et les effets de matrice sont très forts, il est possible de faire appel à des méthodes multivariées qui impliquent une approche chimiométrique (outils statistiques appliqués aux données). Parmi ces méthodes on peut distinguer deux types de stratégies. D'une part l'analyse en composante principale qui consiste à identifier le ou les paramètres responsables de la plus forte fluctuation du signal. Une régression partielle des moindres carrés peut alors être construite à partir des corrélations identifiées. D'autre part on peut employer des réseaux de neurones artificiels, appliqués aux spectres et capables d'extraire les informations relatives à la matrice analysée à partir d'algorithmes spécifiques. Toutefois, cette stratégie est surtout maîtrisée dans le cas d'analyse qualitative.

Un modèle de régression pertinent doit être choisi pour obtenir une courbe d'étalonnage dans une gamme de concentration donnée [250]. Il peut s'agir d'une régression linéaire, dans une majorité de cas, décrite par une équation de type $y = ax + b$ (Figure 37). Toutefois l'étalonnage peut donner lieu dans certains cas à des modèles plus complexes tels que des modèles de régression quadratique décrits par une équation de type $y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$. Dans ce cas la courbe d'étalonnage montre des courbures. La présence de ces courbures peut s'expliquer par des phénomènes d'auto-absorption. Le modèle le plus pertinent est celui qui minimise l'écart entre les données expérimentales et les données prédites par le modèle, en utilisant la méthode des moindres carrés (minimisation de la somme des carrés des différences entre les points expérimentaux et les points du modèle). Le coefficient de détermination R^2 représente un premier critère d'évaluation de la qualité du modèle utilisé.

Considérant une courbe d'étalonnage tracée pour des échantillons solides, en LIBS, une valeur de R^2 égale à 0.99 représente une valeur acceptable tandis que des valeurs inférieures à 0.98 nécessitent une attention particulière [250].

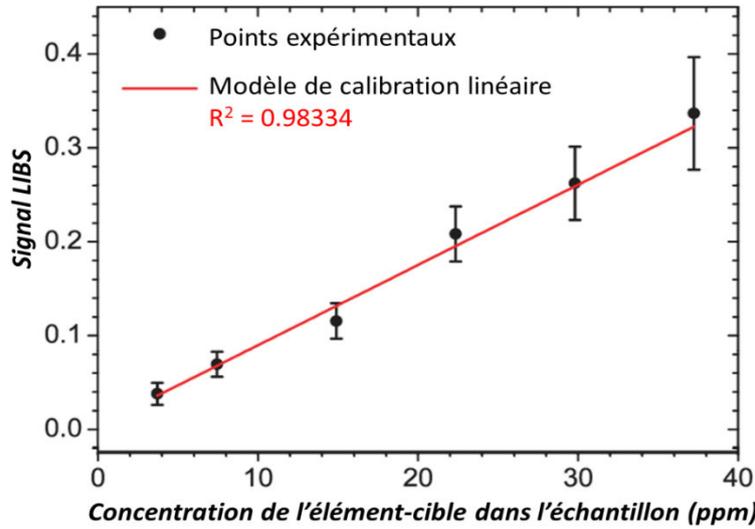


Figure 37 : Exemple de modèle d'étalonnage linéaire (adapté de [251])

Il est possible d'accompagner la représentation d'une courbe d'étalonnage par son intervalle de confiance, décrit graphiquement par deux hyperboles symétriques, de part et d'autre de la régression. Il s'agit d'une méthode d'évaluation de l'incertitude qui constitue un second critère de qualité d'un modèle d'étalonnage donné, en plus de la considération de R^2 . Le tracé des hyperboles de confiance, ici dans le cas d'un modèle linéaire, est réalisé selon la méthode suivante. En considérant l'équation $y = ax + b$, la concentration x_{exp} pour un élément donné dans un échantillon inconnu renvoyant un signal y_{exp} est donnée par :

$$x_{exp} = \frac{y_{exp} - b}{a} \quad \text{Équation 11}$$

La mesure de la valeur y_i du signal, associée à l'incertitude sur a et b , permet d'en déduire une incertitude sur la concentration x_i .

$$y_i = ax_i + b \mp t \cdot s_i$$

Où t est le quantile de Student et la valeur de s_i est donnée par la relation suivante :

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum (y_{exp} - y_p)^2}{n - 2} \left(\frac{1}{n} + \frac{(x_i - x_m)^2}{\sum (x_{exp} - x_m)^2} \right)}$$

Avec y_p la valeur du signal prédit par le modèle pour la concentration x_p ; y_m et x_m respectivement les valeurs moyennes des valeurs expérimentales du signal y correspondant aux valeurs de concentration x ; et n le nombre de points expérimentaux. Toute valeur mesurée du signal y_u correspondant ainsi à deux autres valeurs y_1 et y_2 sur les branches de chaque hyperbole, toute valeur de concentration x_u pourra être accompagnée de son incertitude, donnée par les deux valeurs x_1 et x_2 lues sur les hyperboles de confiance (Figure 38).

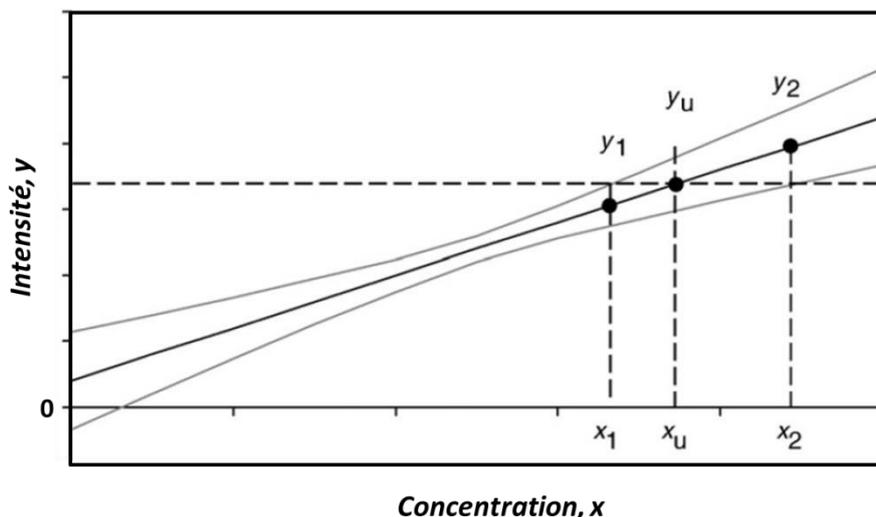


Figure 38 : Hyperboles de confiance (adapté de [250])

Afin d'évaluer la sensibilité d'une analyse LIBS quantitative donnée, il est possible d'utiliser la définition de la limite de détection (LDD) [252]. Celle-ci peut s'exprimer par l'Équation 12 où σ correspond au bruit de la mesure et m est la sensibilité. Dans le cas de droites d'étalonnage la sensibilité correspond à la valeur de la pente. La LDD se définit comme la concentration minimale qu'il est possible de détecter dans un échantillon donné.

$$\text{LDD} = \frac{3 \times \sigma}{m} \quad \text{Équation 12}$$

En conclusion, il existe un choix de protocole de quantification varié, allant de la méthode d'extraction du signal à la méthode d'étalonnage et au choix du modèle approprié. Ces étapes de traitement des données jouent un rôle déterminant sur les performances de l'analyse LIBS quantitative. Cet impact a été démontré dans une étude inter-laboratoires, dans laquelle chaque participant part d'un seul et même spectre, puis choisit de traiter les données à sa convenance, afin d'en extraire l'information quantitative, puis les résultats sont comparés [231].

I.4.F.b Analyse LIBS auto-calibrée (CF-LIBS)

La CF-LIBS a vu le jour à la fin des années 90 [253]. Elle permet de palier à différentes difficultés rencontrées avec les méthodes d'étalonnage conventionnelles. Notamment, la difficulté d'obtenir des échantillons de référence homogènes en concentration pour certains types de matrices complexes et d'autre part l'existence des effets de matrice. Les fluctuations du signal (et par extension, des propriétés du plasma) étant, comme nous l'avons vu précédemment, déterminantes du déroulement de l'analyse, sont naturellement prises en compte par la CF-LIBS. Aux fortes concentrations (typiquement plusieurs centaines de ppm) les courbes d'étalonnage peuvent présenter des effets de saturation [197] associés à des phénomènes d'auto-absorption. La CF-LIBS facilite l'interprétation des spectres, elle permet de distinguer le continuum, les raies atomiques, ioniques, et moléculaires.

Les stratégies d'analyse auto-calibrée demande toutefois une certaine expertise et requiert certaines conditions expérimentales spécifiques et rigoureuses. La validité de la démarche dépend d'abord de la composition du plasma, qui doit être une source d'émission homogène. L'ablation doit être stœchiométrique de façon à ce que toutes espèces chimiques composant le matériau analysé soient vaporisées simultanément (ce qui est généralement vérifiée pour des puissances laser surfaciques supérieures au GW.cm^{-2} [254]). Le plasma doit obéir à un ETL dans la fenêtre spatiale et temporelle de l'analyse. Au-delà des conditions expérimentales imposées, la précision des méthodes de CF-LIBS est limitée par les données spectroscopiques. Les probabilités de transition et les paramètres d'élargissement Stark sont inconnus ou connus avec imprécision pour de nombreuses raies spectrales. Lorsqu'elles sont maîtrisées, ces méthodes permettent d'obtenir, après la mesure de la température du plasma, la concentration d'un élément donné à partir de seulement une raie d'émission.

I.4.G Conclusion relative au potentiel de l'analyse LIBS pour la catalyse

L'importance de l'analyse de la chimie des catalyseurs hétérogènes pour améliorer la compréhension des procédés a été illustrée dans les chapitres 1 et 2. Les lacunes des techniques de caractérisation classiquement utilisées à cet effet ont été identifiées au chapitre 3. Au regard de ce qui vient d'être exposé dans ce chapitre, la technique d'analyse LIBS démontre une capacité à répondre aux différents besoins identifiés. Ses aptitudes multi-élémentaire, d'analyse locale et quantitative la rendent parfaitement adaptée à l'analyse de la répartition spatiale des éléments (précurseurs de sites actifs, additifs, éléments adsorbés) à la surface des grains de catalyseurs. La question de la répartition spatiale quantitative du carbone élémentaire à l'échelle du grain peut notamment être abordée pour la première fois en catalyse de raffinage. Notamment, la LIBS, de par sa sensibilité atteignant la ppm et sa résolution spatiale de l'ordre du micromètre, possède le potentiel pour fournir de nouveaux jeux de données expérimentaux inédits pour alimenter les modèles de procédés.

CHAPITRE I.5 - Bilan de la bibliographie et axes de travail identifiés

I.5. ARésumé du travail de recherches bibliographiques

Le contexte actuel des procédés de raffinage révèle une demande croissante en produits pétroliers légers, malgré une proportion grandissante des gisements d'hydrocarbures lourds. Il devient nécessaire d'optimiser la purification des charges pétrolières en améliorant la compréhension des procédés d'hydrotraitement. L'empoisonnement des catalyseurs hétérogènes, dû aux dépôts de carbone et de sulfures de métaux, est une problématique majeure qui limite considérablement le bon déroulement de ces procédés. Nous avons vu que le procédé de reformage catalytique des naphthas souffrait également de l'empoisonnement des catalyseurs par les dépôts de coke (carbone) qui menacent les sites actifs et la fonction acide du catalyseur (assurée généralement par le Cl). Il est primordial de progresser dans l'étude de ces dépôts de polluants qui viennent dégrader les performances catalytiques en limitant l'accès de la charge aux sites actifs du catalyseur. La répartition des sites actifs joue également un rôle essentiel, et se décide au moment des procédés de fabrication, et notamment lors des étapes d'imprégnation et de maturation, qui doivent être maîtrisées.

Nous avons vu que la majorité des limitations diffusionnelles internes observées au cours des procédés d'HDT pouvaient être attribuées aux charges lourdes, et en l'occurrence aux asphaltènes, fraction la plus polaire et la plus aromatique des résidus. Cela est dû à leur taille importante et à leur forte concentration en éléments métalliques et en hydrocarbures lourds. Nous avons observé que la chimie des asphaltènes était relativement peu décrite dans la littérature. Par ailleurs, très peu de travaux se focalisent sur les aspects fondamentaux liés à la diffusion des asphaltènes dans les catalyseurs. La diffusion des asphaltènes en milieu confiné n'est que partiellement comprise, bien que plusieurs travaux aient pu estimer le coefficient de diffusion effectif global du mélange d'asphaltènes entre 10^{-14} et 10^{-10} m²/s. L'ensemble des études convergent vers une cinétique de diffusion lente des asphaltènes dans les catalyseurs, traduisant d'une part une forte affinité entre les molécules d'asphaltènes et les supports catalytiques (adsorption), et d'autre part l'encombrement du réseau poreux par ces grosses molécules d'asphaltènes. Outre leur apparente complexité nous avons vu que ces processus de transport étaient dépendants de divers paramètres liés aussi bien au procédé (température, milieu réactionnel, type de catalyseur et de porosité) qu'à la nature des asphaltènes eux-mêmes.

L'analyse bibliographique a révélé que la modélisation des procédés était un formidable outil permettant de progresser à la fois dans l'identification et la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours des procédés. La problématique majeure d'une modélisation réaliste est la nécessité de s'appuyer sur des données expérimentales robustes et les plus complètes possible. Dans le cadre des modèles de diffusion-adsorption des asphaltènes, la complexité de la chimie des molécules et de leurs mécanismes de transport peut réellement compliquer l'élaboration de modèles.

Face aux lacunes de description analytique la majorité des modèles ne considèrent qu'un ensemble de molécules ou deux pour décrire les mélanges d'asphaltènes, et souvent seuls des modèles de diffusion simples de type Fick sont employés pour décrire le transport. Il existe donc une réelle lacune de modèles apportant une description des asphaltènes à la fois multi-moléculaire et multi-taille, combinée à des lois de diffusion restreinte et à une cinétique d'adsorption dynamique associée à l'occlusion poreuse du support catalytique. L'ajustement de ce type de modèle nécessite, encore une fois, de s'appuyer sur des données expérimentales précises, par exemple des profils de concentration élémentaires des dépôts de métaux (Ni, V) et du C, le long de la section des catalyseurs.

Les données expérimentales recherchées sont donc multi-élémentaires, quantitatives et spatialement résolues. Le travail de recherche bibliographique a permis d'identifier quelques techniques de caractérisation capables d'apporter ce type de résultats à l'échelle du grain de catalyseur. La plupart sont incompatibles avec l'analyse du carbone mais adaptée à l'analyse des éléments métalliques. Il s'agit des techniques MRI, Raman et TEDDI. Nous avons aussi identifié quelques rares techniques compatibles avec l'analyse du carbone élémentaire à l'échelle du grain. Il s'agit de la microsonde, de la STEM et de la LIBS. Certaines de ces techniques possèdent une sensibilité limitée (MRI, Raman, microsonde, STEM), d'autres possèdent des temps d'acquisitions relativement longs (TEDDI, MRI, Raman, microsonde), ou encore nécessitent des préparations d'échantillons drastiques qui risquent d'endommager et de dénaturer les surfaces (microsonde, STEM). La LIBS apparaît comme le meilleur choix pour analyser la répartition spatiale des éléments Ni, V et C dans les grains de catalyseurs d'HDT, du coke et du Cl dans les catalyseurs de reformage et des métaux et additifs lors du procédé d'imprégnation à sec.

Comme l'a mis en lumière le chapitre I.4 de l'étude bibliographique, la technique d'analyse LIBS se veut un outil d'imagerie multi-élémentaire rapide et performant proposant des sensibilités de l'ordre de la ppm et une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de μm . Toutefois il n'existe aucune méthode d'acquisition standardisée en LIBS. En outre, la qualité de l'analyse (stabilité du signal, sensibilité, résolution spatiale) dépend d'une multitude de paramètres expérimentaux dont les effets ne sont pas indépendants. Parmi ces paramètres, nous avons identifié ceux liés au laser (longueur d'onde, durée d'impulsion, énergie), au spectromètre (gamme spectrale, choix du réseau de diffraction), à la caméra (gain, délai, porte de mesure), à l'échantillon (nature, qualité de la surface) et enfin à l'acquisition elle-même (focalisation du faisceau laser à la surface de l'échantillon, nombre de tirs laser par position, environnement de mesure). Face à cette multitude de configurations possibles il est nécessaire de porter une attention particulière au paramétrage de l'acquisition. En outre, le protocole expérimental en LIBS ne se limite pas seulement à l'acquisition, mais considère aussi la méthode de préparation de l'échantillon ainsi que les stratégies de traitement des données, également déterminantes pour la qualité des résultats finaux. L'analyse bibliographique a permis de distinguer différentes méthodes d'extraction du signal, de soustraction du fond, de normalisation du signal (univariées et multivariées), et enfin différentes approches liées à l'analyse quantitative (de la construction de modèles d'étalonnage à l'utilisation de l'analyse auto-calibrée).

Ce sont les besoins identifiés pour l'analyse qui conditionnent les choix pour l'acquisition et le traitement des données. Un choix avisé permettra d'arriver à un compromis entre performance de la mesure et limitations des phénomènes spectraux fréquents et indésirables en LIBS (effet Stark, effet Doppler, auto-absorption, interférences, saturation).

I.5.B Structure du travail de thèse

L'analyse du contexte a donc fait apparaître trois domaines de procédés associés chacun à une problématique spécifique :

- Le procédé d'hydrotraitement de charges lourdes et la faible durée de vie des catalyseurs impliqués ;
- Le procédé de reformage de naphthas et la problématique de la formation du coke dans ces catalyseurs ;
- Le procédé d'imprégnation lors de la fabrication des catalyseurs et le besoin de maîtriser les protocoles associés.

Les diverses techniques de caractérisation existantes ont permis d'aborder ces problématiques à de multiples échelles. Il subsiste cependant quelques lacunes, à l'échelle du grain de catalyseur :

- La répartition spatiale des éléments métalliques à l'échelle du grain implique des teneurs de l'ordre de la ppm, et requiert la combinaison d'une bonne résolution spatiale combinée à une excellente sensibilité ;
- L'analyse du carbone élémentaire est un réel défi analytique, à laquelle il est difficile de répondre à l'échelle du grain, voire impossible lorsque le carbone est en faibles teneurs ;
- L'observation à temps court des cinétiques de maturation est souvent écartée, les temps d'acquisition d'une répartition élémentaire à l'échelle du grain étant généralement trop longs.

Une nouvelle technique de caractérisation, la LIBS, apparaît dans la littérature comme possédant de multiples qualités techniques, s'étant beaucoup développée dans les dernières années. Notamment il est attribué à la LIBS :

- Une capacité d'analyse multi-élémentaires de larges échantillons qui met en jeux des résolutions de l'ordre de la dizaine de micron pour des sensibilités de l'ordre de la ppm ;
- Une compatibilité pour l'analyse du carbone élémentaire même à faible teneur ;
- Une rapidité d'acquisition, pouvant atteindre le kHz, inégalée à cette échelle à performances équivalentes.

Dans cette thèse nous appliquerons donc la LIBS aux trois domaines d'étude identifiés dans le but d'apporter de nouvelles données de caractérisation inédites à l'échelle du grain de catalyseur hétérogène pour avancer dans la compréhension des procédés.

Nous espérons, *in fine*, pouvoir utiliser les données expérimentales obtenues dans le cadre de l'analyse des catalyseurs d'hydrotraitement, pour renforcer la modélisation des procédés d'HDT à l'échelle du grain. A partir de données issues de la littérature, combinées à nos propres résultats expérimentaux, nous proposerons un modèle de diffusion-adsorption intragranulaire de la charge pétrolière la plus lourde : les asphaltènes.

L'étude bibliographique, aussi bien concernant les connaissances sur les mélanges d'asphaltènes, que les modèles existants de transferts de masse, fait apparaître une absence de consensus et de multiples questions :

- Comment décrire la polydispersité des asphaltènes en termes de structures chimiques, masses molaires et tailles de ces entités ? Observe-t-on une ségrégation en taille des asphaltènes lors du transport dans un milieu poreux ?
- A quelle loi obéit la diffusion en milieu confiné des molécules d'asphaltènes ? Quel est la valeur du coefficient de diffusion effectif ?
- L'adsorption des molécules d'asphaltènes est-elle un phénomène réversible ? Multicouche ? Quelle est sa cinétique ? Comment est-elle reliée à l'occlusion poreuse du support catalytique ?
- Comment ces différents phénomènes sont-ils modifiés en fonction de l'origine des molécules d'asphaltènes ?

Autant de questions auxquelles nous pourrions nous intéresser grâce à la modélisation combinée aux nouvelles données expérimentales apportées par la LIBS.

I.5.B.a Axes de développement de l'analyse LIBS de catalyseurs

L'analyse bibliographique a révélé l'importance de réaliser un travail exploratoire dont l'issue sera la proposition d'une méthode d'analyse LIBS optimale des catalyseurs hétérogènes. La démarche employée à cet effet inclura :

- **Le développement des méthodes de préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS.**

Les catalyseurs de raffinage sont des échantillons hétérogènes et poreux qui possèdent rugosités et défauts répartis aléatoirement. Il s'agira de limiter les effets d'hétérogénéité de surface. Il conviendra de mettre en place des méthodologies de préparation adaptées à l'analyse LIBS des métaux, du chlore et du carbone dans les catalyseurs. Dans ce travail de thèse on s'intéressera tout particulièrement à développer des méthodes de préparation d'échantillons induisant une faible contamination pour permettre l'analyse LIBS du carbone en trace dans nos catalyseurs. L'évaluation des méthodologies de préparation proposées se basera sur divers critères : simplicité et rapidité de réalisation, compatibilité avec l'analyse LIBS (surface d'échantillon nécessairement plane), introduction ou non d'impuretés organiques dans la porosité, risques d'interférences spectrales ou non entre les éléments d'intérêt et les autres éléments éventuellement introduits.

- **Le paramétrage expérimental de l'acquisition LIBS pour les catalyseurs.**

Dans cette partie on cherchera à identifier et à comprendre comment les différents paramètres expérimentaux peuvent influencer l'ablation par laser des catalyseurs et les répercussions sur le signal mesuré. L'objectif sera d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit tout en limitant les fluctuations tirs à tirs du signal et les phénomènes indésirables (auto-absorption, saturation interférences) et en gardant une résolution spatiale convenable. Cette étape se conclura par un choix approprié des paramètres expérimentaux (laser, spectromètres, caméra, pas d'analyse).

- **La proposition d'une stratégie de traitement de données pour obtenir des profils de concentration.**

L'objectif de cette partie sera d'abord de proposer une méthode d'extraction du signal à partir des raies de référence sélectionnées pour chaque élément d'intérêt de façon à obtenir des images élémentaires. Ensuite il nous faudra mettre en place une stratégie pour extraire de ces images élémentaires les profils d'intensité moyens. La dernière étape sera de transformer nos jeux de données en données quantitatives, afin que celles-ci puissent alimenter la modélisation.

I.5.B.b Axes d'étude identifiés dans chacun des volets applicatifs

L'enjeu global de ces travaux de thèse est l'optimisation de la mise en œuvre de la technique LIBS et l'évaluation de son potentiel pour répondre à trois problématiques représentatives du domaine de la catalyse.

1 - Etudier le transfert de masse intragranulaire des asphaltènes dans un support catalytique de procédé d'HDT

Le premier axe d'étude de la thèse consiste à progresser dans la compréhension des phénomènes de transfert de matière intragranulaires des espèces de la charge dans le cadre des procédés d'HDT.

- On se limitera à l'étude du support catalytique (alumine mésoporeuse), afin de prendre en compte uniquement le transport de la charge, sans que des processus de réaction n'interviennent.
- On n'étudiera que la fraction la plus chargée en métaux et composés indésirables : les asphaltènes. Pour observer l'influence de l'origine de la charge sur les mécanismes de transfert de matière on s'intéressera à quatre familles d'asphaltènes : Safaniya, Athabasca, Boscan et Djeno.
- La cinétique des mécanismes de transport sera étudiée, en conditions de procédé (haute température, haute pression), sur une large gamme temporelle : de 30 minutes à 6 semaines.
- On obtiendra des profils de concentration des métaux (Ni, V) et du C, issus d'analyses LIBS, en fonction du temps de diffusion.
- Pour identifier de nouveaux paramètres et descripteurs du transport on développera un modèle de diffusion-adsorption des asphaltènes qui sera alimenté par les profils de concentration LIBS.

Cet axe d'étude constitue l'axe d'étude principal de ce travail de thèse. Il s'appuie sur la préparation et l'analyse de 130 grains de supports catalytiques d'HDT, dont découle la construction de 520 images élémentaires de sections de grains et d'autant de profils de concentration qui serviront à l'élaboration du modèle de diffusion-adsorption en fin d'étude.

2 - Etudier le procédé de reformage par l'analyse du coke et du promoteur d'acidité (chlore)

Le deuxième axe d'étude de la thèse est de s'intéresser aux performances des catalyseurs de reformage de naphthas en apportant de nouvelles données de caractérisation élémentaire.

- On analysera deux types différents de catalyseurs : des extrudés issus d'un procédé de reformage en lit fixe et des billes issues d'un procédé de reformage catalytique en continu (CCR).
- On utilisera la LIBS pour évaluer la répartition spatiale du coke en utilisant l'élément C comme traceur, sur ces deux types de catalyseurs, en fonction de leur porosité ou des conditions de procédés.
- On utilisera la LIBS pour s'intéresser à la répartition spatiale de la fonction acide en utilisant l'élément Cl comme traceur.

Cet axe d'étude s'appuie sur la préparation et l'analyse de 110 grains de catalyseurs de reformage, dont découle la construction de 330 images et profils élémentaires.

3 - Etudier la cinétique du procédé de maturation à temps courts par l'analyse du dépôt de précurseurs de phase active lors du processus d'imprégnation

Le troisième axe d'étude de la thèse est d'étudier l'étape de maturation, à temps courts et jusqu'à l'équilibre, lors de la fabrication des catalyseurs.

- On travaillera à partir de catalyseurs modèles d'HDT préparés à partir de trois solutions d'imprégnation différentes, constituées de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) (précurseur d'une phase hydrogénante) et d'acide citrique (additif), en faisant varier la concentration en Ni et le ratio additif/précurseur.
- On utilisera la LIBS pour analyser la cinétique de la maturation pour la première fois à temps courts (de l'ordre de la minute) et jusqu'à l'équilibre, par le suivi de la répartition élémentaire du Ni et du C.

Cet axe d'étude s'appuie sur la préparation et l'analyse de 30 grains de catalyseurs modèles d'HDT dont découle la construction de 180 images élémentaires. Cet axe d'étude constitue un axe d'étude exploratoire dans la thèse, destiné à mettre en avant tout l'intérêt de la LIBS dans la caractérisation de cinétique d'un système en évolution rapide et dont les résultats ont donné lieu au dépôt d'un brevet [255].

Les matériaux, les techniques et les appareillages utilisés dans le but d'explorer les différents axes d'étude et de développement identifiés sont présentés au chapitre suivant.

II - MATERIAUX ET OUTILS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE II.1 - Matériaux catalytiques d'étude

II.1.A Matériaux pour l'étude du transfert de masse intragranulaire

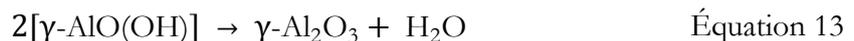
II.1.A.a Supports catalytiques de procédé d'HDT

L'étude est réalisée sur des supports catalytiques de procédé d'HDT, et plus précisément, d'HDM (procédé d'hydrodémétallation). Le choix de se restreindre à l'étude du support catalytique permet de se concentrer uniquement sur les phénomènes de transfert de masse (absence de sites réactifs). Les supports utilisés sont des extrudés cylindriques d'alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Les supports catalytiques cylindriques de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont issus de poudre de boehmite $\gamma\text{-AlO(OH)}$, extrait de la bauxite (une roche caractérisée par sa forte teneur en alumine et en oxydes de fer).



Figure 39 : Procédé de mise en forme des supports catalytiques extrudés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Le procédé de mise en forme (Figure 39) commence par l'étape de malaxage de la poudre de boehmite permettant d'obtenir un mélange homogène de pâte humide. Il s'agit d'une étape dont les conditions seront déterminantes pour les propriétés texturales et mécaniques finales des supports. La mise en forme se poursuit par l'étape d'extrusion qui permet d'obtenir la forme et les dimensions du grain du support souhaitées. L'extrusion est suivie du séchage des extrudés crus humides puis de la calcination (procédé thermique réalisé à haute température de l'ordre de 600°C). La calcination permet d'ajuster les propriétés texturales désirées pour les supports, mais surtout elle permet la transformation de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ selon la réaction suivante.



Les supports catalytiques utilisés dans cette étude ont été extrudés à travers une filière possédant un diamètre de 3 mm. Du fait de la rétractation au séchage, le diamètre moyen des supports catalytiques finaux est de 2,3 mm. Ces supports ont été calcinés à 540°C après séchage. A l'issue de cette étape ils possèdent un diamètre de pore moyen de 9 nm, qui est ensuite ajusté, par un procédé de traitement à la vapeur d'eau, appelé « steaming », qui permet l'ouverture des pores. Le steaming est réalisé à 700°C . Sur nos supports il permet d'obtenir un diamètre moyen de pore de 14 nm.

Les propriétés texturales des supports ont été caractérisées par des techniques de porosimétrie au mercure et d'adsorption d'azote selon des méthodes normées de l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Les méthodes utilisées sont les ASTM D3663-03 (adsorption azote) et D4284-03 (porosimétrie mercure). Le facteur de tortuosité a été déterminé par NMR du proton à gradient de champ pulsé, en utilisant le toluène comme solvant.

Les supports catalytiques de notre étude sont monomodaux (ils sont caractérisés par une seule et unique distribution poreuse) et mésoporeux, dont le diamètre moyen expérimental des pores est 13,7 nm. Les propriétés texturales déterminées par porosimétrie au mercure et adsorption d'azote sont données dans le Tableau 7.

Surface spécifique, S_{BET} (m^2/g)	200 ± 20
Volume poreux, V_{BJH} (cm^3/g)	$0,80 \pm 0,04$
Diamètre moyen des pores, d_m (nm) (mesuré par porosimétrie mercure)	$13,7 \pm 0,7$
Densité structurale, ρ_s (g/cm^3)	$3,01 \pm 0,35$
Taux de porosité, ε (%)	69 ± 3
Tortuosité, τ	$2,01 \pm 0,04$

Tableau 7 : Propriétés des supports catalytiques d'HDT pour l'étude du transport intragranulaire

II.1.A.b Solutions d'asphaltènes

Nous choisissons de travailler uniquement sur les asphaltènes, plutôt que d'étudier le résidu sous vide (RSV) total (contenant asphaltènes et maltènes) dont le système serait beaucoup trop complexe. Les asphaltènes sont extraits du RSV par un procédé de macrodésasphaltage. Il s'agit d'une méthode de séparation par précipitation au n-heptane. Le RSV est introduit dans un ballon de 2 L puis du n-heptane est rajouté et le mélange est mis à reflux sous agitation pendant 1 h puis mis au repos à l'obscurité. Le mélange est ensuite filtré pour séparer maltènes (filtrat) et asphaltènes (rétentat) et l'heptane est évaporé du rétentat à l'évaporateur rotatif. A l'issue du macrodésasphaltage, les asphaltènes se présentent sous la forme d'une poudre. Nous solubilisons la poudre d'asphaltènes dans du toluène comme solvant modèle. Le toluène est communément considéré comme l'un des solvants qui disperse le mieux les molécules d'asphaltènes, au même titre que le xylène et le benzène [256]. Les solutions préparées contiennent 2 % en masse (2 %m) d'asphaltènes. Cette concentration a été déterminée comme étant la concentration maximale permettant d'éviter la floculation des asphaltènes à température ambiante.

Quatre familles d'asphaltènes ont été extraites, issues respectivement de RSV de type Safaniya (en provenance d'Arabie), Athabasca (en provenance du Canada), Boscan (en provenance d'Amérique centrale, qui possède la particularité d'être très riche en métaux) et Djeno (en provenance d'Afrique de l'Est, possédant un ratio Ni/V inversé par rapport aux autres asphaltènes).

Dans notre étude, les asphaltènes Safaniya seront la charge de référence. Nous l'utiliserons pour les tests de mise au point expérimentaux de l'analyse LIBS. Ensuite nous étudierons les cinétiques de diffusion des quatre familles d'asphaltènes. Les compositions élémentaires, pour chacun des asphaltènes en solution utilisés, sont données dans le Tableau 8. Les teneurs en C, H, N, O, S ont été estimées par combustion thermique et les teneurs en métaux (Ni, V) ont été estimées par ICP-OES. Le principe de ces méthodes a été décrit au chapitre I.3.

Brut d'origine	Safaniya	Athabasca	Boscan	Djeno
Carbone (%)	83,2	80,2	81,1	87,6
±	0,4	0,4	0,4	0,4
Hydrogène (%)	7,30	7,81	7,76	8,37
±	0,2	0,2	0,2	0,2
Azote (%)	0,99	1,20	1,81	1,53
±	0,1	0,2	0,2	0,2
Oxygène (%)	0,93	1,38	1,26	0,85
±	0,1	0,2	0,2	0,1
Soufre (%)	7,14	8,21	6,77	0,92
±	0,2	0,2	0,2	0,1
Nickel (µg/g)	225	403,5	471,5	490
±	12	21	25	27
Vanadium (µg/g)	708,5	1090	4970	54,4
±	67	100	470	5,3

Tableau 8 : Caractérisation de la composition élémentaire des asphaltènes utilisés

II.1.A.c Imprégnation des supports catalytiques par les asphaltènes

L'imprégnation des supports catalytiques se base sur une méthodologie proposée dans la thèse de Florine Gaulier soutenue en 2016 [42]. Le processus d'imprégnation est réalisé à haute température et à haute pression de manière à simuler les conditions de procédés à l'échelle du laboratoire. On utilise un autoclave en acier qui présente un volume interne de 50 mL (Figure 40).

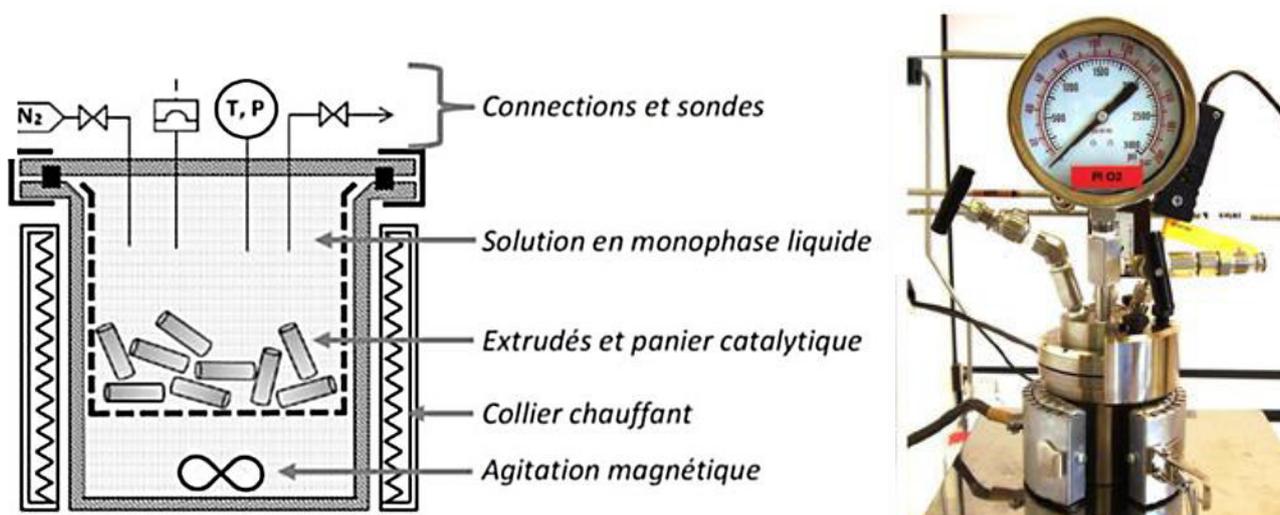


Figure 40 : Unité utilisée pour l'imprégnation [42]

La température n'excède pas 300°C afin d'éviter le phénomène de craquage thermique des asphaltènes [257]. La pression utilisée est de 50 bars bien que celle-ci ait été démontrée sans influence sur le processus d'imprégnation [42]. Conformément aux travaux de F. Gaulier, afin d'atteindre de telles conditions (250°C – 50 bar), un taux de remplissage de l'unité de 71,6 % est nécessaire, correspondant à une masse expérimentale totale de solution de 37,2 g.

Afin d'étudier uniquement le transport par diffusion interne dans les supports catalytiques, la solution est agitée tout au long du processus afin de pouvoir considérer une concentration homogène de la solution d'asphaltènes. Les supports catalytiques sont placés dans un petit panier qui les protège des chocs éventuels avec l'agitateur magnétique. L'évolution de la température est suivie par des sondes capacitatives introduites à l'intérieur de l'enceinte. Afin d'obtenir une atmosphère inerte dans l'enceinte (pas d'hydrogène), de l'azote est balayé avant montée en température.

L'expérience d'étude de la cinétique de diffusion consiste à laisser les supports catalytiques au contact de la solution d'asphaltènes pendant un temps d'imprégnation donné, puis de prélever les supports pour mesure de la teneur massique globale en asphaltènes imprégnés dans les supports, suivi d'analyse LIBS, et de répéter cette opération pour plusieurs temps d'imprégnation, toutes autres conditions identiques (Figure 41).

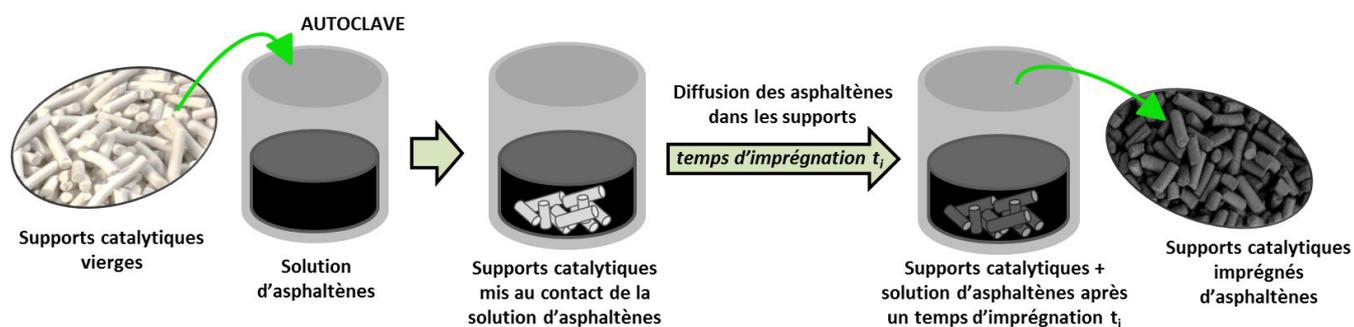


Figure 41 : Illustration schématique de l'expérience d'imprégnation

Pour toutes les expériences, le ratio de masse d'asphaltènes par support catalytique a été fixé à 360 ± 10 mg/g. Ce ratio a été fixé dans les travaux de F. Gaulier, suite à des tests sur supports broyés. Ce ratio permet d'obtenir une concentration en fin d'expérience toujours supérieure à la limite de quantification du bilan massique. Le Tableau 9 donne les paramètres utilisés pour chaque expérience d'imprégnation.

Température interne	Pression interne	Volume interne	Masse du toluène	Masse des asphaltènes	Masse des supports
250 °C	50 bar	50 mL	36,46 g	0,74 g	2,05 g

Tableau 9 : Paramètres opératoires des expériences d'imprégnation

Dans ce travail nous mènerons deux phases d'études indépendantes présentées dans le Tableau 10. Dans la première phase nous étudierons la cinétique de diffusion des asphaltènes Safaniya pour 6 temps d'imprégnation allant de 30 min à 6 semaines. Dans la phase suivante nous comparerons les cinétiques de diffusions des 4 asphaltènes disponibles pour 4 temps d'imprégnation allant de 3 h à 4 jours.

PHASE D'ETUDE 1	
Asphaltènes	Temps d'imprégnation
Safaniya	30 min, 1 h 30, 3 h, 24 h, 114 h, 1000 h
PHASE D'ETUDE 2	
Asphaltènes	Temps d'imprégnation
Safaniya, Athabasca, Boscan, Djeno	3 h, 24 h, 48 h, 96 h

Tableau 10 : Expériences d'imprégnation réalisées

A la fin de chaque expérience d'imprégnation et après refroidissement, le panier contenant les grains catalytiques est retiré de l'autoclave. Les grains sont séparés de la solution puis séchés à l'étuve à 110°C pendant 12 heures pour limiter la présence d'eau et évaporer les résidus de toluène. Ils sont finalement placés en dessiccateur pendant 1 heure pour retour à température ambiante.

Les ordres de grandeur des concentrations élémentaires globales, minimales et maximales, impliquées dans les supports à étudier sont données dans le Tableau 11.

Elément concerné	Concentration globale minimale	Concentration globale maximale
Ni	6 ppm	55 ppm
V	3 ppm	600 ppm
C	0,1 % massique	14 % massique

Tableau 11 : Gamme de concentrations élémentaires impliquées dans les supports HDT de l'étude

II.1.A.d Pastilles de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnées d'asphaltènes

Nous avons fabriqué des échantillons spécifiques à notre étude, qui se présentent sous la forme de pastilles d'alumine mésoporeuse d'environ 2 cm de diamètre. Ces pastilles seront utilisées dans la phase d'évaluation de l'analyse LIBS sur matériaux catalytiques, pour la mise en place du protocole. En effet pour être représentative et généralisable, l'émission du plasma LIBS doit être analysée sur de grandes surfaces par des méthodes statistiques. Nos matériaux d'étude (taille caractéristique de l'ordre du millimètre) sont trop petits pour permettre ce type d'analyse statistique.

Afin d'être le plus similaire possible à nos matériaux d'étude, les pastilles ont été fabriquées à partir des mêmes matières premières ainsi que des mêmes étapes de préparation que les supports d'étude (Figure 39). Seul le diamètre de la filière utilisée pour l'extrusion diffère. Les pastilles finales ont été obtenues après tronçonnage de larges extrudés cylindriques d'environ 2 cm de diamètre, puis imprégnation par une solution d'asphaltènes à 2 %m dans les mêmes conditions que les supports (Figure 42). L'objectif n'est pas d'obtenir les mêmes concentrations d'asphaltènes que sur les supports mais de retrouver les mêmes familles d'éléments en présence afin de pouvoir transposer l'étude du plasma réalisée sur les pastilles à l'analyse LIBS de supports catalytiques.

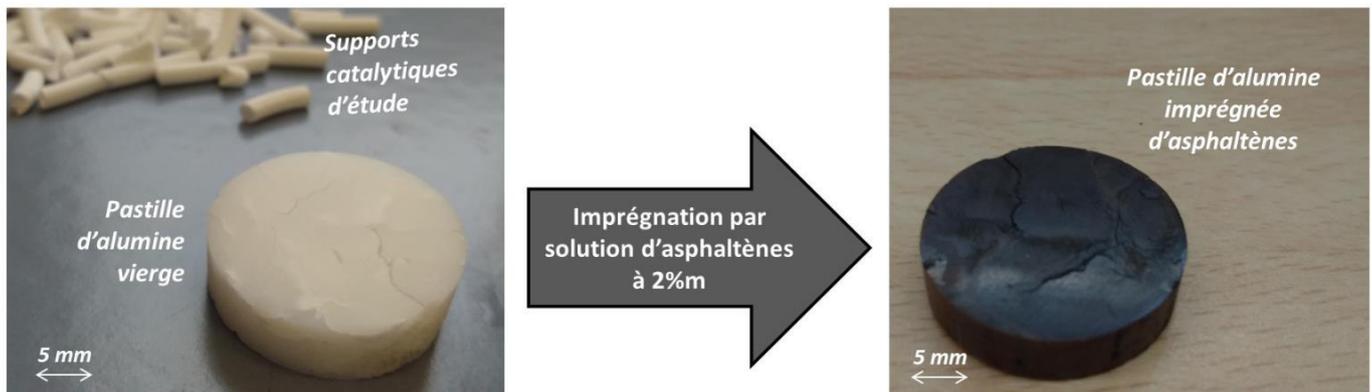


Figure 42 : Illustration des pastilles d'alumine pour les analyses statistiques du plasma

Le Tableau 12 ci-dessous compare la texture des pastilles avec celle des supports.

Paramètres	Supports	Pastilles
Surface spécifique	200 m ² /g	301 m ² /g
Diamètre moyen des pores (mesuré par porosimétrie mercure)	13,7 nm	10,5 nm

Tableau 12 : Comparaison des textures des supports et des pastilles d'alumine

II.1.B Catalyseurs de reformage pour l'étude du coke et du Cl

Deux familles de catalyseurs de reformage de type Pt/Al₂O₃ ont été utilisées pour notre étude du procédé :

- des catalyseurs de type extrudés cylindriques issus d'un procédé de reformage en lit fixe ;
- des catalyseurs sous forme de billes issus d'un procédé de reformage catalytique en continu (CCR).

Chacune de ces deux familles a fait l'objet de trois phases d'étude :

- étude de la répartition du coke sur des lots du même catalyseur ne différant que par la teneur en C ;
- étude des effets de matrice éventuels sur le signal LIBS de C pour l'analyse du coke dans différents supports catalytiques ayant des propriétés physico-chimiques différentes ;
- étude de la répartition du Cl sur des lots du même catalyseur ne différant que par la teneur en Cl.

Les tableaux ci-dessous présentent les échantillons utilisés pour les deux familles de catalyseurs dans chaque phase d'étude. Les catalyseurs de type extrudés lit fixe portent un index de type Ei, et les catalyseurs de type billes CCR portent un indice de type Bi.

Pour faire varier la teneur en C dans les catalyseurs on a réalisé des tests de cokage. La teneur en coke est fonction du temps sous charge et de la température. Pour un même catalyseur, la température de fonctionnement ne varie pas d'un test à l'autre, donc pour obtenir différentes teneurs en C on fait simplement varier le temps sous charge. Les teneurs en C globales visées sont de l'ordre de celles impliquées dans les unités industrielles, mais les teneurs en C globales réelles dans chaque catalyseur ne sont connues qu'à posteriori des tests. Elles ont été évaluées par combustion (billes) et conductivité thermique (extrudés).

Les teneurs globales en Cl ont été évaluées par analyse XRF sur les catalyseurs frais et par potentiométrie sur les catalyseurs cokés.

Echantillons pour l'analyse de la répartition du coke										
Index	E1	E2	E3	E4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
C (%m)	0,08	2,5	6,3	11,3	0,02	1,5	6,6	7,3	10,9	12,1
±	0,02	0,3	0,3	0,3	0,006	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Echantillons pour l'analyse des effets de matrice dans le cadre de l'analyse du coke										
Index	E5	E6	E7	E8	B7	B8	B9			
%m C	0,05	8,7	8,5	8,5	6,6	6,1	5,4			
±	0,01	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3			
Type de support	S1	S1	S2	S3	S4	S5	S6			
Surface spécifique (m ² /g)	/	/	/	/	199	197	185			
Echantillons pour l'analyse du Cl										
Index	E9	E10	E11	B10	B11					
Cl (%m)	0,94	1,12	1,3	0,41	1,24					

Tableau 13 : Caractéristiques des échantillons de catalyseurs de reformage à étudier

II.1.C Catalyseurs modèles d'HDT pour l'étude du procédé de maturation

II.1.C.a Supports de catalyseurs modèles d'HDT

Pour étudier le procédé de maturation de l'étape d'imprégnation de la fabrication des catalyseurs, nous avons travaillé à partir des matériaux de la thèse de L. Duarte soutenue en 2017 [150]. Les supports catalytiques modèles d'HDT ont été fabriqués selon les étapes décrites en Figure 39. Il s'agit d'extrudés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forme de trilobes de 1,25 mm de diamètre et de 3 à 6 mm de longueur. Ils sont monomodaux, mésoporeux, caractérisés par un diamètre de pores moyen de 9 nm. Leurs propriétés texturales ont été mesurées par porosimétrie mercure et adsorption d'azote et sont données dans le Tableau 14.

Surface spécifique, S_{BET} (m ² /g)	260
Volume poreux, V_{BJH} (cm ³ /g)	0,6
Diamètre moyen des pores, d_m (nm) (mesuré par porosimétrie mercure)	9
Taux de porosité, ϵ (%)	65

Tableau 14 : Propriétés des supports catalytiques modèles d'HDT pour l'étude de la maturation

II.1.C.b Préparation des solutions d'imprégnation

Les solutions utilisées pour l'imprégnation sont monométalliques à base de nitrate de nickel et d'acide citrique (AC) utilisé en tant qu'additif.

Elles ont été préparées par dissolution du précurseur métallique dans l'eau afin d'obtenir une concentration molaire finale cible en Ni^{2+} et en ajoutant l'acide citrique par co-imprégnation pour atteindre des ratios molaires cibles AC/Ni. Les composés de base utilisés pour préparer les solutions sont les suivants :

- Nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pur à 98,5 %m (Sigma-Aldrich, CAS number 13478-00-7) ;
- Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) pur à 99,5 %m (Sigma-Aldrich, CAS number 77-92-9).

Deux solutions ont été préparées, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 15.

Solution	Concentration en Ni^{2+} (mol/L)	Teneur en Ni^{2+} (%m)	Concentration en AC (mol/L)	Ratio AC/Ni
1	0,05	0,29	0,06	1,2
2	0,05	0,29	0,20	4

Tableau 15 : Récapitulatif des solutions d'imprégnation préparées

II.1.C.c Etape d'imprégnation des supports

Les supports catalytiques utilisés ne font l'objet d'aucun traitement thermique précédant l'étape d'imprégnation. Ainsi, leur porosité contient une certaine proportion d'eau. La méthode d'imprégnation employée consiste à plonger dans la solution, individuellement, les supports catalytiques à imprégner (Figure 43). On laisse le support plongé dans la solution durant 30 secondes avant de le prélever puis de retirer l'excès de solution sur papier absorbant.

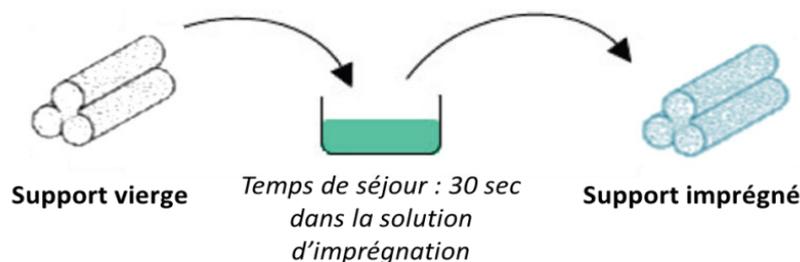


Figure 43 : Représentation schématique de la méthode d'imprégnation employée

Afin d'étudier la cinétique du procédé de maturation suivant l'imprégnation, il convient de laisser reposer le support durant un temps donné (durant lequel se déroule la maturation) en sortie de la solution d'imprégnation. Lorsque le temps de maturation désiré est atteint, le support est coupé en deux, transversalement, au moyen d'une lame de scalpel. Cette opération interrompt le processus de maturation, car le tranchage sèche la surface, et interrompt le transport par diffusion dans la veine liquide. La migration des précurseurs métalliques et des additifs au sein du support sur la section est ainsi interrompue mais la spéciation chimique sur la section découpée n'est pas modifiée [37], ce qui rend possible l'analyse de la surface du support pour différents temps de maturation, et le suivi cinétique du processus.

Le Tableau 16 recense les différents échantillons préparés pour analyse LIBS. Chaque préparation a été répétée trois fois, et les trois échantillons résultants ont ensuite été analysés par LIBS.

Solution	Temps de maturation étudiés
1 : $[\text{Ni}^{2+}] = 0,05 \text{ M} - \text{AC}/\text{Ni} = 1,2$	30 sec, 5 min, 17 min, 3 h, 23 h
2 : $[\text{Ni}^{2+}] = 0,05 \text{ M} - \text{AC}/\text{Ni} = 4$	30 sec, 5 min, 17 min, 3 h, 23 h

Tableau 16 : Echantillons préparés pour l'étude du procédé de maturation

Le Tableau 17 donne les gammes de concentration mises en jeu dans les grains imprégnés à analyser (résultats de microsonde électronique). Ces teneurs sont de l'ordre du pourcent massique.

Elément concerné	Concentration minimale à détecter	Concentration maximale à détecter
C	0,3 % massique	1 % massique
Ni	0,2 % massique	1 % massique

Tableau 17 : Gamme de concentrations élémentaires à détecter dans les grains pour le suivi de la maturation

II.1.D Méthode de préparation usuelle des catalyseurs pour la LIBS

La méthode de préparation usuelle des catalyseurs pour l'analyse LIBS (utilisée dans les travaux antérieurs présentés au § I.4.A) est semblable à celle utilisée dans le cadre de l'analyse microsonde (Figure 44).



Figure 44 : Méthode de préparation usuelle des catalyseurs pour l'analyse LIBS

La méthode consiste en un enrobage des supports catalytiques dans une résine thermoplastique (de type méthacrylate [101], époxy [185,243]); suivi d'un polissage mécanique des échantillons.

L'enrobage permet d'éviter la rupture des supports catalytiques, fragiles, lors de l'étape de polissage. Le polissage permet d'assurer une surface plane, requise pour une bonne répétabilité de la focalisation laser tir à tir en imagerie LIBS, comme expliqué précédemment.

L'enrobage par des résines méthacrylate et époxy se fait à froid. Leur polymérisation est réalisée par mise à l'étuve à 50°C. Les travaux de thèse de L. Sorbier réalisés en 2001 [258] ont mis en évidence le rôle clé de la préparation sur les résultats d'analyses élémentaires quantitatives par microsonde et révèlent notamment le fait que la contamination par le carbone est inévitable (par diffusion de la résine dans la porosité du catalyseur) quelle que soit la résine utilisée. Cette contamination peut toutefois être limitée par l'utilisation d'une résine de type époxy, d'abord pré-polymérisée, afin de limiter sa diffusion dans la porosité. La résine époxy est ainsi mise à l'étuve à 50°C durant une vingtaine de minute avant d'être coulée sur les échantillons. Il faut ensuite laisser l'échantillon entier à l'étuve durant 3h30, pour que la polymérisation se termine.

Le polissage mécanique est réalisé par la suite, classiquement au moyen d'une polisseuse Buehler (AutoMet 250) utilisant des feuilles abrasives de carbure de silicium (SiC). Les échantillons sont disposés dans le porte-échantillons prévu à cet effet et placés au contact du disque portant la feuille abrasive. Chaque disque est caractérisé par une taille de grains spécifique. Le sens et la vitesse de rotation du disque, la force appliquée sur les échantillons durant le polissage ainsi que la taille de grains utilisée sont autant de paramètres réglables qu'il convient de définir afin d'obtenir le polissage optimal, fonction de l'échantillon concerné.

Bien que cette méthode de préparation classique s'avère adaptée à l'analyse LIBS de la plupart des éléments métalliques, elle n'est pas compatible avec l'analyse LIBS du carbone, du fait des problématiques de contamination évoquées. L'analyse LIBS étant très sensible, la moindre présence d'impuretés peut être détectée. L'analyse quantitative du carbone élémentaire dans les grains de catalyseurs constitue l'objectif majeur de l'application de la LIBS aux catalyseurs hétérogènes de raffinage. Il conviendra donc de mettre en place des méthodes de préparation adaptée à l'analyse du carbone afin que la LIBS puisse répondre aux besoins du domaine de la catalyse hétérogène.

CHAPITRE II.2 - Caractérisation texturale des supports catalytiques

Les paramètres texturaux principaux d'un support catalytique ont été définis lors de la phase d'étude bibliographique. Les techniques employées durant cette thèse afin de les caractériser sont couramment employées en routine à IFP Energies nouvelles. Il s'agit de l'adsorption d'azote et de la porosimétrie mercure.

II.2.A Caractérisation par adsorption d'azote

L'adsorption d'azote permet la caractérisation de domaines poreux dont la taille de pores est inférieure à 50 nm (volumes mésoporeux et microporeux) et dont la surface spécifique est supérieure à 1 m²/g.

La technique se base sur le phénomène de physisorption qui correspond à l'adsorption de molécules d'une phase gaz (ici, l'azote) à la surface d'un solide adsorbant (ici, l'alumine) par interactions de Van Der Waals [259]. Un certain volume d'azote est introduit dans une cellule de mesure pour laquelle on contrôle la température et on mesure la pression. Le volume de gaz, noté V_a , adsorbé sur un solide donné, ne dépend que de la pression P pour une température T fixée (lorsque le gaz se trouve sous forme vapeur, à une température inférieure à sa température critique). V_a est mesuré en fonction du rapport P/P_0 , où P_0 est la pression de vapeur saturante à la température T . La différence de pression, avant et après l'équilibre, permet de connaître la quantité de gaz adsorbé.

Les courbes obtenues sont représentatives des états d'équilibre du système azote-alumine. Ces courbes sont des **isothermes d'adsorption** (dont certains exemples connus ont été illustrés précédemment, en Figure 11). Ces courbes sont caractéristiques des grandeurs texturales du solide. Il est possible de mesurer ces grandeurs selon plusieurs méthodes spécifiques. Parmi les plus connues de ces méthodes, on peut citer la **méthode BET** [260], qui est utilisée pour déterminer la surface spécifique, ainsi que la **méthode BJH** [261] qui est utilisée pour déterminer la distribution en taille de pores ainsi que le volume poreux.

II.2.B Caractérisation par porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure est complémentaire à la technique d'adsorption d'azote. Elle permet de caractériser les domaines mésoporeux mais aussi macroporeux jusqu'à des tailles de pores de 70 μm , mais ne permet pas de caractériser la porosité plus fine que 3,6 nm.

La technique est basée sur le phénomène de mouillabilité et sur la différence de pression à appliquer pour permettre l'intrusion d'un liquide non mouillant (qui ne pénètre pas spontanément) dans les pores. Le mercure est utilisé ici, car il s'agit d'un liquide non mouillant des oxydes (qui constituent les supports de catalyseurs). Le mercure est injecté sous pression dans la porosité.

Ainsi il pénètre des pores d'autant plus petits que la pression appliquée est grande. On mesure le volume de mercure injecté en fonction de la pression appliquée. L'exploitation des résultats peut être faite grâce à la **relation de Washburn** [262] (Équation 14) qui relie directement le rayon r_p d'un pore (considéré cylindrique) à la pression P appliquée, en prenant en compte γ , la tension superficielle du mercure liquide, ainsi que θ , l'angle de contact entre la surface du solide et le mercure liquide.

$$r_p = \frac{2 \cdot \gamma \cdot |\cos \theta|}{P} \quad \text{Équation 14}$$

Il est également possible de mesurer le taux de porosité, ainsi que la densité structurale et la distribution en taille des pores.

La répartition poreuse est représentée par la dérivée du volume poreux cumulé en fonction du rayon ou du diamètre des pores (courbe $dV/dr = f(r)$ ou $dV/dD = f(D)$). L'allure des courbes obtenues est caractéristique de la distribution poreuse, comme illustré par les exemples en Figure 14.

II.2.C Mesure de la tortuosité

Le facteur de tortuosité est défini comme le rapport du coefficient de diffusion libre d'un solvant par le coefficient de diffusion de ce solvant dans le milieu poreux. Ces deux valeurs ont été mesurées par NMR, selon la méthode présentée au chapitre I.2. A partir des données de la NMR on calcule les valeurs de tortuosité lorsque cela est requis.

CHAPITRE II.3 - Système d'analyse LIBS

II.3.A Présentation générale du système LIBS de notre étude

Le système LIBS utilisé dans cette étude est basé au sein de l'Institut Lumière Matière de Villeurbanne. Il s'agit d'une structure opto-mécanique faisant l'interface entre un porte échantillon, un laser d'ablation, un système de collection et une chaîne de détection, tout en permettant d'assurer un contrôle des différents paramètres expérimentaux.

La structure est parfaitement modulable et fait l'objet de développements expérimentaux réguliers. La configuration du système telle qu'utilisée dans cette étude permet la mise en œuvre d'une acquisition micro-LIBS en mode imagerie. Le système est illustré en Figure 45.

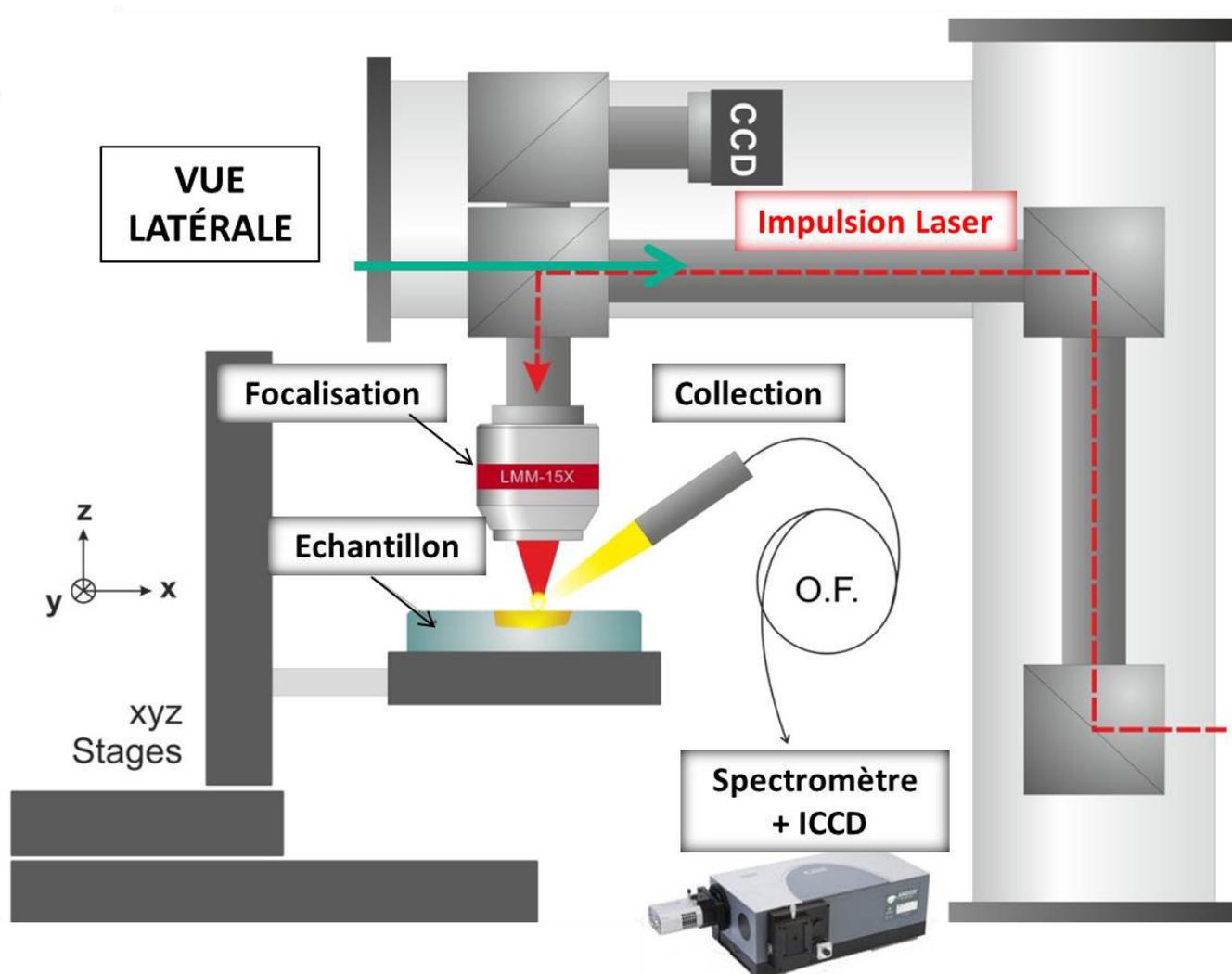


Figure 45 : Représentation schématique du système d'analyse utilisé et de ses composants

Les divers composants du système seront détaillés dans la suite. Le contrôle intégral et le suivi de l'acquisition sont assurés par le logiciel « Gen III » développé sous LabView par Vincent Motto-Ros de l'Institut Lumière Matière. Le logiciel permet le pilotage de la structure opto-mécanique et du laser, après programmation de la séquence d'acquisition et de ses différents paramètres par l'opérateur.

II.3.B Positionnement de l'échantillon et réglage de la séquence

L'échantillon est positionné sur un porte-échantillon, circulaire et dévissable, de 5 cm de diamètre, dont la hauteur est ajustable, permettant ainsi de s'adapter à la taille de l'échantillon. Le porte-échantillon se situe sur une platine capable d'effectuer des translations dans chacune des trois directions de l'espace. Les translations sont permises par trois moteurs PI qui offrent une course de 10 cm selon X et Y avec une vitesse de 10 mm/s et une course de 5 cm en Z avec une vitesse de 3 mm/s (la précision est inférieure au μm). Il est possible de contrôler manuellement le déplacement de la platine avec un joystick ou bien de choisir un mode de pilotage informatique automatique permis par le logiciel Gen III, après programmation de la séquence d'acquisition. La platine portant l'échantillon est donc mobile par rapport au faisceau laser (fixe). La surface de l'échantillon en-dessous du laser est illuminée par un éclairage annulaire en lumière blanche, constituée d'une multitude de LED positionnées en cercle concentrique. Cet éclairage permet à l'opérateur d'ajuster manuellement la hauteur et l'orientation de la surface de l'échantillon par rapport au laser. Un pointeur lumineux arrivant à la surface de l'échantillon permet de repérer la position du faisceau à chaque instant. Une caméra champ large permet de visualiser l'échantillon pour une sélection précise de la zone à analyser. Il est possible de photographier la surface avant et après l'acquisition. La séquence d'acquisition peut être dimensionnée directement à partir de l'image optique de la surface, via l'interface Gen III. Le contrôle de l'orientation verticale et horizontale de la platine est possible à l'aide de deux vis mécaniques, ce qui se révèle particulièrement utile lorsque la surface de l'échantillon est inclinée. Le système permet ainsi d'ajuster l'orthogonalité de la surface par rapport au faisceau laser, paramètre essentiel à la performance de l'analyse.

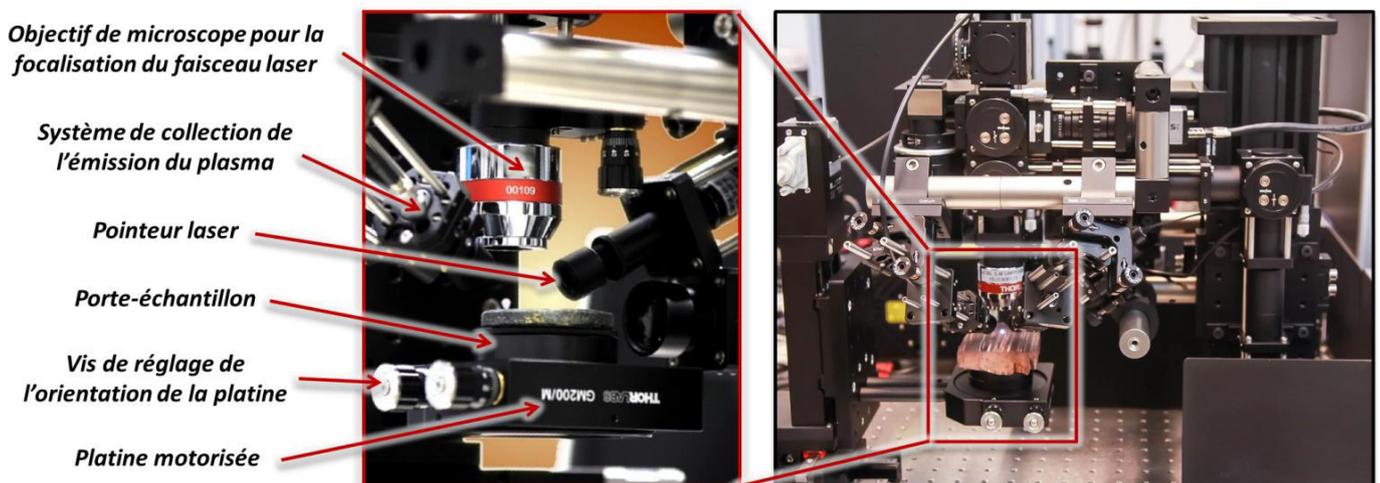


Figure 46 : Illustration du système d'analyse LIBS et zoom au niveau de la plateforme échantillon

II.3.C Laser et focalisation du faisceau

Le laser à impulsions utilisé est un laser infra-rouge, qui provient d'une source de cristal Nd:YAG opérant à la longueur d'onde fondamentale 1064 nm, à une fréquence de 100 Hz. Il s'agit d'un laser Centurion (Quantel) utilisant un miroir de sortie avec profil de réflectivité gaussien (système GRM) donnant un profil de faisceau très proche d'un faisceau idéal gaussien.

Le laser possède une durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde. L'énergie d'une impulsion laser est de l'ordre du mJ. Nous travaillerons en configuration mono-tir.

Un pointeur lumineux arrivant à la surface de l'échantillon permet de repérer la position du faisceau à chaque instant. Avant d'être focalisé sur quelques dizaines de micromètres à la surface de l'échantillon, le diamètre du faisceau laser est d'abord élargi par deux lentilles sur son trajet, puis réfléchi sur un miroir diélectrique, avant d'atteindre le système de focalisation. Le système de focalisation du faisceau à la surface est un objectif de microscope, de grandissement $\times 15$ (LMM-15X-P01, Thorlabs), dont la distance de travail est de l'ordre de 25 mm. L'ordre de grandeur de la profondeur de champ du faisceau laser focalisé est de 20 à 30 micromètres.

Un tel système de focalisation permet la mise en œuvre d'une analyse micro-LIBS (faibles quantités de matière ablatées, résolution spatiale de la mesure de l'ordre de la dizaine de microns). L'énergie tir à tir du laser peut être ajustée à la valeur souhaitée via l'interface du logiciel Gen III grâce à l'utilisation d'un dilateur de faisceau. La valeur de l'énergie laser peut être enregistrée tir à tir et suivie en temps réel permettant ainsi le contrôle de la répétabilité et de la reproductibilité de la mesure LIBS.

II.3.D Collection de l'émission plasma

En chaque position d'impulsion laser, après ablation de matière et formation du plasma, la lumière émise par le plasma est collectée par une lentille de quartz et transportée par un faisceau de fibres optiques jusqu'à la fente d'entrée du système de détection. La fibre optique de collection est positionnée suivant un angle d'environ 45° par rapport à la surface de l'échantillon. Afin de veiller à la reproductibilité de la mesure il est nécessaire de contrôler le bon alignement de la fibre optique par rapport au plasma [263]. Cela consiste à vérifier que l'émission détectée provient bien de l'ensemble de la matière ablatée. Pour cela, on peut réaliser quelques tirs « de calibration » sur un échantillon de référence avant chaque mesure, et observer l'évolution de l'intensité des spectres en temps réel lorsqu'on modifie la position du système de collection.

II.3.E Système de détection

La détection utilisée dans notre configuration s'appuie sur deux spectromètres de type Czerny-Turner (Shamrock i303 et i500, Andor Technology). Chacun est équipé d'une caméra de type ICCD (iStar, Andor Technology) et de trois réseaux. Le spectromètre Shamrock i303 est un Czerny-Turner de focale 303 mm et de résolution en longueur d'onde de 0,1 nm. Il possède trois réseaux à échelettes de 600 nm : 1200, 1800 et 2400 traits/mm. Le spectromètre Shamrock i500 est un Czerny-Turner de focale 500 mm et de résolution en longueur d'onde de 0,04 nm. Il possède trois réseaux à échelettes de 300 nm : 600, 1200 et 2400 traits/mm.

Chaque réseau est caractérisé par une largeur spectrale accessible et une résolution spectrale (l'écart de longueur d'onde minimal où il est possible de distinguer deux raies d'émission). Le Tableau 18 donne les caractéristiques des différents réseaux disponibles pour chaque spectromètre.

Spectromètre SHAMROCK i303		
Réseau (traits/mm)	Largeur spectrale (nm)	Résolution spectrale (nm)
1200	67	0,10
1800	39	0,06
2400	32	0,05
Spectromètre SHAMROCK i500		
Réseau (traits/mm)	Largeur spectrale (nm)	Résolution spectrale (nm)
600	86	0,13
1200	40	0,06
2400	19	0,03

Tableau 18 : Caractéristiques des différents réseaux disponibles pour la détection

Dans notre cas les instruments utilisés possèdent une très bonne sensibilité dans le domaine de l'UV et du visible ; cependant en-dessous de 200 nm la détection est plus fastidieuse.

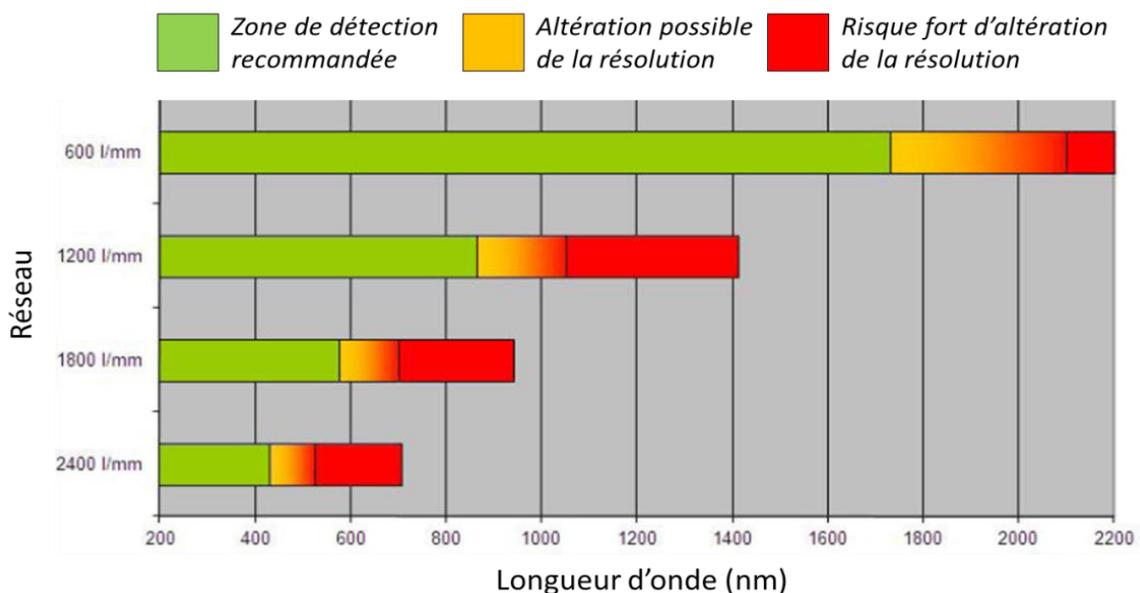


Figure 47 : Performance des réseaux en fonction de la gamme spectrale (source : Andor Technology)

Le logiciel Solis (Software Solutions for Imaging and Spectroscopy) de Andor Technology permet le contrôle de la détection. Dans l'interface de Solis l'opérateur indique le réseau qu'il souhaite, sélectionne les gammes spectrales d'étude, et renseigne les paramètres de détection choisis pour la détection du signal par la caméra (gain, délai, porte). L'interface de Solis permet à l'opérateur de suivre en direct durant l'analyse, l'acquisition des spectres enregistrés à chaque tir laser.

II.3.F Atmosphère d'analyse

Toutes les acquisitions sont réalisées dans la thèse en conditions de température et de pression ambiantes. Il est possible de choisir une atmosphère d'argon pour confiner le plasma LIBS formé à chaque impulsion. Pour cela l'interface Gen III nous permet d'activer ou non l'arrivée d'un flux d'argon à la surface avec un débit de $1,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Activer ce flux d'Argon permet d'obtenir un effet de confinement du plasma, rendant son émission plus intense et limitant les phénomènes de recombinaison au sein du plasma. L'effet soufflant du flux d'Ar permet également de limiter les re-dépôts de particules et d'aérosols formés par ablation [264],

II.3. GRésumé des paramètres expérimentaux du système

Les tableaux suivants résument les différents paramètres expérimentaux qui régissent notre système d'analyse. Les deux tableaux distinguent notamment les paramètres expérimentaux fixés par la configuration du système, et les paramètres expérimentaux modulables qui peuvent être réglés au début de chaque nouvelle acquisition.

PARAMETRES FIXES DANS NOTRE CONFIGURATION	
Longueur d'onde du laser	1064 nm
Fréquence d'impulsion du laser	100 Hz
Durée d'impulsion du laser	8 ns
Système de focalisation	Objectif de microscope LMM-15X-P01, Thorlabs

Tableau 19 : Paramètres expérimentaux fixes dans la configuration de notre système

PARAMETRES MODULABLES DANS NOTRE CONFIGURATION	
PARAMETRES LIES A L'ACQUISITION	
Atmosphère	Ambiante ou Ar (1,6 L/min)
Position de l'échantillon	Réglable manuellement selon (x, y, z) + inclinaison verticale et horizontale
Localisation et taille de la séquence d'analyse	Réglable sur l'image optique de la surface dans l'interface Gen III (LabVIEW)
PARAMETRES LIES AU LASER	
Energie	De 0,1 à 10 mJ
Ecart entre chaque tir	De 5 à 100 µm
PARAMETRES LIES AU SPECTROMETRE SHAMROCK I500	
Largeur de la fente de collection	De 10 µm à 2,5 mm
Réseaux	600 l/mm ; 1200 l/mm ou 2400 l/mm
PARAMETRES LIES AU SPECTROMETRE SHAMROCK I303	
Largeur de la fente de collection	De 10 µm à 2,5 mm
Réseaux	1200 l/mm ; 1800 l/mm ou 2400 l/mm
PARAMETRES LIES AUX CAMERAS ICCD	
Délai de détection	De l'ordre de la ns à la µs
Porte de mesure (ns)	De 1 à 10 µs
Gain	De 1 à 4096

Tableau 20 : Paramètres expérimentaux modulable dans la configuration de notre système

La Figure 48 illustre les gammes de limites de détection accessibles, exprimées en ppm, pour la plupart des éléments chimiques, dans notre système micro-LIBS en configuration mono-tir (dans le cas d'une masse ablatée de l'ordre de 0,1 ng).

Les métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être détectés à des teneurs inférieures à la ppm. Dans le cas des autres éléments métalliques, les limites de détection sont généralement inférieures à la vingtaine de ppm. La sensibilité est moins bonne pour les éléments organiques et halogènes.

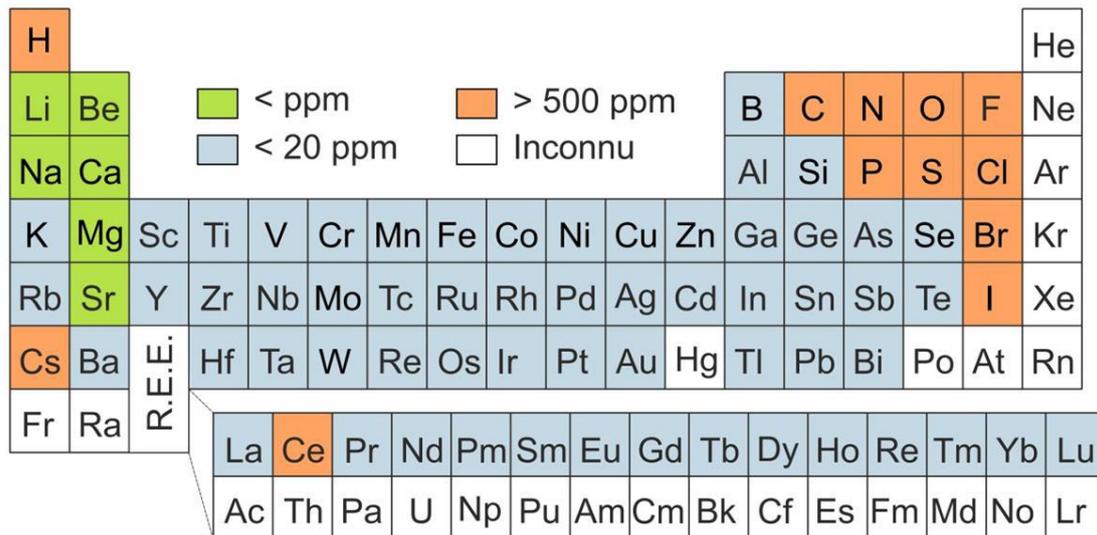


Figure 48 : Ordres de grandeur des limites de détection atteintes en configuration micro-LIBS mono-tir

II.3.H Traitement des données LIBS

Pour chaque impulsion laser à la surface de l'échantillon, un spectre d'émission mono-tir est obtenu. En mode imagerie, les résultats bruts de l'analyse LIBS se présentent sous la forme d'une série contenant des dizaines voire des centaines de milliers de spectres mono-tir. Chacun de ces spectres exprime l'intensité d'émission optique en fonction des longueurs d'onde sur la gamme spectrale sélectionnée. Le traitement individuel de chacun des spectres obtenus en mode imagerie demanderait un temps considérable. Nous utilisons un logiciel de traitement appelé « LasMap », développé sous LabView par Vincent Motto-Ros, qui nous permet de traiter simultanément chacun des spectres obtenus en une acquisition. La première étape consiste à calibrer chaque spectre en longueur d'onde. Pour cela, on utilise des raies d'émission connues et facilement identifiables (de préférence des raies atomiques).

Ensuite il est possible d'identifier les différentes raies d'émission observées sur les spectres à partir des bases de données du NIST (National Institute of Standards and Technology) incluses dans LasMap [265]. Une fois que les différentes raies en présence sont identifiées, il convient de sélectionner les raies de référence. Ce sont celles qui serviront à la construction des images chimiques.

En principe on choisit pour référence une raie qui n'est ni interférée, ni saturée ou auto-absorbée. LasMap permet ensuite de choisir la méthode d'extraction du signal à mettre en œuvre à partir des raies de référence sélectionnées.

Le logiciel traite alors automatiquement et individuellement chacun des spectres mono-tir. Il extrait le signal sur chacun des spectres et construit autant d'images chimiques de la surface analysée que de raies de référence qui ont été sélectionnées. Les images obtenues sont des images d'intensité d'émission optique dont les échelles des couleurs sont choisies arbitrairement et renvoient des informations qualitatives (Figure 49).

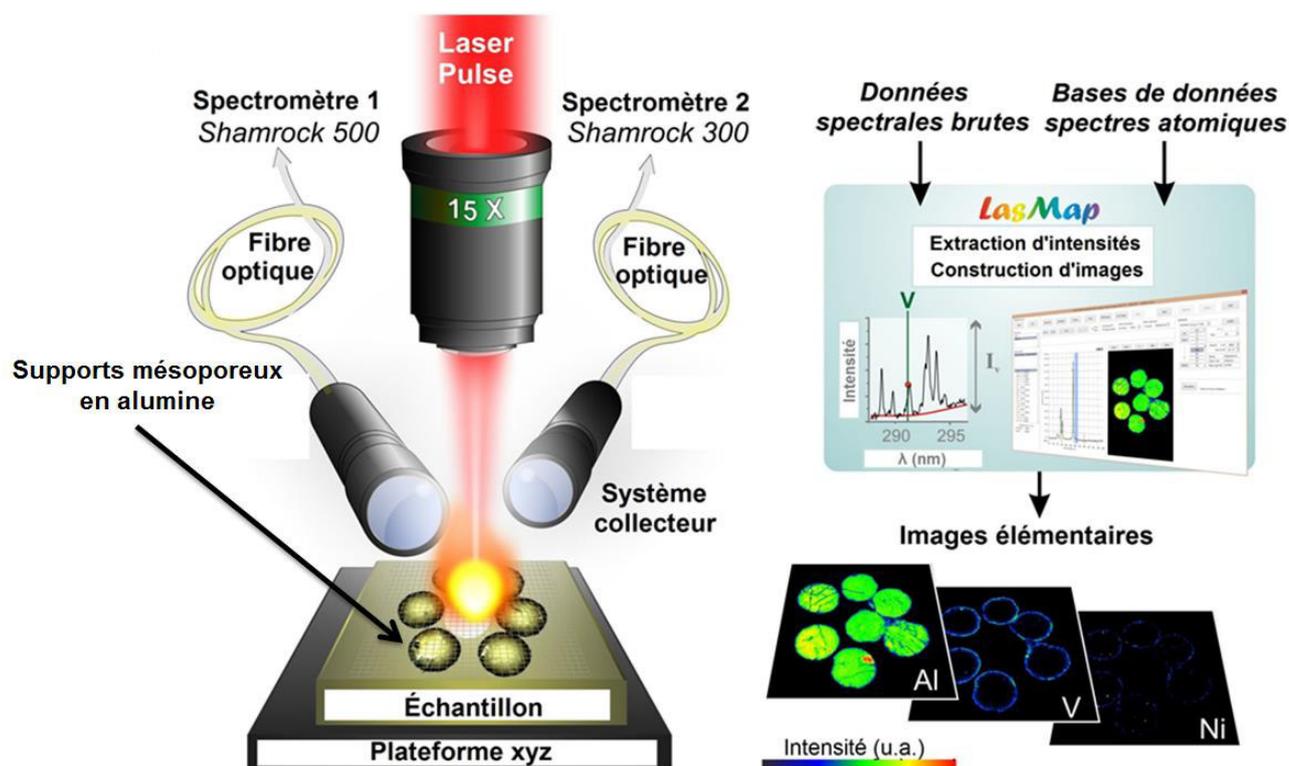


Figure 49 : Acquisition LIBS en mode imagerie et traitement des données par le logiciel LasMap

Comme nous l'avons déjà explicité à l'issue de l'étude bibliographique, l'un des enjeux de notre travail est de réussir à adapter un tel système d'analyse LIBS à nos matériaux d'étude complexes (hétérogènes, fragiles, poreux). Le choix du paramétrage expérimental de l'acquisition LIBS sur les matériaux catalytiques d'étude pourra être soutenu par l'analyse microscopique des surfaces ablatées.

CHAPITRE II.4 - Caractérisation des surfaces ablatées par MEB

II.4.A Importance de la caractérisation des surfaces ablatées

La présentation de la technique d'analyse LIBS a permis de souligner l'importance de l'ablation, produit à la surface de l'échantillon lors de l'impulsion laser, dont dépendent les caractéristiques du plasma induit par laser.

Bien qu'en micro-LIBS, de faibles quantités de matière ablatées soient mises en jeu (une fraction de μg), **la caractérisation des cratères d'ablation est un outil de diagnostic précieux qui renseigne sur les performances de l'analyse LIBS. Elle fournit des critères de qualité liée à la résolution spatiale (distance entre tirs, recouvrement entre tirs), à la sensibilité (quantité de matière ablatée) et à la fluctuation du signal (homogénéité tir à tir).** En outre l'ablation laser dépend aussi de la préparation de la surface de l'échantillon.

En l'occurrence, l'observation de la surface ablatée permet de contrôler :

- la dimension des cratères d'ablation, et les éventuels recouvrements tir à tir ;
- l'homogénéité des cratères tir à tir (pour le diagnostic de la fluctuation tir à tir) ;
- la présence éventuelle de redépôts d'aérosols formés par ablation ;
- l'impact du phénomène de diffusion thermique et de l'onde de choc sur le matériau, souvent à l'origine de dégâts plus importants que l'ablation elle-même.

La caractérisation de l'ablation-laser sur la matrice catalytique alumine dans la thèse a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB permettent d'observer la topographie des impacts laser et de les caractériser en termes de taille et de volume.

II.4.B Principe général de la MEB

Le principe général de la MEB repose sur l'utilisation d'un fin faisceau d'électrons focalisé à la surface de l'échantillon par des lentilles électromagnétiques. Lorsque le faisceau d'électron balaye la surface, l'interaction électron-matière provoque la formation et l'émission d'électrons qui sont détectés, amplifiés et qui, en fonction de leur nature, fournissent de l'information caractéristique point à point de la surface. La détection des électrons secondaires permet par exemple, l'observation d'objets avec une impression de relief avec une résolution de l'ordre de 2 à 10 nm. Quant à la détection d'électrons rétrodiffusés, à contrario, elle fournit une information chimique de la surface analysée avec une résolution d'environ 1 μm .

II.4. Mise en œuvre expérimentale

Le microscope utilisé pour nos analyses est un MEB Zeiss Supra 40.

Pour l'observation des surfaces de catalyseurs ablatés par laser, on utilise le détecteur d'électrons secondaires (**mode SE2**) avec une tension d'accélération égale à **2 kV**, ce qui nous permet d'observer la topographie des impacts laser.

Différents grossissements ont été utilisés : **entre $\times 100$ et $\times 500$** pour l'observation de l'allure générale et de la répétabilité tir à tir de l'ablation ; **$\times 1500$** pour l'observation d'un cratère unique, de ses caractéristiques, de ses dimensions et de l'impact de l'onde de choc autour du cratère.

Les catalyseurs enrobés dans la résine époxy constituent des échantillons isolants. Ainsi, pour une observation fine au MEB à l'échelle du micron, une métallisation des échantillons avant l'analyse est nécessaire.

Nous avons opté pour une métallisation des sections ablatées au Pt/Pd (épaisseur de la couche 5 nm), plutôt que pour une métallisation au C. Dans l'optique d'un repolissage et de la réutilisation futures de nos échantillons pour de nouvelles analyses LIBS du carbone, nous souhaitons écarter tous risques supplémentaires de contamination des surfaces.

Afin de mettre en œuvre l'analyse LIBS de matériaux catalytiques nous avons développé une association de méthodologies que nous allons à présent exposer. Ces méthodologies couvrent les trois aspects suivants : préparation des échantillons pour l'analyse, paramétrage de l'analyse, et enfin traitement des données.

III - RESULTATS – PARTIE 1 – DEVELOPPEMENT EXPERIMENTAL

CHAPITRE III.1 - Méthodes de préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS

III.1.A Problématique de préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS

Les catalyseurs de raffinage sont des matériaux hétérogènes, à matrice poreuse et fragile, qui présentent de multiples rugosités et défauts dont la répartition est aléatoire. Ces matériaux requièrent une préparation minutieuse pour l'analyse LIBS, dont le succès dépend de l'état de la surface obtenue. Le chapitre I.5. a permis d'identifier quatre prérequis à la performance de l'analyse LIBS liés à l'échantillon :

- **Immobilité** de l'échantillon durant le balayage laser ;
- **Planéité** de la surface (limiter les aspérités et les trous) ;
- **Horizontalité** de la surface (chaque point de la surface doit être aligné par rapport au plan focal de l'objectif focalisant le laser) ;
- **Propreté** de la surface (limiter l'apport d'impuretés à la préparation).

La préparation usuelle des sections de catalyseurs pour l'analyse comprend une étape d'**enrobage** (qui assure l'immobilité de l'échantillon durant l'analyse, en permettant sa fixation sur le porte-échantillon) et une étape de **polissage mécanique** (qui assure la planéité ainsi que l'horizontalité de la surface de l'échantillon).

Les méthodes d'enrobage usuelles des catalyseurs, présentées au § II.1.D, mènent à l'introduction d'impuretés organiques dans la porosité du support catalytique provenant des résines d'enrobage (Figure 50). Ces méthodes de préparation empêchent donc l'analyse du carbone. Elles peuvent également fausser l'analyse d'autres éléments, en induisant des effets de matrice aux bords des grains. A ces bords, la pénétration de la résine engendre un effet direct en changeant la composition du matériau et un effet indirect en risquant de modifier l'ablation laser entre le bord et le cœur (effets de matrice).

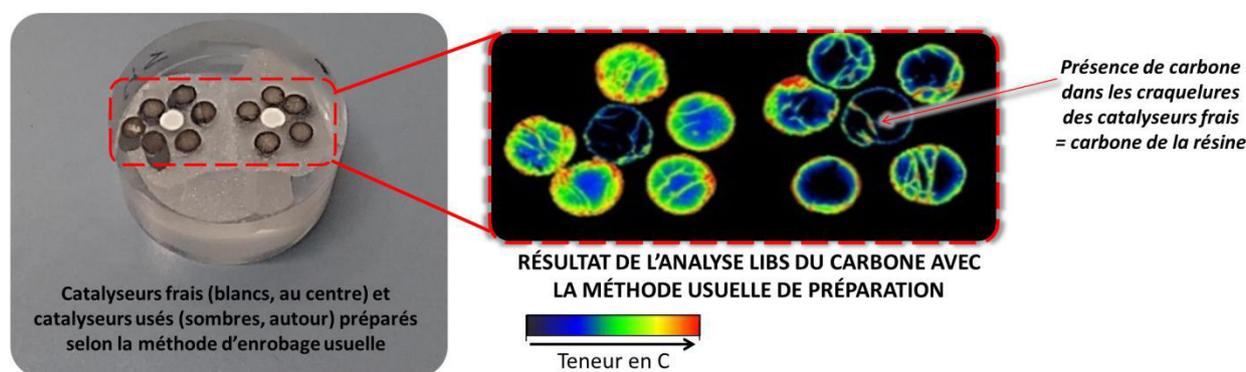


Figure 50 : Illustration de la problématique de contamination du catalyseur par la résine d'enrobage

L'enjeu de cette partie est de mettre en place des méthodes de préparation des catalyseurs qui vérifient les quatre prérequis énoncés et possèdent une simplicité de mise en œuvre.

Une attention particulière sera accordée au développement de méthodes d'enrobage qui limitent l'introduction d'impuretés dans les échantillons, pour permettre l'analyse du carbone et des autres éléments d'intérêt dans les catalyseurs. L'influence de l'étape de polissage sur les résultats de l'imagerie LIBS sera également étudiée (quels paramètres de polissage garantissent la meilleure qualité d'image LIBS ? quels solvants de polissage utiliser ?). Enfin nous proposerons des solutions adaptées à l'analyse LIBS individuelle, grain par grain, de supports catalytiques, dans les cas où une étape d'enrobage n'est pas réalisable.

III.1.B Développement de méthodes d'enrobage sans contamination

III.1.B.a Application d'un revêtement-barrière

La première solution proposée pour résoudre la problématique liée à l'enrobage est d'appliquer un revêtement-barrière autour des grains de catalyseurs. L'idée consiste à utiliser une feuille étanche à la résine, de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, enveloppant individuellement chaque grain, avant de couler la résine. La feuille joue le rôle de barrière entre résine et porosité du grain, s'opposant à la diffusion des impuretés dans celui-ci.

En premier lieu, nous avons évalué la mise en pratique de la méthode et ses performances de barrière à la résine. Pour la preuve de concept, notre choix s'est porté sur une feuille de cuivre (Goodfellow, CU000358) de 25 micromètres d'épaisseur. Ce matériau possède une bonne ductilité ainsi qu'une imperméabilité chimique aux résines d'enrobage et à leur solvant. Les supports catalytiques utilisés sont des supports d'HDT (présentés au § II.1.A.a). Nous avons sélectionné des supports dont la géométrie était la plus régulière possible, de longueur comprise entre 6 et 9 mm. Nous avons préparé des bandelettes de cuivre dont les dimensions sont données dans le Tableau 21.

Epaisseur	Largeur	Longueur
0,025 mm	$\geq 12,5$ mm	$\geq 4\pi \times$ diamètre de l'extrudé

Tableau 21 : Dimensions des bandelettes utilisées comme revêtement-barrière

Les bandelettes de cuivre sont appliquées manuellement, enveloppant chaque extrudé individuellement. Plusieurs couches sont nécessaires entre la résine et le support catalytique pour limiter le risque de pénétration (la longueur des bandelettes préconisée permet une enveloppe de 3 à 4 couches autour d'un grain). Les extrudés revêtus sont ensuite positionnés un par un et verticalement, à l'aide d'une pince, sur un papier adhésif, à l'intérieur d'un moule cylindrique en plexiglas de 2,5 cm de diamètre (Figure 51) avant d'être enrobés en résine puis polis.

Cette méthode de préparation permet d'enrober jusqu'à dix à vingt grains sur un même plot, dépendamment de leurs dimensions. Le temps de préparation approximatif d'un plot contenant une dizaine de grains est de 3 h 30, incluant une dizaine de minutes pour l'application des bandelettes, un temps de durcissement de la résine (3 h) puis une vingtaine de minutes de polissage.

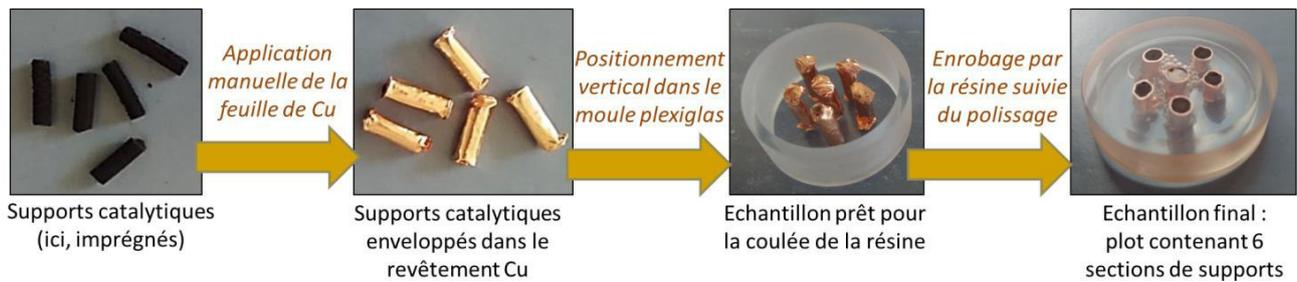


Figure 51 : Préparation des supports catalytiques en utilisant un revêtement-barrière de Cu

La potentialité de cette méthode de préparation pour l'analyse du carbone a été évaluée et comparée à la méthode d'enrobage usuelle. Pour cela, deux lots de supports catalytiques frais en alumine (c'est-à-dire sans site actif et sans résidus pétroliers) ont été préparés, respectivement selon les deux méthodes d'enrobage. Des images LIBS de C des sections de supports polies ont été acquises pour évaluer la contamination des échantillons dans le cas des deux méthodes de préparation.

Les supports frais possèdent une teneur en carbone résiduel qui peut varier entre la centaine et le millier de ppm (d'après analyses par combustion) réparti de façon homogène. Ainsi il est facile de repérer les impuretés introduites par l'une ou l'autre des méthodes en recherchant les hétérogénéités du signal sur les images de C. Par précaution, afin de vérifier que les mesures LIBS sont comparables entre les deux types de préparations, on analyse l'Al (le composant principal des supports catalytiques étant l'alumine) simultanément au C. Si on veut pouvoir considérer les analyses comparables alors on doit mesurer un signal d'Al homogène et identique sur chaque grain. Simultanément aux images du C et de l'Al, on construit des images du Cu, afin de distinguer les supports revêtus de ceux enrobés usuellement en résine. Un exemple de résultats est donné en Figure 52.

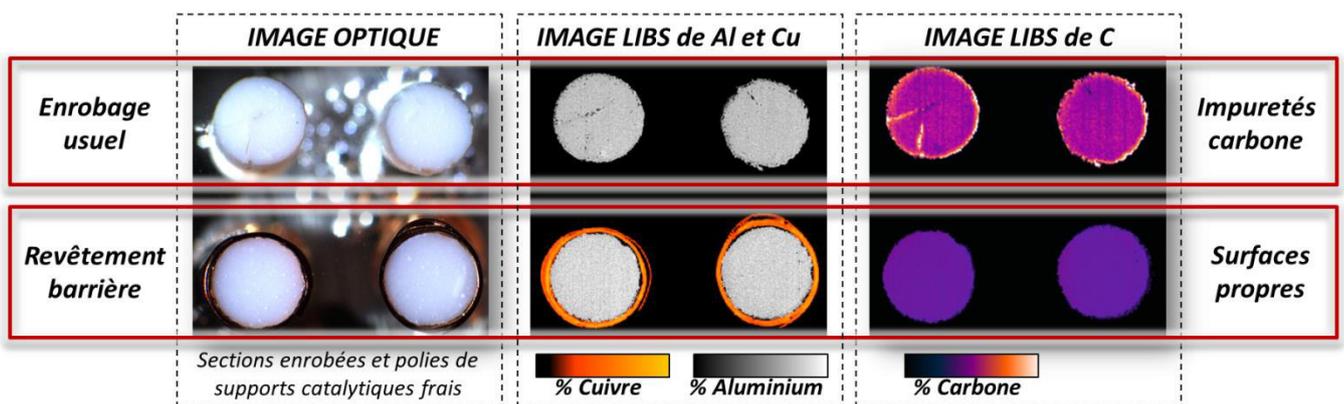


Figure 52 : Preuve de concept pour la méthode d'enrobage utilisant un revêtement-barrière

Les images sont données en échelle d'intensité qui peut être directement corrélée aux teneurs élémentaires correspondantes. Les images d'Al renvoient une intensité de signal comparable entre les deux préparations, ce qui nous autorise à confronter les résultats. Les images du C révèlent une importante contamination sur les sections de grains préparés selon la méthode usuelle. Cette contamination (amenée par la résine) est visible par un pic de signal (teinte jaune) observé en périphérie et dans les craquelures des supports.

A contrario, les supports revêtus d'une feuille de Cu sont caractérisés par un signal homogène du C sur l'ensemble de la surface. L'intensité moyenne de ce signal du C est réduite de plus de la moitié, comparée à celle mesurée sur les supports précédents. Ces observations nous permettent de conclure à l'efficacité du revêtement-barrière contre la diffusion de la résine d'enrobage dans les supports. Les résultats nous permettent de valider la méthode de préparation proposée.

Toutefois, la nature du revêtement est un paramètre à considérer avec attention. En effet, il peut exister un risque d'interférences à l'analyse LIBS entre les constituants du revêtement et les éléments à détecter dans les échantillons. Il convient de veiller à ce que les constituants majoritaires du revêtement ne possèdent pas de raie d'émission risquant de se superposer aux raies d'intérêt. Cela pourrait se produire car nous avons observé que l'étape de polissage menait à disperser quelques résidus de revêtement au bord des sections polies. Cette observation a été faite par microscopie optique et illustrée en Figure 53. Il s'agit toutefois d'une contamination mineure car les sections sont rincées à l'eau distillée suite au polissage.

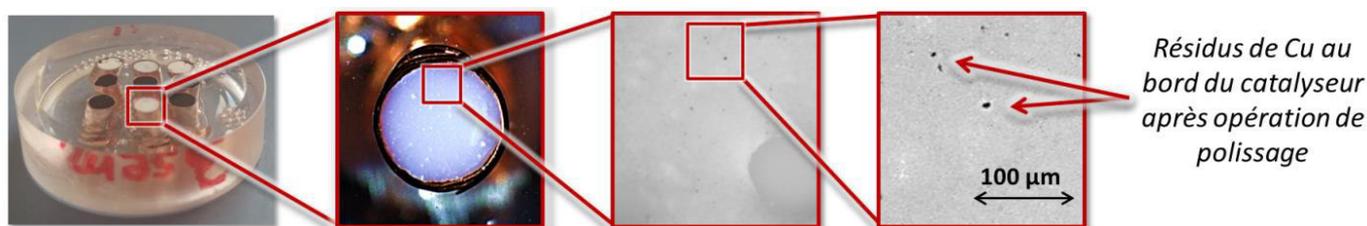


Figure 53 : Zoom à la surface du support catalytique suite à l'étape de polissage

Cette contamination peut s'avérer problématique lorsqu'on cherche à détecter des éléments en très faibles teneurs. Dans nos échantillons, les métaux (Ni, V) impliquent des concentrations de l'ordre de la ppm à la centaine de ppm. Une précaution à prendre afin de limiter le risque d'interférences à l'analyse LIBS du Ni et du V est de choisir un matériau pur comme revêtement-barrière et de connaître ses raies d'émission caractéristiques.

Plusieurs matériaux ont été sélectionnés et testés pour faire office de revêtement. Chacun d'eux est produit en films minces, possède une bonne ductilité, une pureté > 99,9 %, une imperméabilité chimique à la résine d'enrobage et à son solvant, et un coût raisonnable. Parmi eux, deux revêtements métalliques ont été testés : Cu et Sn. Ainsi que quatre revêtements polymères : polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polychlorure de vinylidène (PVDC) et polytétrafluoroéthylène (PTFE). A l'issue des tests de faisabilité de préparation, nous avons retenu trois matériaux : Cu (GoodFellow, CU000358), Sn (Goodfellow, SN000230) et PTFE (Goodfellow, FP301250). Les films polymères sont plus difficiles à appliquer à la main que les films métalliques. En l'occurrence les films de PE, PP et PVDC sont laborieux à manipuler et n'assurent leur rôle de barrière que dans 30 à 50 % des cas (résultats issus d'un contrôle par microscopie optique).

Les 3 matériaux retenus (Cu, Sn, PTFE) ont fait l'objet d'une étude d'interférences. A partir des bases de données du NIST et de Kurucz, nous avons regroupé les raies d'émission optique les plus intenses pour les quatre éléments à analyser dans les catalyseurs (C, Ni, V, Cl).

Les raies sont choisies de préférence dans la gamme ultraviolet (UV) ($\lambda < 400$ nm) parce qu'il s'agit de la gamme dans laquelle la détection de notre système est optimale (comme illustré au § II.3.E). Exception faite pour l'élément Cl, qui n'est détecté que dans la gamme du proche infrarouge (PIR) ($\lambda > 800$ nm). Nous avons étudié les interférences spectrales en fonction des différents revêtements disponibles. Les résultats sont donnés dans le Tableau 22.

Le symbole  signifie qu'une attention particulière doit être portée à l'analyse. Il indique qu'une raie d'émission appartenant à un élément du revêtement possède une longueur d'onde très proche de celle d'un élément d'étude, mais qu'il est possible de les distinguer. La précaution à prendre consiste à utiliser un réseau à haute résolution spectrale ($\Delta\lambda > 0,05$ nm) afin de séparer les raies d'émission à proximité. Cela constitue une contrainte de détection car un réseau qui possède une meilleure résolution spectrale couvre une gamme spectrale moins large (compromis illustré dans le Tableau 18 au § II.3.E).

On rappelle que les supports catalytiques d'étude possèdent une matrice alumine et que l'Al possède une raie d'émission atomique à 193,23 nm. Donc la raie d'émission optique du C à 193,09 nm est inexploitable dans notre cas car interférée par la matrice (cette raie du C est considérée usuellement comme la plus intense).

Eléments d'étude	Raies d'émission les plus intenses des éléments d'étude (nm)	Interférences constatées		
		Revêtement Cu	Revêtement Sn	Revêtement PTFE
		✓ : non, analyse possible X : oui, analyse impossible  : oui, analyse réalisable sous certaines conditions		
C	247,86	✓	 (Sn : 248,4 nm)	✓
	833,52	✓	✓	✓
Ni	231,38 / 232,02	✓	X (Sn : 231,7 nm)	✓
	300,28	 (Cu : 299,7 nm)	 (Sn : 300,9 nm)	✓
	341,48	X (Cu : 341,4 nm)	✓	✓
	352,44	X (Cu : 352,4 nm)	✓	✓
V	289,26 / 290,92 / 292,42	X (impuretés V)	X (impuretés V)	✓
	318,44	X (impuretés V)	X (impuretés V)	✓
	411,18	X (impuretés V)	X (impuretés V)	✓
Cl	837,59	✓	✓	✓
	858,58	 (Cu : 858,3 nm)	✓	✓

Tableau 22 : Interférences entre les éléments d'étude (C, Ni, V, Cl) et les différents revêtements

Sur les revêtements métalliques (Cu, Sn) nous avons détecté la présence d'impuretés de V, en quantité suffisante pour interférer avec le V dans les supports imprégnés d'asphaltènes (contenant 20 à 30 ppm de V). Nous illustrons cette observation en Figure 54. La figure compare l'analyse LIBS du V entre deux supports catalytiques préparés respectivement à partir d'un revêtement de PTFE et de Cu.

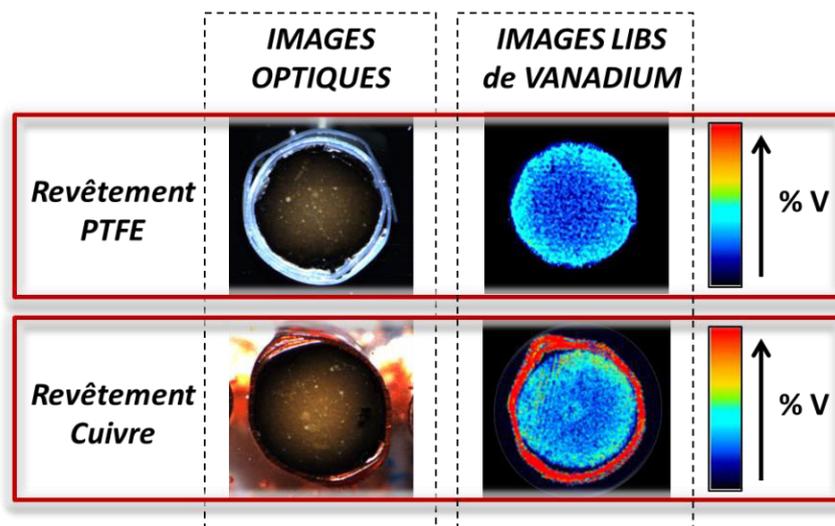


Figure 54 : Analyse LIBS du Vanadium dans les supports préparés à partir des revêtements de PTFE et de Cu

Dans les deux cas, l'analyse permet d'observer un gradient de V à la surface du support, comme attendu (diffusion des composés asphalténiques). Toutefois, pour l'échantillon préparé à partir du revêtement de Cu, on enregistre un signal intense du V sur le revêtement, ce qui indique la présence d'impuretés de V dans celui-ci. On observe par ailleurs une élévation du signal au bord de la section du support revêtu de Cu (caractérisée par des pixels verts et orange). Cela confirme la présence de résidus de Cu amenés en bord de section à l'étape de polissage (Figure 53). Sur le support revêtu de PTFE, aucun signal du V n'est mesuré sur le revêtement et aucun signal anormal n'est mesuré en bord de section, nous permettant de conclure que le revêtement PTFE est adapté à l'analyse du V.

Bien que le C soit un composant majoritaire du revêtement polymère (PTFE) nous ne rencontrons pas de problématique d'interférences lors de son utilisation pour l'analyse du C. Une première explication à ce constat est que le rinçage des sections (à l'issue du polissage) élimine de façon plus efficace les résidus de PTFE que les résidus métalliques. On n'observe pas de résidu de PTFE sur les sections polies contrôlées par microscopie optique. Une seconde explication est que la présence de carbone dans les supports catalytiques met en jeu des concentrations bien plus importantes (de quatre ordres de grandeur supérieures à celles du V) car les teneurs globales en C dans les supports vont de l'unité à la vingtaine de pourcent massique.

Le recours à un revêtement-barrière de type PTFE requiert l'ajout d'une étape dans le protocole de préparation. La verticalité des supports catalytiques mis en place dans le moule en plexiglas est une condition nécessaire (qui appartient aux prérequis rappelés en introduction). Or, les surfaces transversales des supports revêtus de PTFE ne sont pas parfaitement planes. Pour maintenir les supports à la verticale durant la coulée de la résine nous utilisons des clips (Figure 55.c). L'utilisation des clips réduit le nombre de grains qu'il est possible de préparer sur un même plot mais garantit la verticalité des extrudés. Avec cette méthode on prépare au maximum 11 grains par plot (dans le cas des supports d'HDT de notre étude).

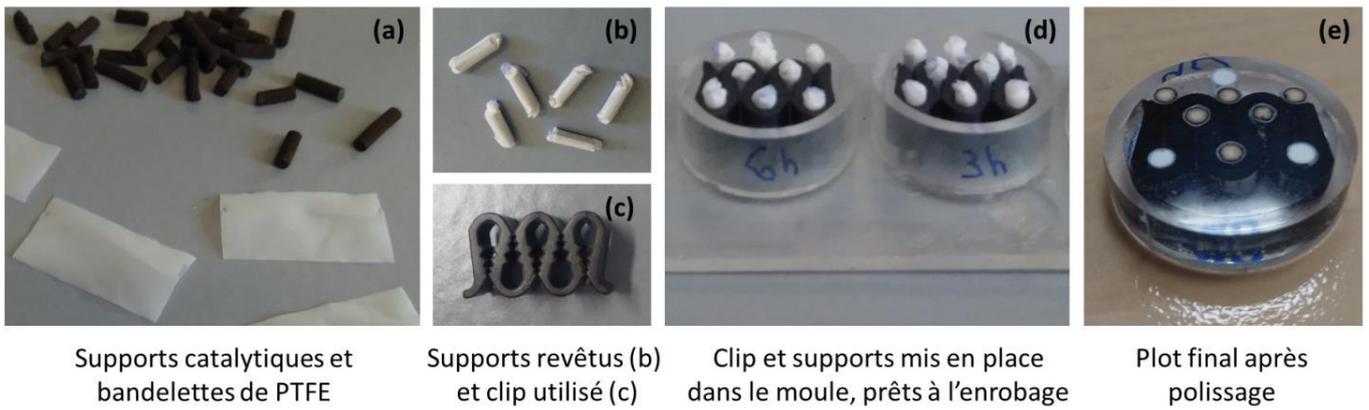


Figure 55 : Préparation des supports catalytiques en utilisant un revêtement-barrière de PTFE

Le diagnostic de la qualité de préparation est effectué grain par grain par microscopie optique (grandissements utilisés pour le contrôle : de $\times 100$ à $\times 500$). La méthode de préparation peut présenter trois facteurs d'échec, identifiés à l'usage :

- Pénétration de la résine entre le revêtement et le support catalytique (occurrence à 8 %) ;
- Rupture ou dégageement du support catalytique au polissage (occurrence à 6 %) ;
- Rupture ou dégageement du support catalytique lors du balayage laser (occurrence à 8 %).

En conclusion, l'emploi d'une telle méthode de préparation permet l'analyse LIBS simultanée de tous les éléments d'étude avec une bonne fiabilité pour l'analyse du C sur environ 80 % des supports préparés. L'approche est simple à mettre en œuvre et permet de préparer plusieurs grains sur un même échantillon.

En outre, les performances de la méthode de préparation ont été testées et validées sur plusieurs géométries de supports catalytiques. Précédemment sur les extrudés cylindriques, mais aussi sur les extrudés trilobes et sur les billes, comme l'illustre la Figure 56 par l'analyse LIBS du C.

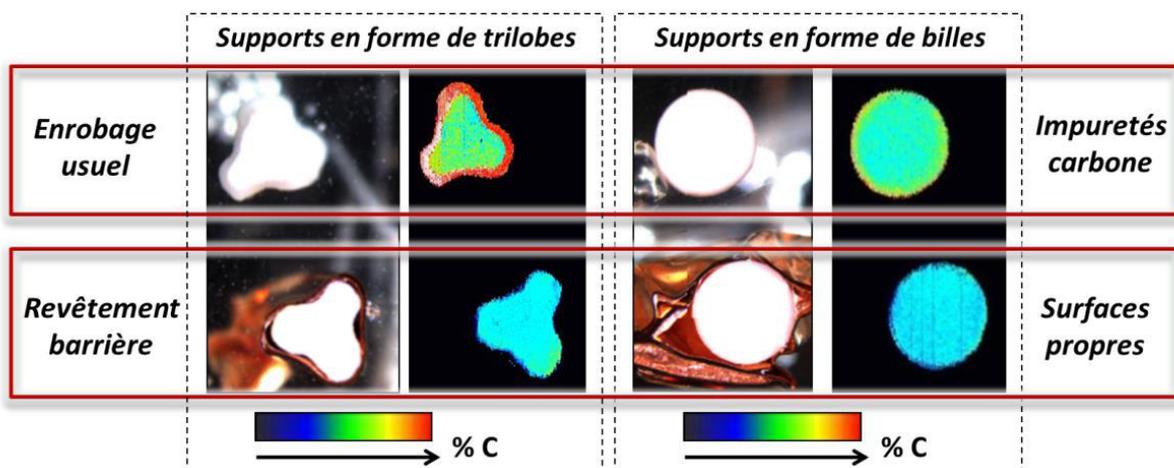


Figure 56 : Validation de la méthode de préparation sur plusieurs géométries de catalyseurs

Si le taux de réussite de la méthode est équivalent dans le cas des trilobes et des extrudés cylindriques, il est de seulement 60 % dans le cas des billes. Les supports de type bille se dégagent plus facilement du revêtement au moment du polissage ou du balayage du laser à l'acquisition LIBS.

Cet inconvénient peut être compensé par l'ajout d'une étape : on applique un point de colle cyanoacrylate (Super Glue 3 Précision, LOCTITE) entre le revêtement et le cul de la bille (appliqué du bout d'un cure-dent). Cette opération prévient le dégageement des supports et améliore grandement les performances de la méthode en regard de la préparation des billes. Nous nous sommes assurés par ailleurs que la colle ne diffusait pas dans la porosité de la bille jusqu'à la surface à analyser (Figure 57) ce qui se serait avéré problématique pour l'analyse du carbone.

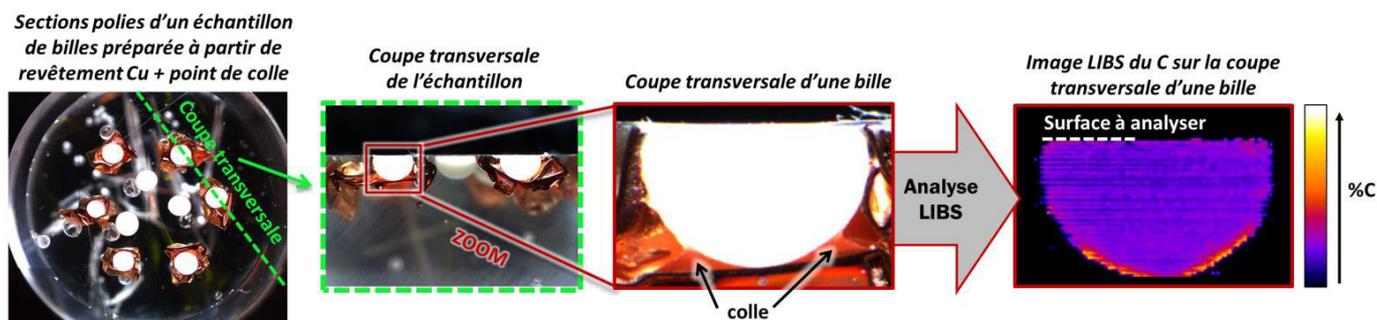


Figure 57 : Validation de la méthode de préparation proposée pour les billes

L'analyse LIBS de la coupe transversale d'un plot de billes nous permet de faire une image LIBS de la diffusion de la colle dans une bille. La présence de la colle est indiquée par un fort signal du C (en orange). L'image LIBS en Figure 57 nous permet de constater que la diffusion de la colle dans la bille reste faible et n'impacte pas la surface à analyser.

III.1.B.b Enrobage au métal de Wood

Nous proposons une alternative à l'emploi d'un revêtement-barrière, dont l'application à la main peut s'avérer laborieux dans le cas de petites dimensions ou de certaines géométries de catalyseurs (billes). La solution proposée ici est de remplacer la résine polymère par un enrobage au métal de Wood, ce qui élimine le risque d'introduction d'impuretés carbone dans les supports catalytiques.

Le métal de Wood est un alliage composé de quatre éléments métalliques (Pb, Bi, Cd et Sn) qui se caractérise par une température de fusion plus basse que celles observées généralement dans le cas des métaux (le métal de Wood passe de solide à liquide à 70 °C). Cette caractéristique nous permet de réaliser un enrobage métallique sans avoir à chauffer excessivement l'échantillon, ce qui risquerait de dénaturer les sections à analyser en désorbant les espèces adsorbées.

La méthode de préparation proposée par enrobage au métal de Wood est illustrée en Figure 58. Elle requiert de déposer les supports catalytiques individuellement, à l'aide d'une pince, sur un papier adhésif au fond d'un tube en aluminium cylindrique de 2,5 cm de diamètre qui servira de moule pour l'enrobage. Nous utilisons des tiges de métal de Wood pur (Fisher Chemical W/0350/48) dont la composition élémentaire est donnée dans le Tableau 23.

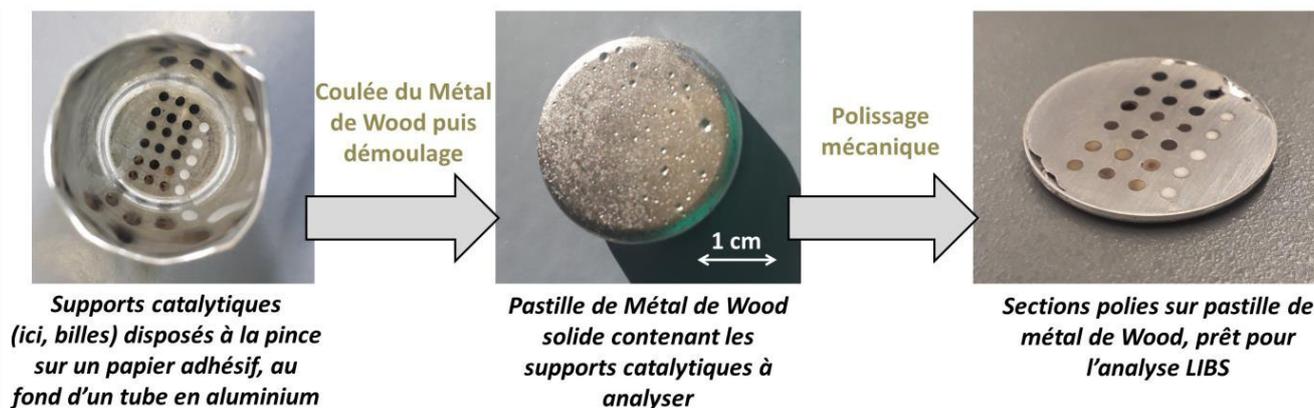


Figure 58 : Préparation de supports catalytiques utilisant un enrobage au métal de Wood

Elément	Teneur élémentaire (% massique)
Bi	50
Pb	25
Cd	12
Sn	12

Tableau 23 : Composition élémentaire du métal de Wood (Fisher Chemical W/0350/48)

Nous disposons une petite quantité de métal de Wood solide dans un récipient en aluminium, posé sur une plaque chauffante. Le thermostat de la plaque est réglé à 100 °C. Quand le chauffage débute, il suffit d'attendre 5 à 10 minutes avant d'obtenir un bain de métal liquide. En utilisant l'équipement de sécurité nécessaire (travail sous hotte, gants anti-brûlure) le métal liquide est versé au fond du moule en aluminium jusqu'à recouvrir intégralement les supports catalytiques. Au bout d'une heure, l'échantillon est solide et refroidi. On peut alors passer à l'étape de polissage.

Le métal de Wood possède un caractère non-mouillant de la surface d'alumine. L'avantage, c'est qu'il ne pénètre pas dans la porosité des supports (contrairement aux résines). L'inconvénient, c'est que les supports risquent de se dégager lors du polissage. Afin de prévenir ce problème, la face à polir doit être celle qui se trouve à l'opposé de la surface adhésive. De cette manière, les supports ne se dégagent ni au polissage, ni à cause du balayage laser lors de l'acquisition LIBS.

Comme pour la méthode précédente dans le cas des revêtements métalliques, il n'est pas possible de rincer parfaitement les surfaces suite au polissage. Il peut donc subsister des résidus métalliques sur les sections polies. Comme précédemment, on fait l'analyse des interférences entre le métal de Wood et les éléments de l'étude (C, Ni, V, Cl). Les résultats sont donnés dans le Tableau 24.

La méthode de préparation n'est pas adaptée à l'analyse des métaux (Ni, V). En revanche, aucune interférence n'a lieu dans le cas de l'analyse du Cl. Le C est également analysable, dans les domaines du PIR ou de l'UV, à 247,86 nm. L'analyse du C dans l'UV requiert toutefois l'utilisation d'un réseau qui confère une bonne résolution spectrale pour prévenir la superposition avec la raie du Pb.

Eléments d'étude	Raies d'émission les plus intenses des éléments d'étude (nm)	Interférences constatées avec le métal de Wood	
		✓ : non	X : oui, analyse impossible
C	247,86	⚠ (Pb : 247,64 nm)	
	833,52		✓
Ni	231,38 / 232,02		X (Sn : 231,7 nm)
	300,28		X (Bi : 299,3 nm / Sn : 300,9 nm)
	341,48	⚠ (Cd : 340,4 nm)	
	352,44	⚠ (Bi : 351,1 nm)	
V	289,26 / 290,92 / 292,42		X (Bi : 289,75 nm / Sn : 291,3 nm)
	318,44	⚠ (Sn : 317,5 nm)	
	411,18	⚠ (Bi : 412,2 nm)	
Cl	837,59		✓
	858,58		✓

Tableau 24 : Interférences entre les éléments d'étude et le métal de Wood

Le principal avantage de la méthode d'enrobage au métal de Wood est sa rapidité et sa simplicité. Elle ne requiert qu'1h30 pour la préparation d'un plot, incluant 10 minutes pour la disposition des échantillons, 1h de refroidissement après coulée du métal liquide, et 20 minutes de polissage. Chaque plot préparé peut contenir jusqu'à plusieurs dizaines de grains de catalyseurs.

III.1.C Influence des paramètres de polissage sur l'analyse LIBS

Le polissage mécanique est réalisé avec une polisseuse Buehler (AutoMet 250) pour tous les échantillons de notre étude. Quelle que soit la méthode d'enrobage choisie, les plots sont disposés sur le porte-échantillons possédant six cavités de 2,5 cm de diamètre chacune. Il est possible de polir au maximum six plots par séquence. Les plots sont maintenus, par l'intermédiaire de mandrins, au contact d'un disque abrasif de carbure de silicium (SiC) caractérisé par une granulométrie spécifique (la taille des grains de l'abrasif est donnée par un indicateur FEPA). Nous possédons 7 types de disques abrasifs présentés dans le Tableau 25.

FEPA disque abrasif	p120	p300	p600	p800	p1200	p2500	p4000
Taille des grains (µm)	125	46	28	22	15	8	< 5

Tableau 25 : Disques abrasifs de SiC disponibles pour le polissage mécanique

Le principe du polissage consiste à mettre en rotation le disque abrasif au contact des échantillons tout en refroidissant ceux-ci à l'aide d'un solvant de lubrification, qui permet également d'éliminer la plupart des résidus de polissage au cours de l'opération. A la fin de l'opération, l'échantillon est rincé par un solvant bien choisi, dans le but d'éliminer un maximum de résidus restants sur les sections.

L'étape de polissage se caractérise par différents paramètres tels que la vitesse de rotation du disque abrasif, la force exercée par les mandrins sur les échantillons, ainsi que les solvants utilisés pour le refroidissement et pour le rinçage. Usuellement, pour polir des supports catalytiques, on applique une force de 15 kN sur les mandrins et une vitesse de rotation du disque égale à 150 tours/min.

Dans cette partie nous illustrerons et nous discuterons l'influence de la granulométrie de polissage et du choix des solvants utilisés sur l'analyse LIBS.

III.1.C.a Influence de la granulométrie de polissage

Pour étudier l'influence des granulométries de l'abrasif (par extension, de l'état de surface) sur le signal mesuré en imagerie LIBS, nous préparons un plot de supports de catalyseur selon la méthode de revêtement-barrière au Cu. Ce plot est poli en 5 phases, détaillées dans le Tableau 26. Les sections polies sont analysées par LIBS en conditions identiques à l'issue de chaque phase de polissage, afin d'observer l'évolution du signal en fonction de l'état de surface de l'échantillon.

	Granulométrie disques (μm)	Temps de polissage (s)
Phase 1	125	6
Phase 2	125 / 46 / 28	6 / 12 / 24
Phase 3	125 / 46 / 28 / 22 / 15	6 / 12 / 24 / 45 / 90
Phase 4	125 / 46 / 28 / 22 / 15 / 8	6 / 12 / 24 / 45 / 90 / 180
Phase 5	125 / 46 / 28 / 22 / 15 / 8 / 5	6 / 12 / 24 / 45 / 90 / 180 / 360

Tableau 26 : Description des 5 phases de polissage réalisées

L'étude est réalisée sur le signal de l'Al (raie d'émission à 257,5 nm) qui est l'élément majoritaire de la matrice catalytique. Ainsi on s'épargne la présence d'hétérogénéités chimiques (le signal de la matrice est supposé homogène en tout point de la surface). De cette manière les hétérogénéités de signal observées proviennent des hétérogénéités de surface de l'échantillon. Les résultats sont illustrés en Figure 59.

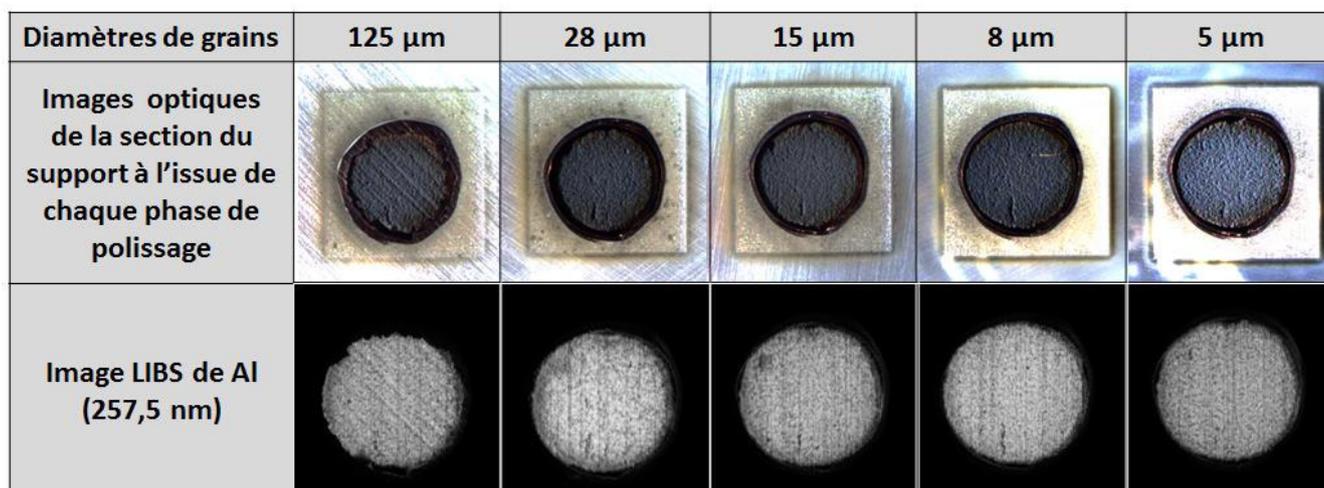


Figure 59 : Influence de l'état de surface sur les hétérogénéités de signal en imagerie LIBS

Les résultats permettent de constater tout l'intérêt d'un bon polissage pour l'analyse LIBS. De fortes hétérogénéités de signal sont visibles sur la section de grain à l'issue de la phase 1 (grains de SiC à 125 μm) et de la phase 2 (grains de SiC à 28 μm), indiquant que de telles granulométries ne sont pas suffisantes pour polir les sections à analyser en LIBS.

Afin d'évaluer de manière plus précise et quantitative la dispersion du signal dans chaque cas, on réalise une analyse statistique. On donne la moyenne et l'écart type de l'intensité du signal d'Al sur les sections ainsi que les coefficients de variation (RSD : Relative Standard Deviation) dans le Tableau 27 .

Granulométrie de polissage finale (μm)	125	28	15	8	< 5
Nombre de points considérés	11280	11318	11395	11389	11380
Intensité moyenne du signal d'Al 257,5 nm (cps)	20586	24153	21709	24096	20671
Ecart-type du signal d'Al 257,5 nm (u.a.)	5479	6271	4929	4769	4427
RSD (%)	26,6	26	22,7	19,8	21,4

Tableau 27 : Etude de la dispersion du signal d'Al en fonction du polissage

Comme on pouvait s'y attendre, les RSD sont plus élevés dans le cas des phases de polissage 1 et 2. Cette dispersion diminue par la suite, et stagne au même ordre de grandeur entre les phases 3, 4 et 5. Ainsi, le polissage des supports de catalyseurs pour l'imagerie LIBS semble nécessiter une granulométrie $\leq 15 \mu\text{m}$. Puisque l'expérience confirme la dépendance entre les fluctuations du signal LIBS et l'état de surface, c'est le polissage le plus fin qui sera mis en œuvre pour préparer les sections de catalyseur (granulométrie $< 5 \mu\text{m}$).

III.1.C.b Influence du solvant de refroidissement

L'utilisation d'un solvant de refroidissement à l'étape de polissage est nécessaire pour éviter une rapide montée en température due aux frottements entre l'échantillon et l'abrasif. Les solvants de refroidissement usuellement utilisés pour le polissage des supports catalytiques sont l'eau et l'heptane. Nous avons évalué l'impact de l'un ou de l'autre de ces solvants sur l'analyse LIBS du C. Pour cela, deux lots de supports catalytiques frais ont été polis, respectivement à l'eau et à l'heptane, toutes autres conditions de préparation identiques (revêtement-barrière Cu). La Figure 60 permet de rendre compte de l'influence du solvant de refroidissement sur l'analyse du C. Elle présente le résultat de l'imagerie LIBS du C, donne les valeurs moyennes $I_{moy}(C)$ du signal du C mesurées sur les sections ainsi que le RSD correspondant.

Cette étude ayant été réalisée sur des supports frais, les deux échantillons possèdent la même teneur homogène de C résiduel initial. Les différences observées sur le signal du C entre les deux échantillons résultent du solvant de refroidissement utilisé. Les résultats montrent que l'utilisation de l'heptane induit une contamination de l'échantillon détectée à l'analyse LIBS. Le signal provenant de la matrice (Al : 257,5 nm) a par ailleurs été mesuré sur les deux échantillons pour nous assurer que les résultats sont comparables.

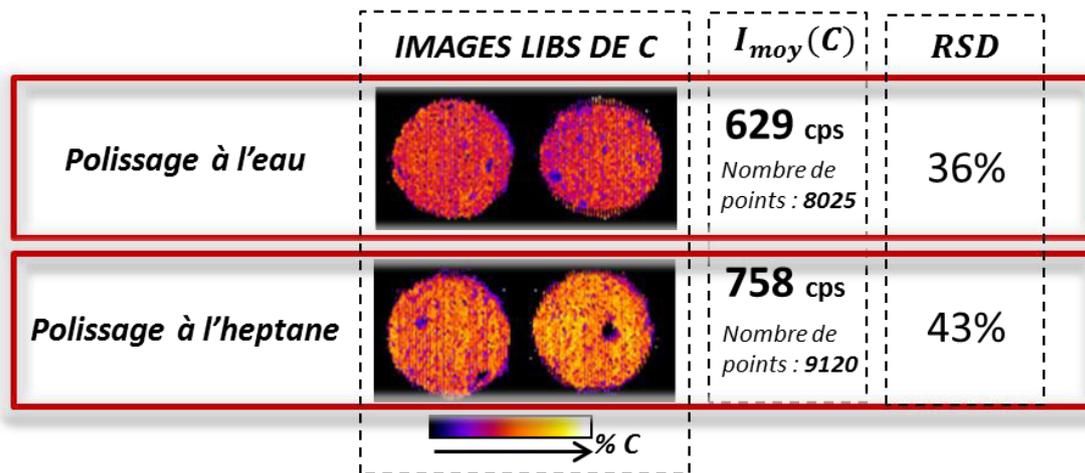


Figure 60 : Imagerie LIBS du C en fonction du solvant de refroidissement

Le signal moyen du C montre une variation relative de +20 % sur un polissage à l'heptane par rapport à un polissage à l'eau. Afin de limiter l'introduction d'impuretés dans les supports, nous choisissons l'eau comme solvant de refroidissement pour l'ensemble de notre étude.

III.1.C.c Choix du solvant de rinçage

Afin d'évaluer l'influence du solvant de rinçage suite au polissage, une expérience similaire à la précédente a été réalisée. Les solvants disponibles au laboratoire pour rincer nos échantillons sont l'eau distillée et l'éthanol. Le rinçage est une étape nécessaire qui permet d'éliminer les résidus d'enrobage ou de SiC amenés sur les sections lors des opérations de polissage. Deux lots de supports catalytiques frais ont été polis à l'eau puis rincés, respectivement à l'eau et à l'éthanol, toutes autres conditions de préparation identiques. L'observation des surfaces au microscope optique a révélé que l'élimination des résidus était plus satisfaisante (mais imparfaite) avec un rinçage à l'éthanol plutôt qu'avec un rinçage à l'eau. Cependant, l'analyse LIBS du C en Figure 61, montre qu'un rinçage à l'éthanol induit une contamination supérieure, révélée par une variation relative de +17 % du signal moyen de C par rapport au rinçage à l'eau. C'est pourquoi tous les échantillons de notre étude seront rincés à l'eau distillée.

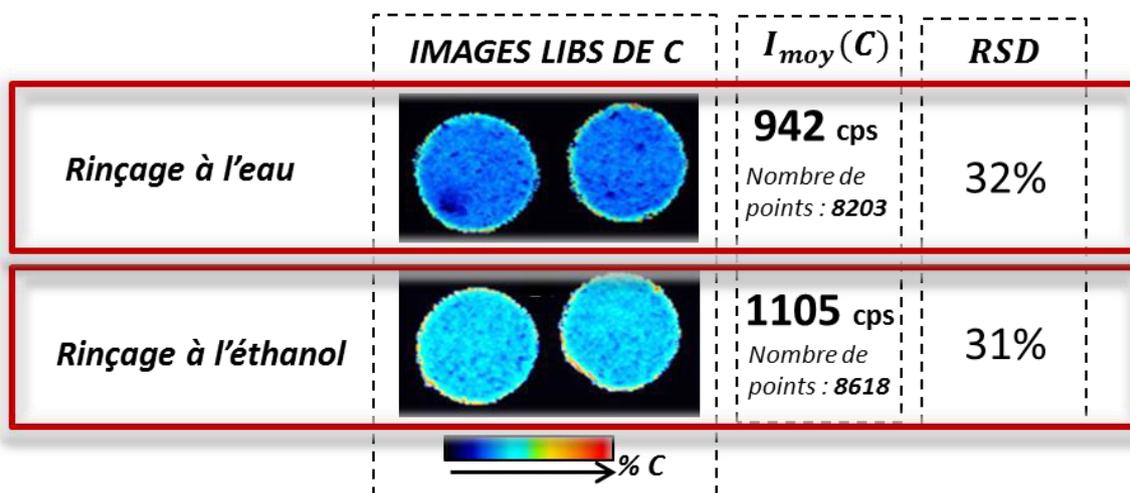


Figure 61 : Imagerie LIBS de C en fonction du solvant de rinçage

III.1.C.d Influence de l'humidité de l'échantillon sur l'analyse LIBS

Dans l'expérience suivante nous analysons deux lots de supports catalytiques frais identiques, préparés dans les mêmes conditions. Les deux lots de supports sont analysés au cours de la même séquence LIBS, plusieurs jours après leur préparation. L'un des deux lots est humidifié à l'eau distillée à l'aide d'une pipette, quelques secondes avant de lancer l'analyse. Les résultats de l'imagerie LIBS de l'Al (raie à 237,31 nm) et du C (raie à 247,86 nm) ainsi que les intensités moyennes correspondantes ($I_{moy}(Al)$ et $I_{moy}(C)$) sont comparés entre les deux lots de supports en Figure 62. Le signal de la raie d'Al à 237,31 nm montre une variation relative de -13 % sur la surface humide par rapport à la surface sèche. Le signal de la raie du C à 247,86 nm est quant à lui doublé.

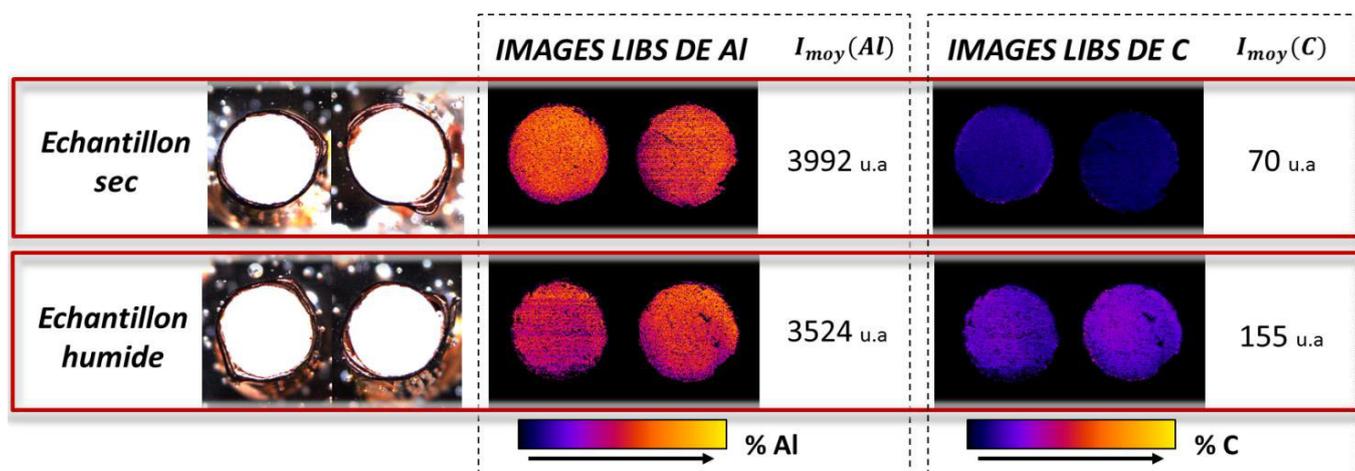


Figure 62 : Influence de l'humidité de l'échantillon sur le signal LIBS

Cette expérience nous permet de constater l'influence de l'humidité de la surface d'alumine sur la mesure LIBS. Elle confirme l'existence d'effets de matrice attribués au taux d'humidité d'une surface dans la littérature. On s'attendait à constater une diminution de l'intensité du signal d'émission sur la surface humide, comme c'est le cas pour le signal d'Al. Les molécules d'eau occupent une certaine fraction de la matière vaporisée lors d'une ablation laser sur une surface humide, laissant moins d'énergie pour la vaporisation du matériau (enthalpie d'évaporation de l'eau de l'ordre de 3,4 eV / molécule). En outre, la densité électronique du plasma induit est moins importante suite à l'ablation d'une surface humide [266] résultant en un plasma moins émissif. Le fait de constater un signal du C plus élevé sur la surface humide provient peut-être du fait que l'eau déposée en surface de l'échantillon n'est pas pure (la pipette utilisée était peut-être souillée). Nous n'entrerons pas davantage dans l'analyse de ces effets de matrice, mais leur existence nous impose de procéder à un séchage de chaque échantillon en sortie de polissage pour pouvoir comparer les analyses entre elles. On procédera à un séchage à l'étuve à 50°C pendant au moins 30 minutes en sortie de polissage. Si on craint de dénaturer l'échantillon à l'étuve, on préparera les échantillons à l'avance afin de laisser au moins une demi-journée entre le polissage et l'analyse LIBS (séchage à l'air ambiant).

III.1.C.e Protocole de polissage des échantillons pour l'analyse LIBS

En vue d'une première analyse

Le paramétrage de l'étape de polissage, quel que soit le type d'enrobage préalable et le type de support catalytique, est donné dans le Tableau 28.

Nature de l'abrasif	Vitesse de rotation du disque	Force exercée par le mandrin	Solvant de refroidissement	Solvant de rinçage
Carbure de silicium (SiC)	150 tours/min	15 kN	eau	eau

Tableau 28 : Paramétrage du polissage mécanique

Le protocole de polissage consiste en l'utilisation successive des différents disques abrasifs de SiC, en réduisant à chaque étape la finesse des grains, jusqu'à la granulométrie finale (dans notre cas < 5 μm , disque p4000). Chaque étape est caractérisée par un temps de polissage qui va dépendre de l'échantillon.

Pour des supports catalytiques de type extrudés, nous préconisons le protocole de polissage se trouvant dans le Tableau 29. Ce protocole vaut pour nos matériaux, mais il pourra être nécessaire d'ajuster les temps de polissage en fonction de la porosité et de la dureté des échantillons à polir. Dans le cas des billes, le protocole de polissage doit être ajusté en fonction du diamètre de celles-ci car elles doivent être polies jusqu'à mi-diamètre.

FEPA disque	p120	p300	p600	p800	p1200	p2500	p4000
Taille grains (μm)	125	46	28	22	15	8	< 5
Temps (s)	Jusqu'à découvrir la surface de l'extrudé	12	24	45	90	180	360
Nombre disques	1	1	1	1	1	2 \times 90s	3 \times 120s

Tableau 29 : Protocole de polissage des grains enrobés en vue d'une première analyse LIBS

Les surfaces doivent être rincées à l'eau distillée entre chaque changement de disque. Le contrôle de la qualité finale des sections polies grain à grain peut être effectué par microscopie optique (grandissements utilisés pour le contrôle : de $\times 100$ à $\times 500$).

En vue d'une nouvelle analyse

Les plots d'extrudés peuvent être analysés plusieurs fois, moyennant un repolissage intermédiaire entre deux analyses LIBS (ce n'est pas vrai dans le cas des billes, car sauf en cas de composition homogène, la seule section d'analyse d'intérêt se trouve au mi-diamètre). Le protocole de repolissage des plots d'extrudés n'est pas identique au premier. La taille des cratères formés sur nos échantillons lors de l'ablation laser en LIBS est de l'ordre de la dizaine de microns (ce point sera développé au chapitre suivant).

Ainsi, il est suffisant d'amorcer le repolissage d'une surface ablatée avec un disque FEPA p1200 (grains de 15 μm). Le protocole de repolissage complet est donné dans le Tableau 30.

FEPA disque	p1200	p2500	p4000
Taille grains (μm)	15	8	< 5
Temps (s)	25	50	100
Nombre disques	1	1	1

Tableau 30 : Protocole de repolissage des grains enrobés en vue d'une nouvelle analyse LIBS

III.1.D Solutions pour l'analyse d'un grain individuel sans enrobage

Les méthodes de préparation proposées précédemment s'appliquent à l'analyse de lots de supports (échantillon contenant une à plusieurs dizaines de supports). Ces méthodes permettent de valider chacun des prérequis sur l'échantillon pour une analyse LIBS robuste et répétable, mais elles impliquent des temps de préparation de l'ordre de l'heure (de 1 h 30 à 3 h 30, en fonction de la méthode choisie). Dans ce paragraphe, nous souhaitons proposer des solutions de préparation rapides et adaptées à l'analyse LIBS d'un grain individuel de supports catalytiques, ou à l'analyse grain par grain de plusieurs grains. Les prérequis restent les mêmes que précédemment : immobilité, planéité et propreté de la surface à analyser.

De précédents travaux menés au sein de notre équipe ont démontré que le tranchage transversal d'un extrudé de catalyseur, à l'aide d'une lame de scalpel, permettait d'obtenir une surface plane [267]. Afin d'assurer l'immobilité du demi-grain préalablement tranché, nous proposons deux solutions de maintien. La première solution de maintien proposée est l'utilisation d'un petit mors de mandrin, de diamètre adapté à celui de l'extrudé, et d'une pince de serrage circulaire (de type pince-mandrin) (Figure 63).

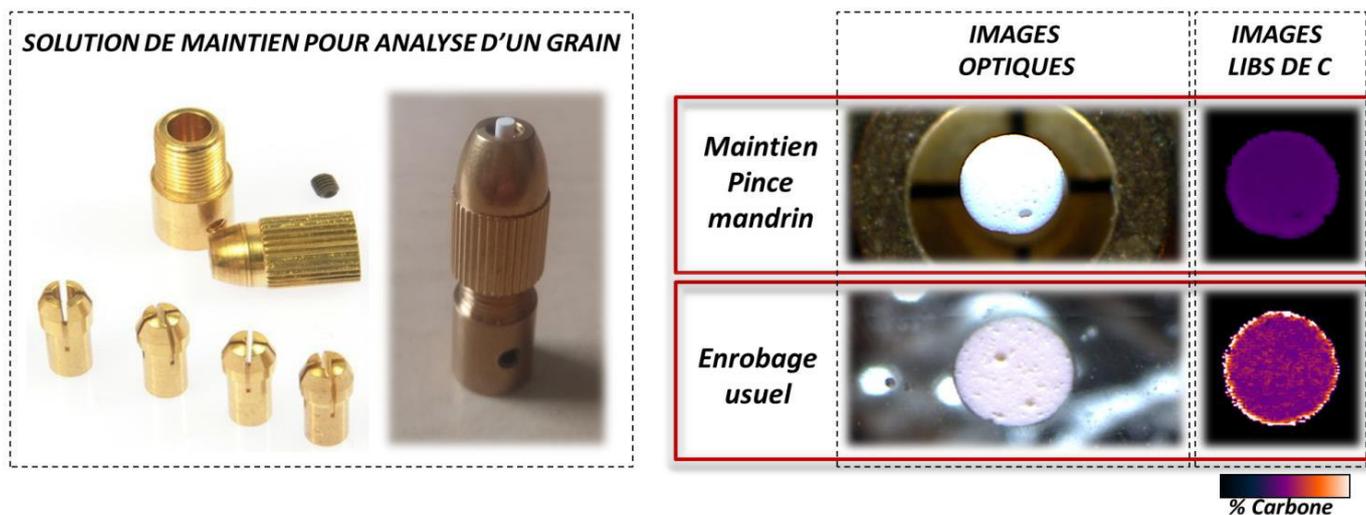


Figure 63 : Méthode de maintien pour l'analyse LIBS d'un grain catalytique et sa validation

La Figure 63 illustre la validation de cette solution de maintien. On donne le résultat de l'imagerie LIBS du C sur un support frais maintenu par la pince mandrin, par comparaison à l'imagerie LIBS du C sur un support frais enrobé en résine (méthode usuelle).

On vérifie que le signal du C mesuré sur la surface du support non-enrobé est homogène. La surface du support analysé individuellement peut-être polie ou non (dans notre exemple, elle a été polie).

Pour réaliser le polissage, le support doit être maintenu dans la pince à la verticale, sans appliquer de pression, au contact d'un disque abrasif de SiC en rotation. La vitesse de rotation du disque doit être prise inférieure à 100 tours/min afin de prévenir la rupture du grain. Nous préconisons le protocole de polissage manuel donné dans le Tableau 31.

Taille de grains (μm)	22	15	8	< 5
Temps (s)	5	10	20	40
Nombre de disques	1	1	1	1

Tableau 31 : Protocole de polissage manuel d'un extrudé individuel maintenu dans une pince-mandrin

L'état de la surface au fil du polissage a été contrôlé par microscopie optique, pour preuve de l'efficacité du protocole préconisé (Figure 64). L'image finale montre une surface exempte de rugosités, adaptée à l'analyse LIBS. La méthode proposée est simple, et rapide à mettre en œuvre. Son principal inconvénient est qu'elle requiert un tranchage parfaitement perpendiculaire à l'axe de l'extrudé. A défaut, la surface finale du support maintenu dans la pince se retrouve inclinée vis-à-vis du laser.

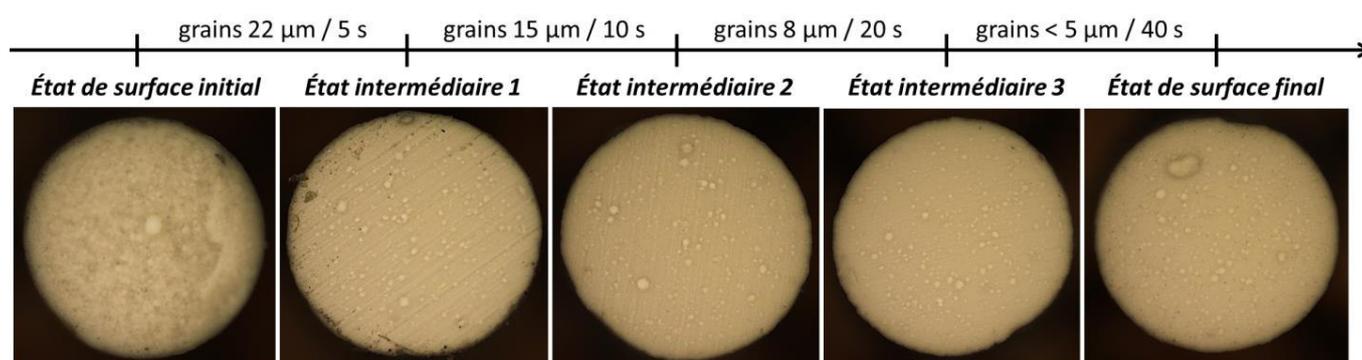


Figure 64 : Image optique de la surface d'un support au long de la phase de polissage manuel

La compensation de cette éventuelle inclinaison peut être faite en remplaçant la pince, à l'issue de l'opération de polissage, par un morceau de pâte adhésive pour maintenir le support sur la plateforme LIBS. La pâte souple permet d'incliner légèrement l'extrudé afin d'aligner la surface à analyser par rapport au plan focal de l'objectif focalisant le laser.

III.1.E Bilan relatif à la préparation des catalyseurs pour l'analyse LIBS

Nous avons développé plusieurs méthodes de préparation de supports catalytiques et de catalyseurs pour l'analyse LIBS. Chacune de ces méthodes permet de réduire l'introduction d'impuretés dans les échantillons par rapport à la méthode de préparation usuelle. Ces méthodes sont donc adaptées à l'analyse LIBS du C et d'autres éléments en trace dans les matrices catalytiques.

Le choix de la méthode à employer va dépendre du type d'échantillon et des objectifs de l'analyse. Dans notre étude, les échantillons ainsi que les objectifs sont variés. Les paragraphes suivants résument les méthodes de préparation retenues dans chaque cas.

Pour récapituler, nous avons le choix entre :

- Trois méthodes de préparation adaptées à l'analyse de plusieurs supports catalytiques à la fois :
 - o méthode du revêtement-barrière au Sn ou au Cu avec enrobage en résine ;
 - o méthode du revêtement-barrière au PTFE avec enrobage en résine ;
 - o méthode d'enrobage au métal de Wood ;

- Deux méthodes adaptées à l'analyse de grain individuel :
 - o méthode par maintien à la pince-mandrin ;
 - o méthode par maintien à la pâte adhésive.

III.1.E.a Méthode de préparation retenue pour les supports HDT

L'analyse des supports catalytiques de procédé d'HDT doit permettre la compréhension des phénomènes de transfert de masse intragranulaires des asphaltènes. Ce volet d'étude implique l'analyse de plusieurs catégories de supports, caractérisées par des asphaltènes d'origines différentes et des temps d'imprégnation différents, comme illustré dans le Tableau 10 au § II.1.A.c. Dans chaque catégorie il nous faudra analyser plusieurs grains de manière à pouvoir réaliser une étude statistique. Nous avons donc besoin d'une méthode de préparation adaptée à l'analyse de plusieurs supports à la fois.

Les éléments d'étude sont le Ni, le V et le C. Les échantillons mettent en jeu des concentrations de l'ordre de la ppm pour les métaux (Ni, V) (Tableau 11). La méthode d'enrobage au métal de Wood est donc à proscrire dans ce cas, du fait des interférences impliquées (Tableau 24). Il en va de même pour l'utilisation des revêtement-barrières métalliques (Cu et Sn) qui contiennent des impuretés de V (Tableau 22, Figure 54).

La méthode de préparation retenue pour l'analyse LIBS du Ni, du V et du C dans les supports HDT imprégnés d'asphaltènes est la méthode du revêtement-barrière au PTFE avec enrobage en résine. Pour chaque catégorie de support, on préparera un plot contenant 9 grains, dont 6 grains imprégnés, et 3 grains de supports frais (pour servir de référence), comme illustré en Figure 55.

III.1.E.b Méthode de préparation retenue pour les catalyseurs de reformage

L'analyse des catalyseurs de reformage consiste, d'une part, à analyser la répartition du C, afin d'évaluer l'empoisonnement de ces catalyseurs par le coke. D'autre part, elle consiste à analyser le Cl, comme traceur de la fonction acide. Nous avons vu au § II.1.B. que ce volet nécessite l'analyse de plusieurs catégories de catalyseurs, différant par leur teneur globale en coke, en Cl, ou encore par leurs caractéristiques physico-chimiques.

Nous avons donc besoin d'une méthode de préparation adaptée à l'analyse de plusieurs supports à la fois. Nous disposons en tout de deux familles de catalyseurs de reformage, qui diffèrent par leur géométrie. D'une part, des catalyseurs extrudés cylindriques (reformage en lit fixe) et d'autre part des catalyseurs sous forme de billes (reformage CCR).

Nous avons montré au § III.1.B.a. que dans le cas des billes l'application manuelle d'un revêtement-barrière pouvait s'avérer fastidieux et ne possédait pas un bon rendement. L'enrobage au métal de Wood a prouvé son efficacité pour la préparation des billes et permet un gain de temps de préparation non négligeable par rapport à la méthode du revêtement-barrière. De plus, aucune interférence n'interdisant l'analyse du C ou du Cl n'a été constatée avec cette méthode (Tableau 24). Pour ce qui est des extrudés cylindriques, les trois méthodes de préparation développées pour l'analyse de plusieurs grains à la fois pourraient convenir, comme le révèlent les différentes études d'interférences sur la détection du C et du Cl. La méthode la plus rapide des trois est la méthode d'enrobage au métal de Wood.

La méthode de préparation retenue pour l'analyse LIBS du C et du Cl dans les catalyseurs de reformage est la méthode d'enrobage au métal de Wood.

III.1.E.c Méthode de préparation retenue pour le suivi de la maturation

L'étude du procédé de maturation sera réalisée sur des supports catalytiques extrudés en forme de trilobes, par le suivi de la répartition élémentaire du Ni (précurseur de la phase active) et du C (traceur de l'acide utilisé en tant qu'additif). Comme cela a été illustré au § II.1.C.c, les extrudés seront imprégnés grain par grain, plongés individuellement dans une solution d'imprégnation donnée. Une fois prélevé de la solution, chaque support repose durant un temps donné (durant lequel se déroule la maturation). Lorsque le temps de maturation désiré est atteint, le support est coupé en deux, transversalement au moyen d'une lame de scalpel, de façon à interrompre le procédé de maturation. Chaque grain issu de ce processus doit être analysé individuellement par LIBS. Les supports utilisés dans notre étude étant relativement fragiles, il s'est révélé difficile de réaliser une découpe parfaitement perpendiculaire à l'axe de l'extrudé.

La méthode retenue pour l'analyse LIBS du Ni et du C dans les supports extrudés est la méthode d'analyse de grain individuel, sans polissage, par maintien à la pâte adhésive.

L'étude de la maturation est à distinguer des deux autres études applicatives réalisées dans la thèse. Ici, on cherche à caractériser l'évolution des grains au cours d'un même procédé (à différents instants). Il ne s'agit pas de caractériser les grains en sortie de différents procédés, entre lesquels on a changé les conditions opératoires, et dont l'état est figé (cas de l'étude des asphaltènes dans les grains d'HDT et du coke dans les catalyseurs de reformage). L'absence de polissage ici cause bien-sûr quelques hétérogénéités sur le signal. Néanmoins nous avons fait le choix de privilégier la représentativité des sections de grain en regard du processus de maturation étudié. Le grain en maturation est un système en évolution, qui implique des phénomènes de migration en phase liquide et dans le grain, dont la nature risque d'être modifiée lors d'un polissage.

De même, on ne sèche pas les grains à l'étuve avant de les analyser. Les grains sont analysés à l'état humide (imprégnés de solution) comme pour assurer un suivi in-situ.

Ce que nous proposons, dans le but de compenser au moins en partie les hétérogénéités initiales liées à l'absence de polissage, c'est de procéder à plusieurs balayages laser successifs de la section, en profondeur. La Figure 65 ci-dessous illustre la réduction des hétérogénéités du signal (illustration sur le signal d'Al) à mesure des balayages.

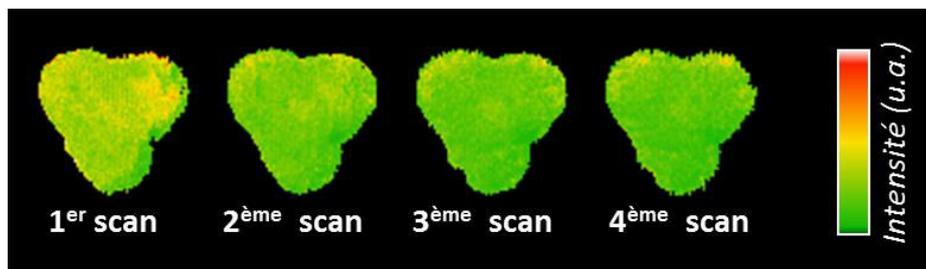


Figure 65 : Images LIBS du signal d'Al sur une section de grain à plusieurs balayages successifs

Des méthodes de préparation adaptées ayant été décidées pour chacun des matériaux d'étude, la prochaine étape du développement expérimental de notre stratégie d'analyse LIBS de catalyseurs hétérogènes, est l'optimisation des paramètres expérimentaux et de l'acquisition LIBS sur les matrices catalytiques.

CHAPITRE III.2 - Paramétrage des acquisitions LIBS sur catalyseurs

III.2.A Problématique du paramétrage de l'acquisition LIBS

Lors de l'étude bibliographique, nous avons identifié trois principaux critères de performances de l'analyse LIBS (au § I.4.E.c) en lien étroit avec le processus d'ablation-laser :

- **La sensibilité**, liée à la quantité de masse ablatée et à la capacité d'excitation de l'impulsion laser ;
- **La stabilité du signal**, liée à la répétabilité de l'ablation tir à tir ;
- **La résolution spatiale de la mesure**, liée à la dimension des cratères d'ablation, ainsi qu'aux effets de diffusion thermique et d'onde de choc. Il convient de définir un pas de mesure (distance entre deux tirs consécutifs) supérieur à la dimension du cratère afin d'atteindre la résolution ultime.

Nous avons vu que ces paramètres n'évoluaient pas de manière indépendante, et que l'enjeu de tout le travail d'optimisation de l'acquisition LIBS serait de trouver le meilleur équilibre entre ces paramètres pour une application donnée. De fait, il n'existe aucun protocole d'acquisition standardisé. Nos objectifs dans cette partie seront :

- d'évaluer l'influence des paramètres expérimentaux sur les performances de l'analyse LIBS de matrices catalytiques hétérogènes, fragiles et poreuses. Nous raisonnons pour cela sur des observations moyennes du signal, ce qui permet de s'affranchir de la variation du signal due à l'hétérogénéité de l'échantillon ;
- de proposer des paramétrages optimaux adaptés à l'analyse de nos trois systèmes d'étude :
 - o diffusion du Ni, du V et du C dans les supports de procédé d'HDT ;
 - o répartition spatiale du coke (C) et du Cl dans les catalyseurs de reformage catalytique ;
 - o suivi du Ni et du C dans les catalyseurs-modèles à différentes étapes du procédé de maturation.

Les raies d'émission présentes sur un même spectre n'obéissent pas toutes aux mêmes lois d'évolution en fonction des différents paramètres. Dans la mise en œuvre de notre étude paramétrique, il faut donc considérer le comportement de l'ensemble du spectre sur la gamme spectrale choisie plutôt que de considérer le comportement individuel de chaque raie. L'enjeu du paramétrage sera d'atteindre une excellente dynamique du signal (il s'agit d'optimiser le signal des raies d'émission, aussi bien pour les éléments majeurs de la matrice que pour les traces). A noter que les raies présentant des phénomènes de saturation sont à proscrire dans l'extraction de l'information chimique.

III.2.B Choix des raies d'émission et des gammes spectrales

Toute démarche d'optimisation commence par le choix de raies d'émission d'intérêt pour extraire l'information analytique relative à chaque élément analysé. Dans le même temps, en fonction du besoin identifié pour l'application ciblée, il convient de choisir la bonne gamme spectrale d'étude pour permettre la détection simultanée d'un maximum d'éléments.

Nous avons vu au § I.4.C.c que les raies d'émission utilisées pour l'extraction de l'information analytique doivent obéir à certains critères, et notamment :

- on choisira des raies pour lesquelles le phénomène d'auto-absorption peut être négligé ;
- on choisira des raies qui ne sont pas saturées ;
- on choisira des raies qui ne sont pas interférées.

L'envergure du phénomène d'auto-absorption va dépendre des caractéristiques du plasma (densité électronique, température) ainsi que de la composition de l'échantillon. La saturation dépend quant à elle majoritairement du paramétrage de la détection. En revanche **l'étude des interférences spectrales doit être faite en amont de la démarche d'optimisation pour guider le choix des raies d'émission d'intérêt.**

Nous avons déjà réalisé l'étude des interférences liées aux méthodes de préparation, mais il reste à considérer les interférences existantes entre la composition de la matrice elle-même et les éléments d'intérêt de l'étude. Nous avons identifié les éléments majoritaires en présence dans la matrice alumine des catalyseurs, en réalisant l'analyse LIBS d'un support frais, dans les gammes de l'UV et du PIR. La Figure 66 illustre le spectre obtenu dans une gamme de l'UV (où la détection de notre système est optimale). A l'aide des bases de données du NIST et Kurucz nous avons identifié les éléments présents dans la matrice alumine.

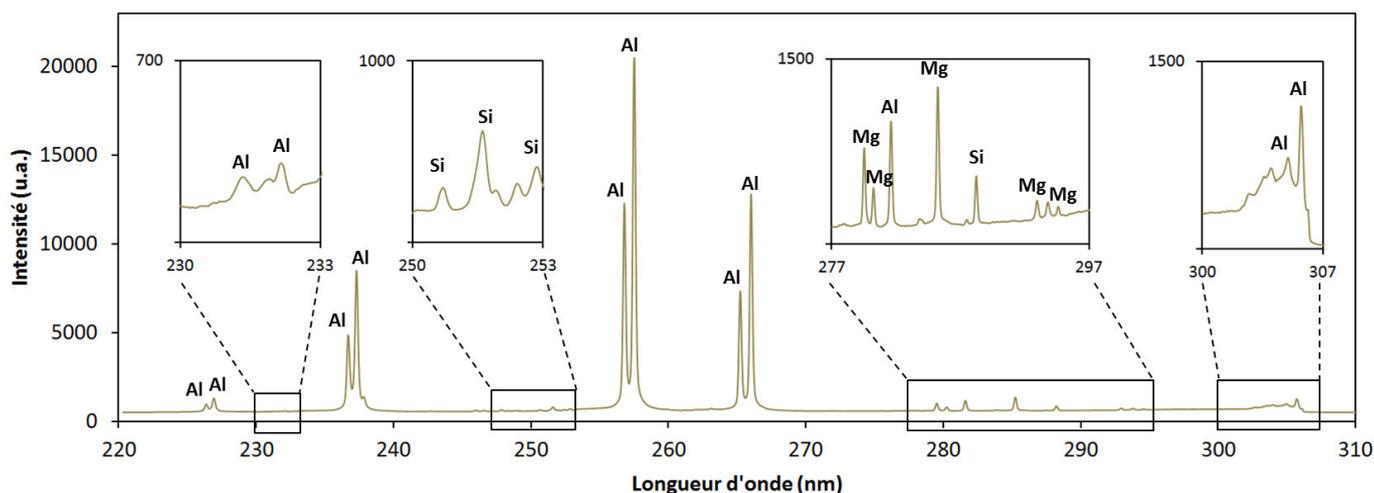


Figure 66 : Exemple d'un spectre obtenu par analyse LIBS - UV de la matrice support d'alumine

La matrice alumine est principalement composée d'Al, de Si et de Mg. Les raies les plus intenses pour ces éléments dans les gammes de l'UV (entre 220 et 400 nm) et du PIR (entre 800 et 860 nm) sont données dans le Tableau 32.

Les raies soulignées représentent les raies les plus intenses. Nous suspectons également la présence de traces de certaines terre-rares donnant de très petits signaux (tels que Dy, La, Te) ou encore de Ca et de Fe. Il s'agit probablement de traces provenant du minerai d'alumine natif ou d'impuretés issues du procédé de synthèse industriel de l'alumine. A noter que tous ces éléments sont caractérisés par un signal homogène sur les surfaces analysées.

	Raies atomiques dans l'UV (nm)	Raies ioniques dans l'UV (nm)
<u>les plus intenses</u> / intenses / les moins intenses		
Al	220,47 / 221,00 / <u>226,35</u> / <u>226,91</u> / 232,16 / <u>236,70</u> / <u>237,31</u> / <u>256,80</u> / <u>257,51</u> / <u>265,25</u> / <u>266,04</u> / 305,71 / <u>308,21</u> / <u>309,27</u> / <u>394,40</u> / <u>396,15</u>	281,64 / 358,66
Si	212,44 / 221,67 / 250,69 / 251,61 / 252,85 / 263,13 / <u>288,16</u>	/
Mg	<u>285,21</u> / 382,93 / 383,22 / 383,82	<u>279,56</u> / <u>280,27</u> / 292,86 / 293,65
	Raies atomiques dans le PIR (nm)	Raies ioniques dans le PIR (nm)
<u>les plus intenses</u> / intenses / les moins intenses		
Al	800,32 / 806,60 / 807,54	/
O	777,28 / 822,18 / <u>844,64</u>	/
Si	823,06 / 830,67 / 841,79	/
Mg	809,87 / 821,30 / 831,02 / 834,61	/

Tableau 32 : Raies principales dans l'UV et le PIR des éléments majoritaires de la matrice d'alumine

III.2.B.a Raies d'intérêt et gammes spectrales pour l'étude du C, Ni et V dans les supports d'HDT en alumine

Les éléments cible de l'analyse des supports d'HDT sont le C, le Ni et le V. Les gammes de concentration mises en jeu dans les échantillons ont été données dans le Tableau 11. Les métaux Ni et V engagent de très faibles teneurs de l'ordre de la ppm et sont par conséquent facilement sujets aux interférences. Le Tableau 33 donne les interférences identifiées entre les éléments d'étude et les éléments de la matrice dans l'UV. Nous n'avons identifié que quelques raies d'émission accessibles : la raie du C à 247,86 nm, les raies du Ni à 341,48 nm et à 352,44 nm et les raies du V à 289,26 nm et à 290,92 nm.

Il est possible de détecter certaines raies supplémentaires en utilisant un réseau à 2400 l/mm (résolution : 0,05 nm) : la raie du Ni à 300,3 nm et la raie du V à 326,8 nm

Notre travail exploratoire nous a permis de conclure qu'il n'était pas possible de détecter les trois éléments d'étude simultanément sur un seul spectromètre, quel que soit le réseau utilisé. Le réseau à 600 l/mm offre la largeur spectrale la plus grande (86 nm) mais la résolution de ce réseau (0,13 nm) est insuffisante pour nous permettre d'utiliser les raies du Ni à 300,3 nm et du V à 326,8 nm.

Eléments d'étude	Raies d'émission les plus intenses des éléments d'étude (nm)	Interférences avec la matrice	
		✓ : non	X : oui, analyse impossible
C	247,86	✓	
Ni	231,38 / 232,02	X	(Al : 232,16 nm)
	300,28	!/\	(raie moléculaire ?)
	305,12	X	(Al : 305,71 nm)
	310,18	X	(Al : 309,27 nm)
	341,48	✓	
	352,44	✓	
V	289,26 / 290,92	✓	
	318,44	X	(raie moléculaire ?)
	326,82	!/\	(Dy : 326,32 nm)

Tableau 33 : Raies les plus intenses des éléments d'étude dans l'UV et interférences avec la matrice alumine

La Figure 67 donne les intensités relatives entre les différentes raies accessibles pour le V et le Ni d'après le spectre d'émission simulé d'un plasma induit par laser en régime nanoseconde en conditions standards (température : 10000 K, densité électronique : 10^{17} cm^{-3}) formé sur une matrice d'alumine imprégnée d'asphaltènes.

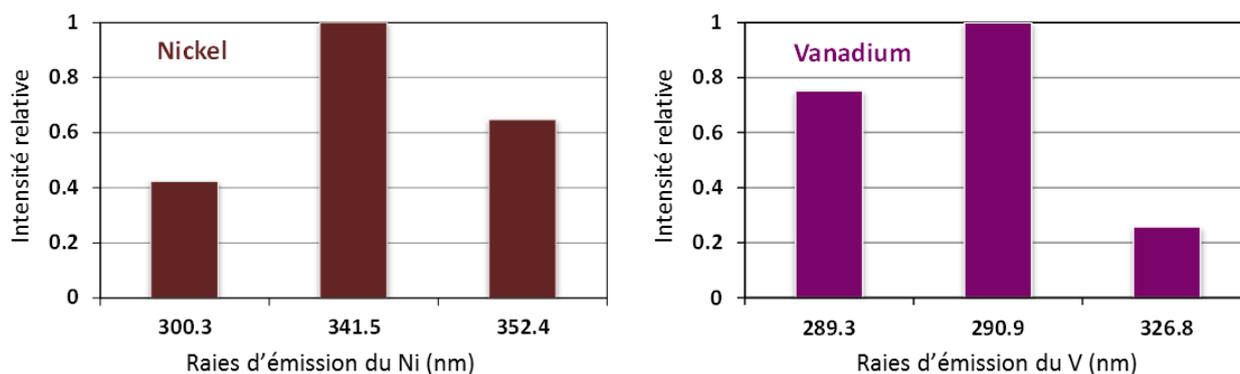


Figure 67 : Intensités relatives des raies d'émission accessibles pour les métaux (Ni, V)

D'après les intensités relatives il est préférable de travailler à partir des raies du Ni à 341,5 nm et du V à 290,92 nm. L'unique raie accessible dans le cas du C est celle à 247,86 nm.

La Figure 68 résume les raies d'émission d'intérêt et les gammes spectrales préconisées pour l'étude des supports catalytiques d'HDT imprégnés d'asphaltènes. L'analyse LIBS simultanée du C, du Ni et du V nécessite l'utilisation de deux spectromètres pour couvrir les deux gammes d'intérêt.

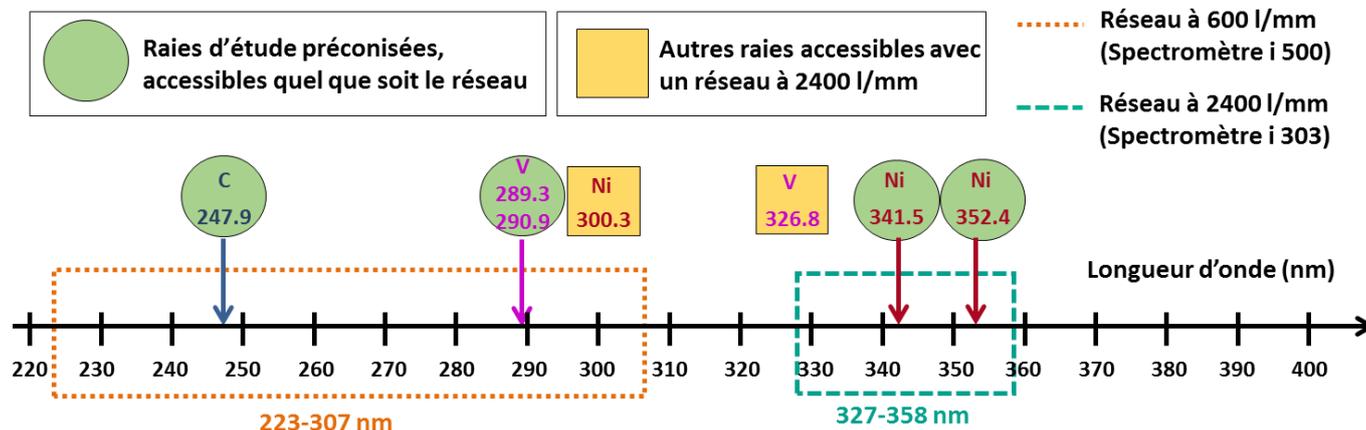


Figure 68 : Raies d'émission et gammes spectrales dans l'UV pour l'analyse du C, Ni et V sur les supports HDT

Nous précisons que l'optimisation du signal est limitée par la saturation des raies de l'Al. La gamme entre 223 et 307 nm a été choisie de sorte à exclure les raies d'Al les plus intenses (entre 308 et 310 nm) mais de nombreuses raies intenses restent présentes (236,70 / 237,31 / 256,80 / 257,51 / 265,25 / 266,04). L'avantage de travailler dans la gamme entre 327 et 358 nm est de permettre d'optimiser l'intensité du signal et la sensibilité sur la détection des petits signaux, car aucune raie intense de la matrice n'est présente dans cette gamme.

III.2.B.b Raies d'émission et gammes spectrales pour l'étude de C et de Cl dans les catalyseurs de reformage

Les éléments cibles de l'étude des catalyseurs de reformage sont le C et le Cl. Les concentrations mises en jeu sont de l'ordre du pourcent massique (Tableau 13). Ainsi, la question des interférences avec la matrice n'est pas aussi critique que dans le cas précédent. Les catalyseurs de reformage sont préparés par enrobage au métal de Wood (Bi, Pb, Sn, Cd). Le Tableau 34 résume les raies les plus intenses des éléments d'étude dans les gammes UV et PIR et les interférences identifiées avec les éléments de la matrice ou du matériau d'enrobage. Aucune interférence n'est identifiée dans le PIR. Dans l'UV, la distinction entre la raie du C à 247,86 nm et la raie du Pb à 247,64 nm demande d'utiliser un réseau à 2400 l/mm.

Eléments d'étude	Raies d'émission les plus intenses des éléments d'étude (nm)	Interférences avec la matrice alumine ou le métal de Wood	
		✓ : non	X : oui, analyse impossible
C	247,86	⚠ (Pb : 247,64 nm)	
	833,52		✓
Cl	837,59		✓
	858,58		✓

Tableau 34 : Raies les plus intenses et interférences pour les éléments d'étude dans l'UV et le PIR

Le Cl n'est pas détecté dans l'UV. En revanche dans le PIR il est possible de détecter simultanément le C et le Cl. La Figure 69 donne les intensités relatives, sur spectre simulé en conditions standards, pour les deux raies les plus intenses du Cl dans le PIR. Il est préférable de travailler en priorité à partir de la raie à 837,59 nm qui possède une intensité deux fois supérieure à celle de la raie à 858,58 nm.

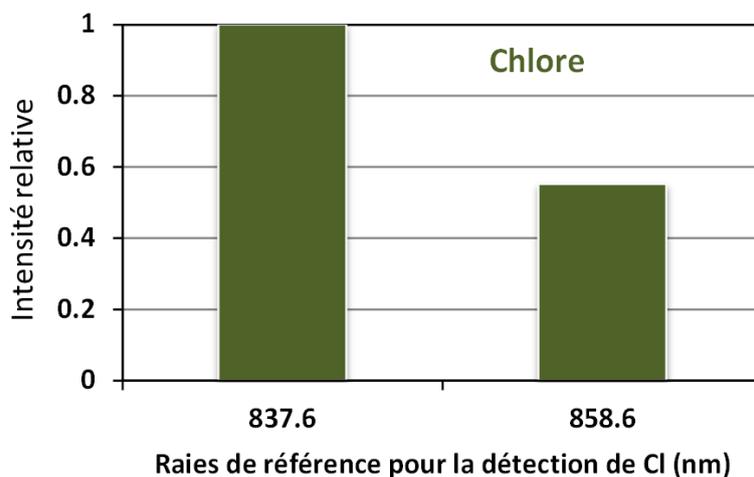


Figure 69 : Intensités relatives des raies du Cl

La Figure 70 résume les raies d'intérêt et gammes spectrales préconisées pour l'étude du C et du Cl dans les catalyseurs de reformage.

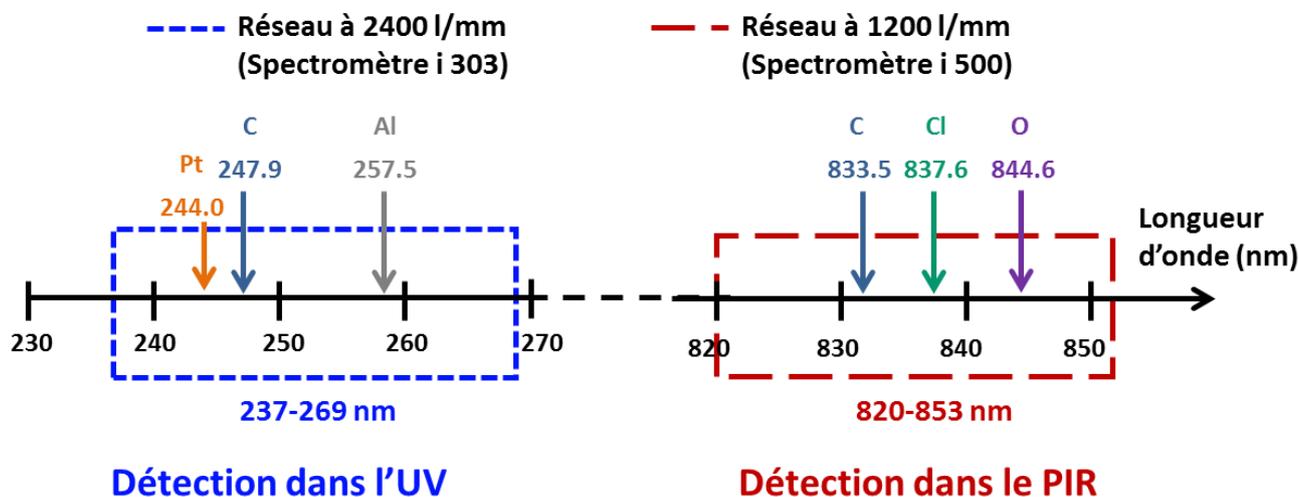


Figure 70 : Raies d'émission et gammes spectrales pour l'analyse de C et Cl dans les catalyseurs de reformage

Il serait suffisant de réaliser uniquement l'analyse dans la gamme du PIR, du fait de la proximité spectrale des deux raies d'intérêt que nous retenons. Toutefois, notre système étant optimisé dans l'UV on préférera utiliser la raie du C à 247,86 nm puisque nous disposons de deux spectromètres. Dans la gamme définie dans l'UV, les raies intenses d'Al sont nombreuses (256,80 / 257,51 / 265,25 / 266,04) contrairement à la gamme du PIR dans laquelle aucune raie d'Al n'est détectée. Dans le PIR la raie caractéristique de la matrice alumine est la raie de l'O à 844,64 nm. A noter que l'analyse ainsi paramétrée permet en outre de détecter la raie du Pt à 244,0 nm (élément actif des catalyseurs de reformage étudié).

III.2.B.c Raies d'émission et gammes spectrales pour le suivi de la maturation

Les éléments cibles de l'étude pour le suivi de la maturation sont le C et le Ni. Ces éléments engagent des teneurs de l'ordre du pourcent massique. Dans cette étude nous nous intéresserons également au comportement de certaines impuretés de la matrice (tels que le Mg, le Ca et le Na). Le Tableau 35 donne les raies les plus intenses pour les éléments de l'étude dans l'UV ainsi que les interférences identifiées (le cas du C et du Ni a été traité dans le Tableau 33).

Elément d'étude	Raies d'émission les plus intenses (nm)	Interférences	
		✓ : non	X : oui, analyse impossible
Mg	279,56	✓	
	280,27	✓	
	285,21	✓	
Ca	315,88	✓	
	317,93	✓	
	393,37	X	(Al : 394,40 nm)
	396,85	X	(Al : 396,15 nm)
Na	285,28	X	(Mg : 285,21 nm)
	330,24	✓	

Tableau 35 : Raies les plus intenses du Ca dans l'UV et interférences avec la matrice alumine

Le Mg est l'une des impuretés principales (les plus concentrées) de la matrice catalytique, avec le Si. Sa détection n'entraîne pas de complications. En revanche le Ca et le Na sont des impuretés en très faibles teneurs, ce qui les rend sensibles aux interférences. Les raies les plus intenses du Ca sont situées à 393,37 nm et à 396,85 nm et sont interférées par l'Al. La raie du Na à 285,28 nm est interférée par le Mg. La Figure 71 donne les intensités relatives sur spectre simulé pour les raies accessibles du Mg et du Ca. Lorsqu'on travaille sur la détection d'impuretés en traces, mieux vaut se concentrer sur les raies les plus intenses : dans notre étude on travaillera à partir de la raie de Mg à 279,56 nm, de la raie de Ca à 317,93 nm et enfin de la raie de Na à 330,24 nm.

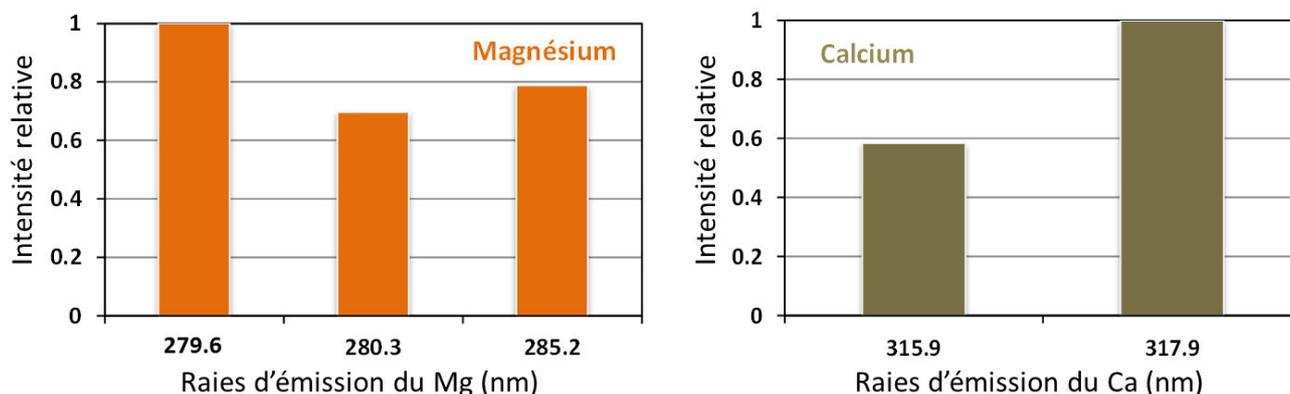


Figure 71 : Intensités relatives des raies du Mg et du Ca

La Figure 72 dresse le bilan des raies d'intérêt et des gammes spectrales préconisées pour le suivi de la maturation dans les catalyseurs.

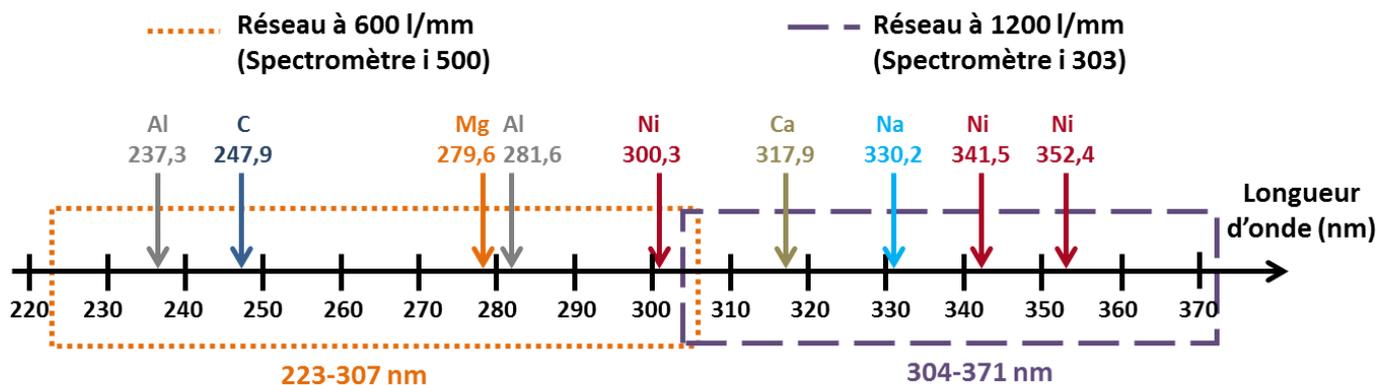


Figure 72 : Raies d'émission et gammes spectrales pour le suivi de la maturation dans les catalyseurs

Le choix de ces gammes d'étude nous permet d'exploiter trois raies du Ni, ce qui confèrera davantage de confiance aux résultats visant cet élément. Dans l'étude du suivi de la maturation on ne rencontre pas les mêmes contraintes pour distinguer la raie du Ni à 300,3 nm que précédemment (pas de contrainte de réseau) car les teneurs impliquées sont bien plus importantes. Dans la gamme entre 223 et 307 nm on détecte une raie ionique d'Al à 281,6 nm. L'intensité des raies ioniques est plus sensible que celle des raies atomiques aux hétérogénéités de surface et aux défauts de planéité. Ainsi, on pourra suivre le signal d'Al à 281,6 nm pour assurer un contrôle de la planéité de la surface des grains (la planéité étant la problématique principale de l'analyse de grain individuel).

III.2.C Choix des paramètres du laser

Dans cette partie nous cherchons à évaluer l'influence des paramètres du laser sur le déroulement de l'analyse LIBS de catalyseurs. En fonction de différents paramétrages (énergie du laser, focalisation du faisceau) nous avons évalué le signal moyen et caractérisé l'ablation-laser par microscopie électronique à balayage (MEB) selon le protocole décrit au chapitre II.4. Les images MEB permettent de contrôler :

- les dimensions des cratères d'ablation ;
- l'homogénéité tir à tir de l'ablation de matière, liée à la stabilité du signal ;
- la présence ou non d'un recouvrement des cratères d'ablation d'un tir à l'autre

III.2.C.a Énergie du laser

Avant toute chose il nous paraît important de préciser qu'en réalité, le paramètre à optimiser en LIBS est la fluence (plutôt que l'énergie du laser). Néanmoins, pour connaître la fluence, il faut pouvoir mesurer la taille de spot. Or, dans le cas d'une analyse de micro-LIBS (notre cas) il n'est pas possible de mesurer concrètement la taille de spot.

En effet, l'impulsion laser va produire un cratère qui est la somme de la contribution de l'ablation et de l'onde de choc. En mode macro-LIBS il est fréquent de négliger la partie liée à l'onde de choc, et lorsqu'on considère uniquement la contribution de l'ablation on peut plus facilement mesurer la taille de spot pour connaître la fluence (bien qu'en macro-ablation on observe un élargissement des cratères par le plasma). En mode micro-LIBS, on ne connaît pas la proportion de l'onde de choc par rapport à celle de l'ablation. C'est pourquoi dans notre étude, nous travaillons sur la valeur de l'énergie du laser (connue et mesurée tir à tir tout au long de l'acquisition).

Dans les régimes dans lesquels nous travaillons, nous pouvons considérer que l'énergie du laser est proportionnelle à la quantité de matière ablatée, donc à la sensibilité de la mesure, tant que le signal ne sature pas. La résolution peut cependant être d'autant améliorée que les dimensions de l'impact restent faibles. Le choix de l'énergie laser optimale, pour une analyse donnée, consiste donc à trouver un compromis entre sensibilité et résolution, tout en évitant la saturation du signal.

Nous cherchons à caractériser l'ablation sur des surfaces de supports imprégnés d'asphaltènes, pour cinq valeurs d'énergie variant entre 0,5 mJ et 5 mJ, comme illustré en Figure 73. Pour chaque valeur d'énergie, nous réalisons une série de 224 tirs (28×8). L'écart entre les tirs est pris égal à $50 \mu\text{m}$. Il s'agit d'une valeur arbitraire, choisie relativement élevée afin d'éviter le recouvrement tir à tir et permettre la caractérisation en taille des cratères. Pour cette expérience, chaque point de la surface de l'échantillon se trouve dans le plan focal de l'objectif focalisant le faisceau.

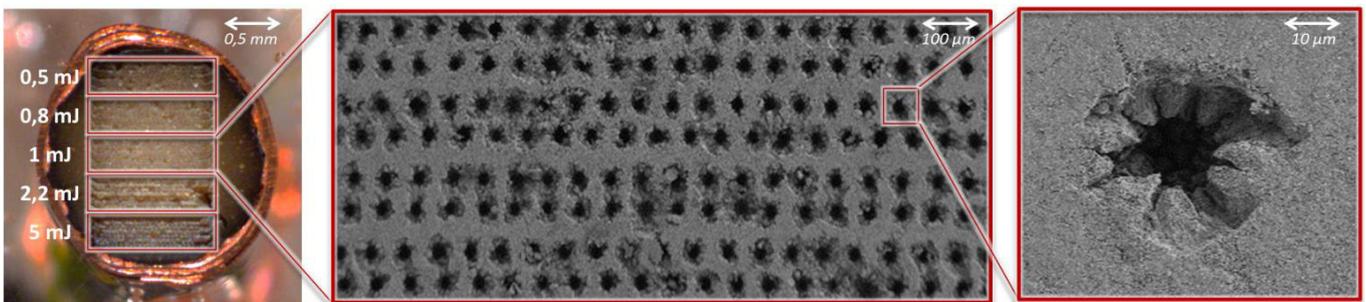


Figure 73 : Illustration de l'expérience pour l'étude en énergie et caractérisation de l'ablation

Pour une énergie de l'ordre du mJ, les images MEB montrent que l'ablation de la surface d'alumine est plutôt régulière et constituée d'impacts de forme elliptique ou circulaire, pour lesquels on identifie deux zones distinctes, dont les dimensions varient en fonction de l'énergie.

- la première zone est un cratère central de dimensions de l'ordre de la dizaine à plusieurs dizaines de microns qui témoigne de l'interaction laser/alumine primaire ;
- la deuxième zone est périphérique au cratère, montrant un endommagement de la surface, et dont l'existence peut être due à la propagation de l'onde de choc. La taille de cette zone est liée à la tenue mécanique de la matrice.

Les surfaces ablatées ont été comparées entre les 5 valeurs d'énergie du laser étudiées (Figure 74).

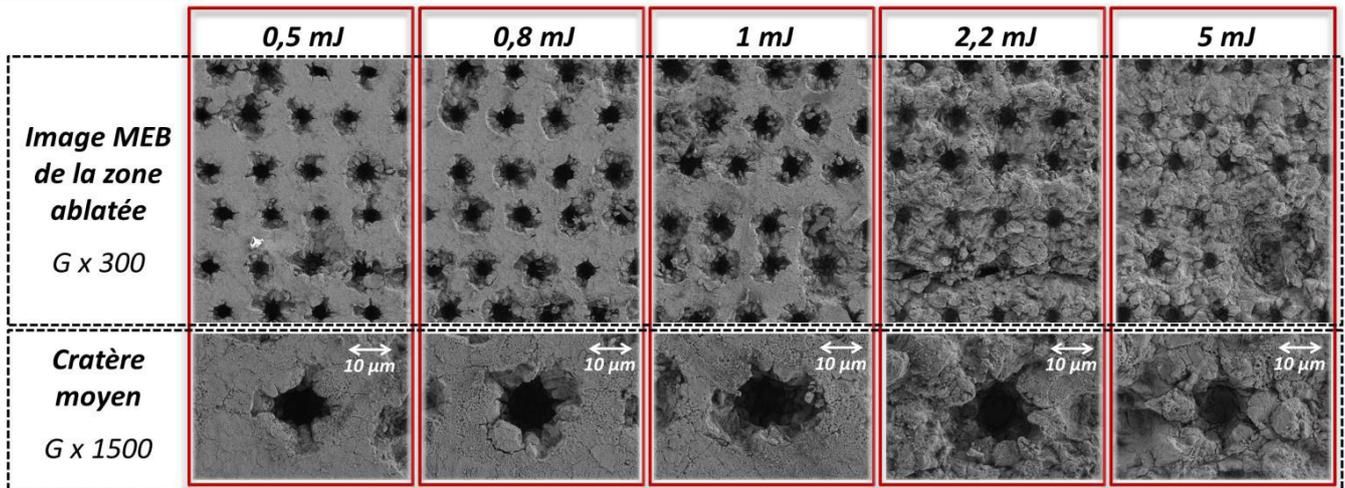


Figure 74 : Allure de l'ablation-laser en fonction de l'énergie du laser

A partir des images MEB nous mesurons le diamètre moyen des cratères et des zones périphériques endommagées sur 15 impacts dans chaque cas. Les résultats sont donnés dans le Tableau 36.

Energie du laser (mJ)	0,5	0,8	1	2,2	5
Diamètre moyen des cratères (µm)	16,43	18,28	19,58	20,01	20,07
±	1,19	1,53	1,08	2,32	1,22
Diamètre moyen de la zone périphérique endommagée (µm)	22,78	30,70	35,51	>50	>50
±	10,57	6,20	4,34	/	/

Tableau 36 : Dimensions des impacts laser en fonction de l'énergie du laser

Le diamètre moyen des cratères est de l'ordre de la quinzaine de microns à faible énergie, puis augmente jusqu'à la vingtaine de microns et reste relativement constante entre 1 et 5 mJ. Le diamètre de la zone périphérique endommagée est supérieur à la vingtaine de microns, même à faible énergie. Elle atteint la trentaine de microns pour une énergie avoisinant 1 mJ. Dans le cas d'énergies supérieures à 2 mJ on ne distingue plus ces zones (il y a recouvrement) indiquant que leur diamètre moyen est supérieur au pas de la mesure (50 µm). Un écart de 100 µm aurait été plus approprié pour mener à bien notre expérience.

Pour la suite nous avons renouvelé l'expérience sur un support faiblement imprégné d'asphaltènes. L'échantillon est représentatif des gammes de concentrations minimales qu'il nous sera donné d'analyser dans la thèse (c'est-à-dire des concentrations de l'ordre de la ppm pour le V et le Ni et de l'ordre du pourcent massique pour le C). Sur ce support nous avons étudié l'évolution de l'intensité moyenne des raies des éléments d'étude en fonction de l'énergie du laser. Pour cette expérience nous avons fixé un délai arbitraire (800 ns) dans la gamme de détection des raies atomiques (d'après le graphe en Figure 33 donnant la cinétique de l'émission du plasma) ainsi qu'une porte de mesure suffisamment large (5000 ns) pour détecter un maximum de signal sans nécessiter d'amplification.

La Figure 75 donne la variation de l'intensité moyenne (échelle normalisée sur l'expérience à 5 mJ) pour les raies du V à 289,26 nm, du Ni à 341,48 nm et à 352,44 nm et du C à 247,86 nm.

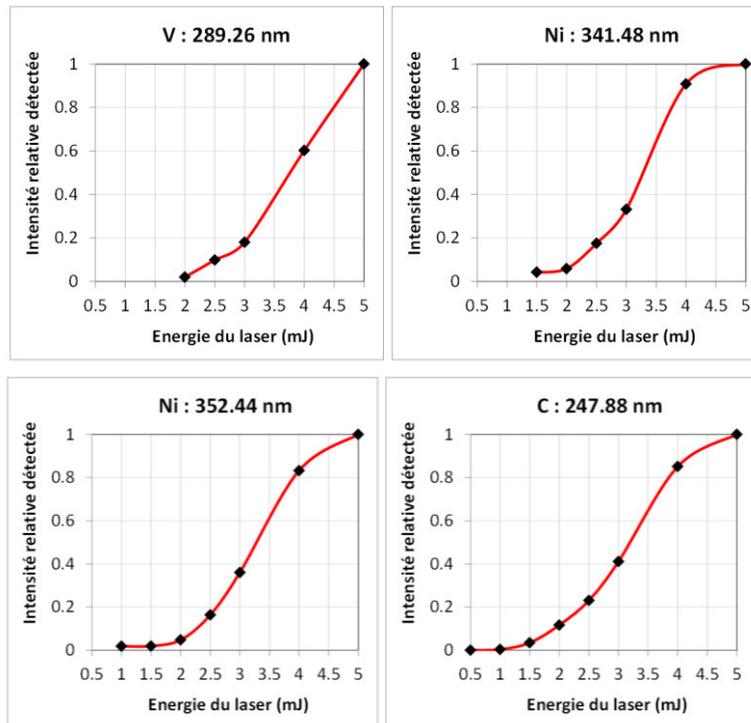


Figure 75 : Variation de l'intensité moyenne des raies d'intérêt en fonction de l'énergie du laser

Nous constatons que la raie du V à 289,26 nm n'est pas détectée en-dessous d'une énergie du laser de 2 mJ. De même, la raie du Ni à 341,48 nm n'est pas détectée en-dessous d'une énergie du laser de 1,5 mJ et la raie du Ni à 352,44 nm n'est pas détectée en-dessous d'une énergie du laser de 1 mJ. La raie du C à 247,86 nm est détectée sur l'ensemble de la gamme d'énergie du laser étudiée, bien qu'elle implique de très faibles intensités pour une énergie du laser inférieure à 1,5 mJ.

Dans la configuration optimale, le spectre résultant ne doit présenter aucune raie saturée. Ainsi, pour chaque valeur d'énergie testée, nous avons également porté une attention particulière aux raies les plus intenses des gammes spectrales d'étude. Il s'agit des raies d'émission de l'Al à 237,31 nm et à 257,51 nm. La Figure 76 donne la variation des intensités moyennes mesurées pour ces raies en fonction de l'énergie du laser.

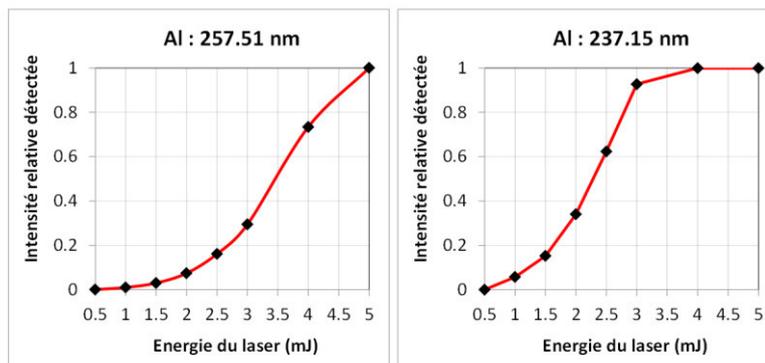


Figure 76 : Variation de l'intensité moyenne des raies de l'Al en fonction de l'énergie du laser

Nous constatons qu'au-dessus d'une énergie du laser égale à 3 mJ, la raie à 237,15 est saturée. Il serait donc plus prudent d'utiliser une énergie du laser en-dessous de cette valeur, à moins de risquer un endommagement du détecteur et d'empêcher l'exploitation de cette raie de l'Al.

L'expérience suivante a été réalisée sur les pastilles d'alumine, dont la grande surface d'étude disponible nous permet d'augmenter l'écart entre les tirs pour atteindre 100 microns. Nous avons pu tester la répétabilité tir à tir des cratères d'ablation sur la matrice catalytique en alumine pour différentes valeurs d'énergies du laser. La comparaison des images MEB données en Figure 77 nous permet de constater une amélioration de la répétabilité tir à tir à hautes énergies (supérieures à 1,5 mJ). Dans le cas de plus faibles énergies (entre 0,5 et 1 mJ) la sensibilité aux hétérogénéités de surface est accrue, les cratères d'ablation sont moins semblables de l'un à l'autre et les instabilités du signal peuvent de fait être plus fréquentes.

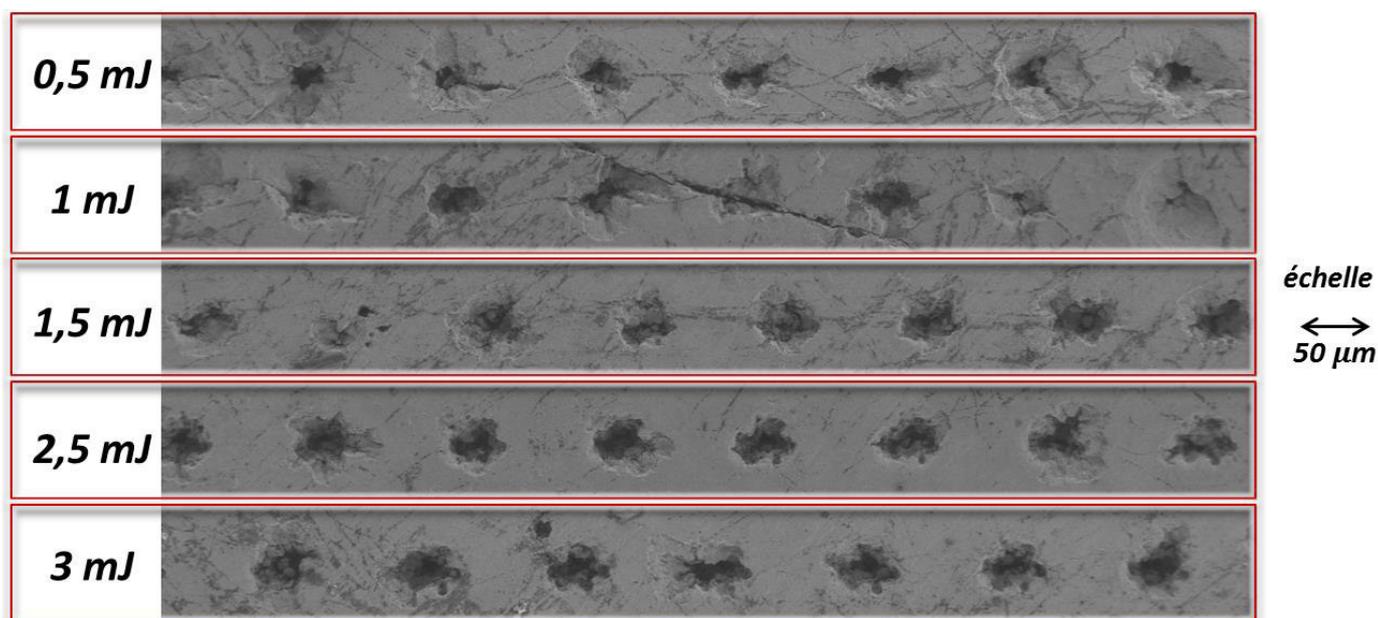


Figure 77 : Répétabilité tir à tir des cratères en fonction de l'énergie du laser par contrôle MEB

L'ensemble des expériences réalisées dans cette partie ont permis d'étudier l'influence de l'énergie du laser sur l'ablation de la matrice alumine et l'analyse élémentaire du Ni, du V et du C. Le choix de l'énergie optimale du laser, pour une résolution donnée, doit se baser sur trois critères :

- obtenir une sensibilité suffisante pour la détection des éléments les moins concentrés ;
- éviter la saturation des raies les plus intenses ;
- garantir une ablation régulière (répétabilité tir à tir) sans recouvrement tir à tir pour la résolution désirée.

Dans le cas de notre étude, les surfaces analysées sont de l'ordre du mm². Pour une analyse précise de la répartition spatiale de nos éléments d'étude, une résolution de l'ordre de la vingtaine de microns nous semble raisonnable parce qu'elle permet 50 points de mesure dans chaque direction pour une surface de 1 mm² et correspond à 2500 spectres couvrant la surface.

Pour permettre l'analyse des éléments en trace, nous avons vu qu'une analyse d'au moins 2 mJ était souhaitable, et pour éviter la saturation des raies d'Al, une énergie inférieure à 3 mJ doit être choisie. Une énergie du laser de 2 mJ permet, en outre (d'après le Tableau 36), d'éviter le recouvrement des cratères d'ablation. Toutefois, elle ne permet pas d'éviter le recouvrement des zones endommagées par l'onde de choc. Les dommages existants sur les recouvrements de ces zones (hors-cratère) ne sont cependant pas significatifs sur nos échantillons fortement hétérogènes. L'échantillon lui-même (et son hétérogénéité) est la première source de risque de manque de répétabilité de nos analyses comme le montre la variabilité obtenue d'un cratère à l'autre (sans recouvrement) sur, par exemple, la Figure 77. Les objectifs de nos analyses nous imposent d'optimiser sensibilité et résolution. En choisissant de paramétrer une énergie du laser de 2 mJ, nous atteignons un compromis entre une sensibilité suffisante (pour la détection des traces), la limitation des phénomènes de saturation et l'absence de recouvrement tir à tir des cratères d'ablation.

III.2.C.b Focalisation du laser

La résolution accessible est liée à la taille du spot laser sur la surface, qui est fonction de la qualité du faisceau (dans notre cas le faisceau est proche d'un faisceau idéal gaussien) et de l'optique de focalisation. Dans notre configuration la focalisation est assurée au moyen d'un objectif de microscope. Dans notre système, un pointeur lumineux arrivant à la surface de l'échantillon permet de repérer la position du faisceau à chaque instant. Dans l'expérience qui suit nous avons fait varier la position de la surface de l'échantillon par rapport au plan focal de l'objectif focalisant le faisceau (selon la coordonnée verticale z) afin de constater l'influence de ce paramètre sur l'intensité du signal. On note $z = 0$ lorsque la surface de l'échantillon se trouve dans le plan focal. Pour cette expérience on fixe le pas entre les tirs à 20 μm . Toutes les mesures sont réalisées sur la même section de grain, divisée en 6 tranches (illustration Figure 78). Chaque tranche est caractérisée par une valeur Δz qui correspond au décalage de la focalisation du faisceau par rapport à la surface de l'échantillon. La gamme de Δz étudiée va de -60 (focalisation sous la surface de l'échantillon) à +60 μm (focalisation au-dessus de la surface de l'échantillon).

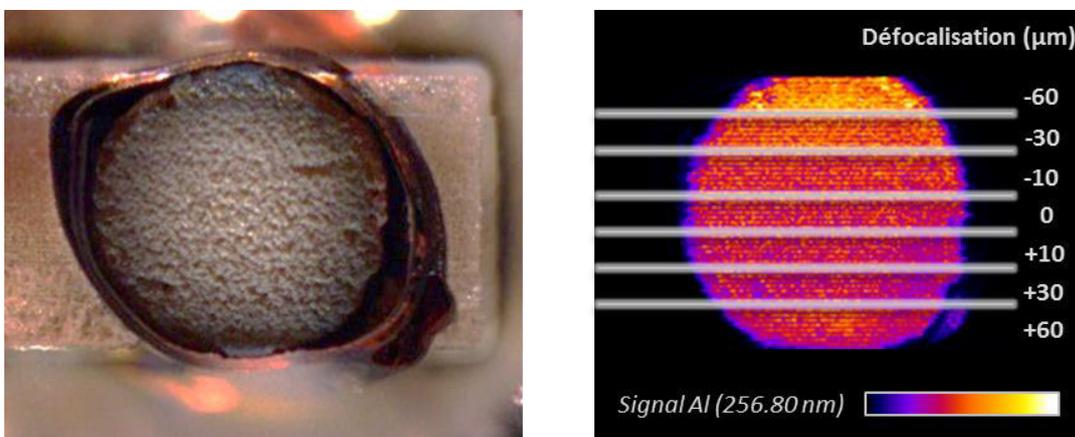


Figure 78 : Etude de l'influence de la défocalisation du laser

On souhaite mesurer l'intensité moyenne du signal dans chaque tranche ainsi que sa variation relative par rapport au signal à $z = 0$. Le signal considéré est celui d'Al car la répartition de cet élément est homogène sur toute la surface et donc dans chaque tranche. L'expérience a été répétée deux fois : à « basse énergie » (1 mJ) et à « haute énergie » (3 mJ). La Figure 79 donne l'évolution de l'intensité moyenne de la raie d'Al à 257,51 nm en fonction de Δz ainsi que sa variation relative par rapport à $z = 0$. Les résultats montrent qu'à faible énergie la variation du signal est plus critique aux valeurs extrêmes de défocalisation ($\Delta z = \pm 60 \mu\text{m}$).

Les résultats montrent également qu'à énergie fixe, une défocalisation à l'intérieur de l'échantillon ($\Delta z < 0$) induit une plus forte variation du signal qu'une défocalisation positive. De façon générale on mesure un signal plus intense quand la focalisation se fait à l'intérieur de l'échantillon ($\Delta z < 0$).

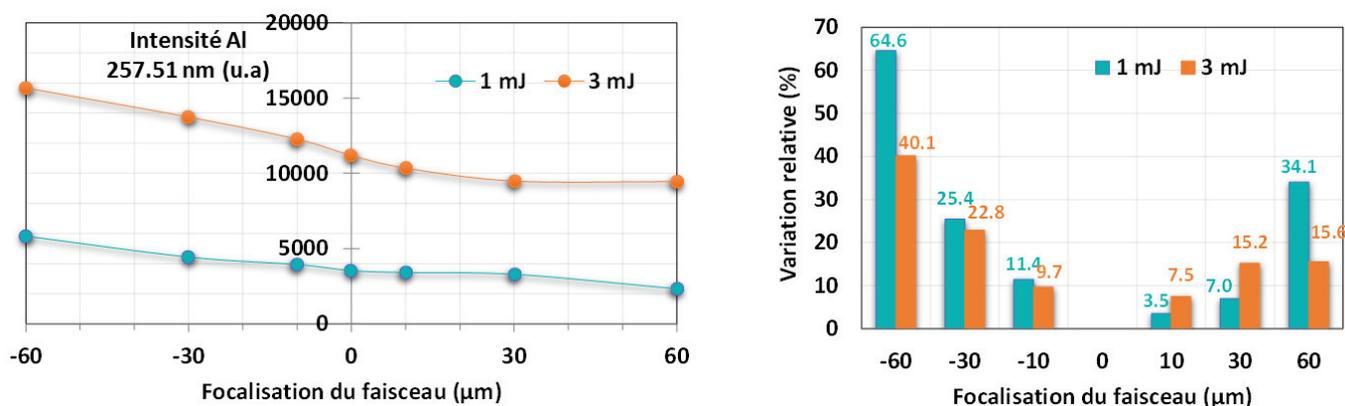


Figure 79 : Evolution du signal LIBS en fonction de la focalisation du laser. Signal moyen (gauche) et variation relative à $\Delta z = 0$ (droite)

Les résultats de cette expérience sont plutôt inattendus et surprenants. On s'attendait à obtenir une évolution parabolique de l'intensité du signal qui atteint son sommet lorsque la surface se trouve dans le plan focal de l'objectif ($z = 0$). Il s'agit peut-être ici d'une caractéristique propre aux matériaux poreux, et en l'occurrence aux catalyseurs en alumine mésoporeuse. Une hypothèse serait que la quantité de matière atomisée et excitée soit plus importante à l'intérieur de la matrice catalytique qu'en surface de celle-ci du fait de sa structure poreuse hétérogène. Dans de futurs travaux il faudra réitérer l'expérience proposée et comparer les résultats obtenus sur un matériau dense et sur un catalyseur poreux pour progresser dans la compréhension de la tendance observée ici.

Les surfaces ablatées pour $\Delta z = + 60 \mu\text{m}$, $0 \mu\text{m}$ et $-60 \mu\text{m}$ ont été observées par analyses MEB (Figure 80). Sur les clichés, il est difficile de distinguer les cratères. Le pas entre les tirs étant de $20 \mu\text{m}$, l'ensemble de la surface subit l'ablation et les dégâts causés par l'onde de choc.

La caractérisation MEB des surfaces ablatées montre que les dégâts subis par la surface sont plus importants pour une focalisation du faisceau à l'intérieur de l'échantillon. Sur la surface pour $\Delta z = -60 \mu\text{m}$ on ne distingue pas les cratères d'ablation et l'aspect « lisse » de la surface semble indiquer que le matériau a d'abord fondu sous l'effet de l'élévation de la température avant de se resolidifier.

La caractérisation MEB de la surface à $\Delta z = +60 \mu\text{m}$ permet à contrario de distinguer quelques cratères et un état de surface qui présente des redépôts d'alumine. Ainsi, bien que focaliser le faisceau à l'intérieur de l'échantillon soit en faveur d'une sensibilité accrue, cela cause également des dégâts majeurs à la surface ablatée.

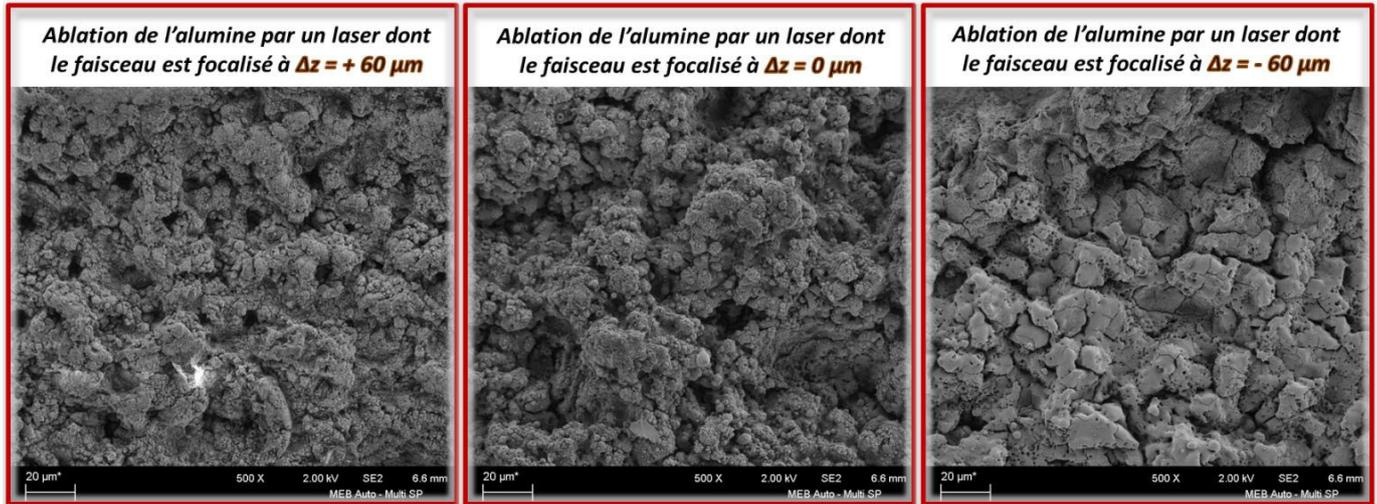


Figure 80 : Caractérisation MEB de l'ablation en fonction de la focalisation du faisceau

En outre, nous avons vérifié que la fluctuation du signal d'un élément homogène (Al), mesurée par le RSD, est plus importante lorsque le faisceau est focalisé à l'intérieur de l'échantillon (Figure 81).

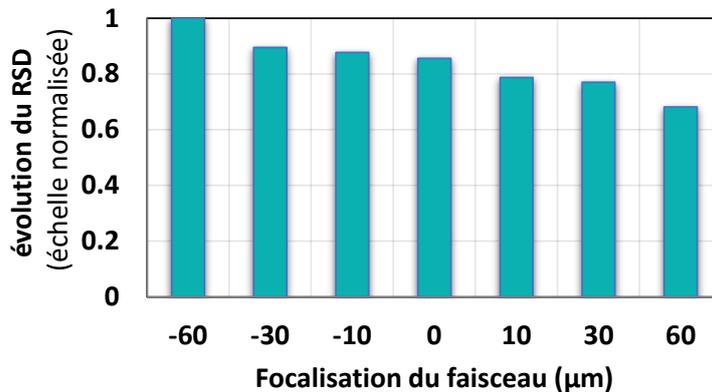


Figure 81 : Evolution du RSD sur le signal d'Al en fonction de la focalisation du faisceau

Finalement, dans notre paramétrage on choisit de placer la surface de l'échantillon dans le plan focal de l'objectif pour atteindre un compromis qui limite la variation du signal et les dégâts causés à l'échantillon tout en s'assurant d'une intensité de signal suffisante.

III.2.D Optimisation des paramètres de détection

L'optimisation de la détection se fait par un choix approprié des paramètres temporels correspondant d'une part au délai (la durée qui sépare l'impulsion laser de l'enregistrement du signal) et d'autre part à la porte de mesure (durée de la détection). Le gain permet quant à lui de moduler l'intensité du signal détecté. La saturation dépend majoritairement du paramétrage de la détection.

Augmenter la valeur du gain peut permettre de gagner en sensibilité de mesure (et ainsi de détecter des traces) mais risque d'entraîner la saturation du signal (au même titre qu'une énergie de laser trop élevée).

Nous avons fait l'étude avec une détection de type ICCD, dans l'UV, dans les gammes spectrales de travail déterminées respectivement entre 223 et 307 nm et entre 327 et 358 nm (étude des grains d'HDT). La stratégie mise en œuvre pour choisir les paramètres de détection appropriés est de réaliser des séries cinétiques. L'objectif est d'obtenir le meilleur équilibre entre les ratios signal sur bruit (S/B) de chacune des raies d'intérêt dans l'UV. L'étude se focalise sur la raie à 247,86 nm pour le C, celle à 289,26 nm pour le V, et sur la raie à 341,48 nm pour le Ni.

La mise en œuvre des séries cinétiques consiste à suivre l'évolution du signal de chaque raie d'intérêt, en faisant varier la valeur du délai t_D ou de la porte t_G , alors que le gain et tout autre paramètre expérimental est fixé. La Figure 82 montre quelques exemples de spectres enregistrés à différents t_D illustrant que chaque raie possède une évolution temporelle qui lui est propre.

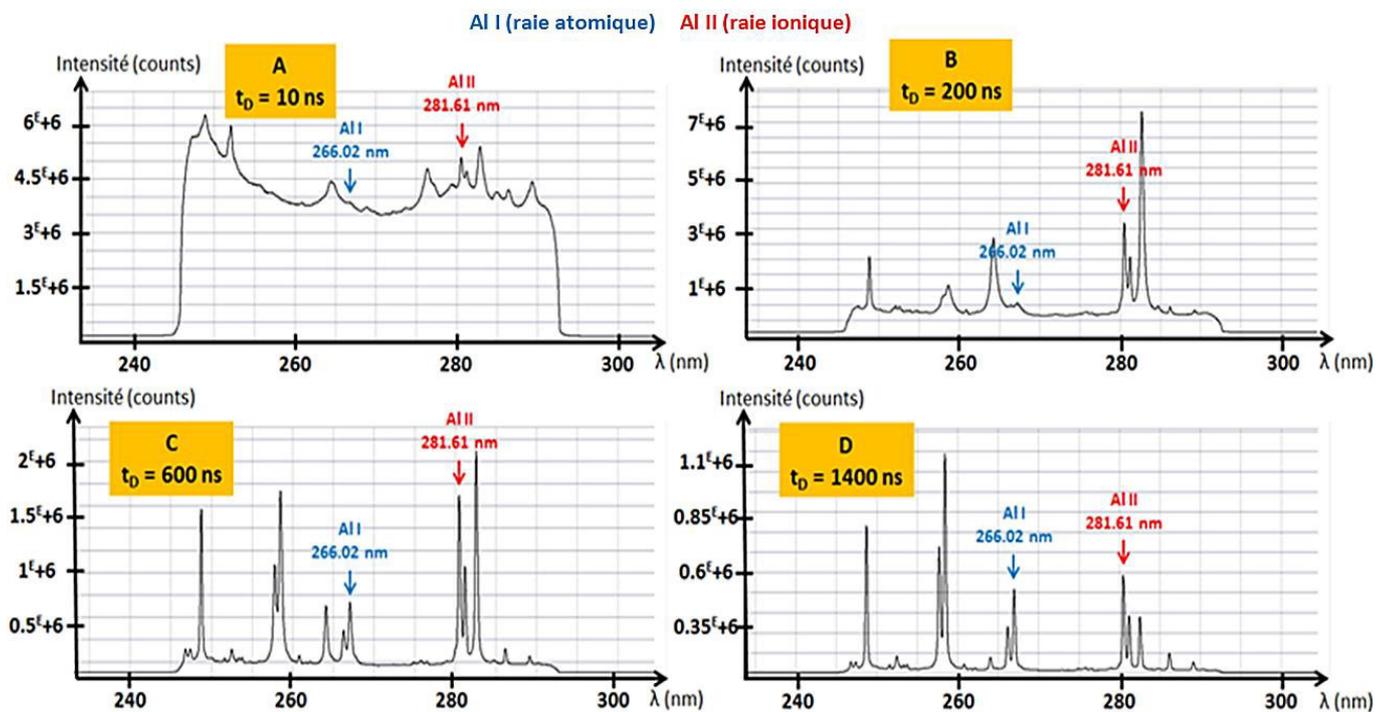


Figure 82 : Evolution temporelle des spectres dans la gamme UV entre 220 et 310 nm

Trois séries cinétiques ont été réalisées pour trois énergies de laser : 1 mJ, 2 mJ et 5 mJ. Pour chaque série nous avons fait varier le délai entre 0 et 5000 ns avec un pas de 200 ns entre chaque mesure. A chaque mesure on enregistre un spectre qui correspond à l'accumulation de 200 tirs. Sur chaque spectre on extrait le signal des trois raies d'intérêt.

La Figure 83 donne l'évolution de l'intensité nette du signal des trois raies ainsi que l'évolution du continuum d'émission (cette dernière est tracée en échelle logarithmique pour conférer une bonne lisibilité). Cette figure donne la cinétique de l'intensité du signal. Toutefois, le délai de détection optimal ne doit pas être choisi en fonction de l'intensité du signal mais en fonction du S/B.

L'évolution du S/B a été tracée pour chaque raie d'intérêt de façon à pouvoir déterminer la gamme temporelle de détection optimale pour chaque élément. On soustrait donc, à l'intensité du signal, la valeur du continuum, qui inclut à la fois le continuum physique et le continuum du détecteur (sur l'extrême bord de la gamme spectrale). Le ratio S/B est donc le rapport « signal sur continuum ». Les tracés sont donnés en Figure 84, Figure 85 et Figure 86. Sans grande surprise, les délais de détection optimaux dépendent de l'énergie du laser. L'expérience nous montre que plus l'énergie du laser est élevée, plus la détection optimale s'effectue à longs délais. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la température du plasma augmente avec l'énergie du laser. Le refroidissement du plasma demande donc plus de temps lorsque l'énergie du laser est élevée.

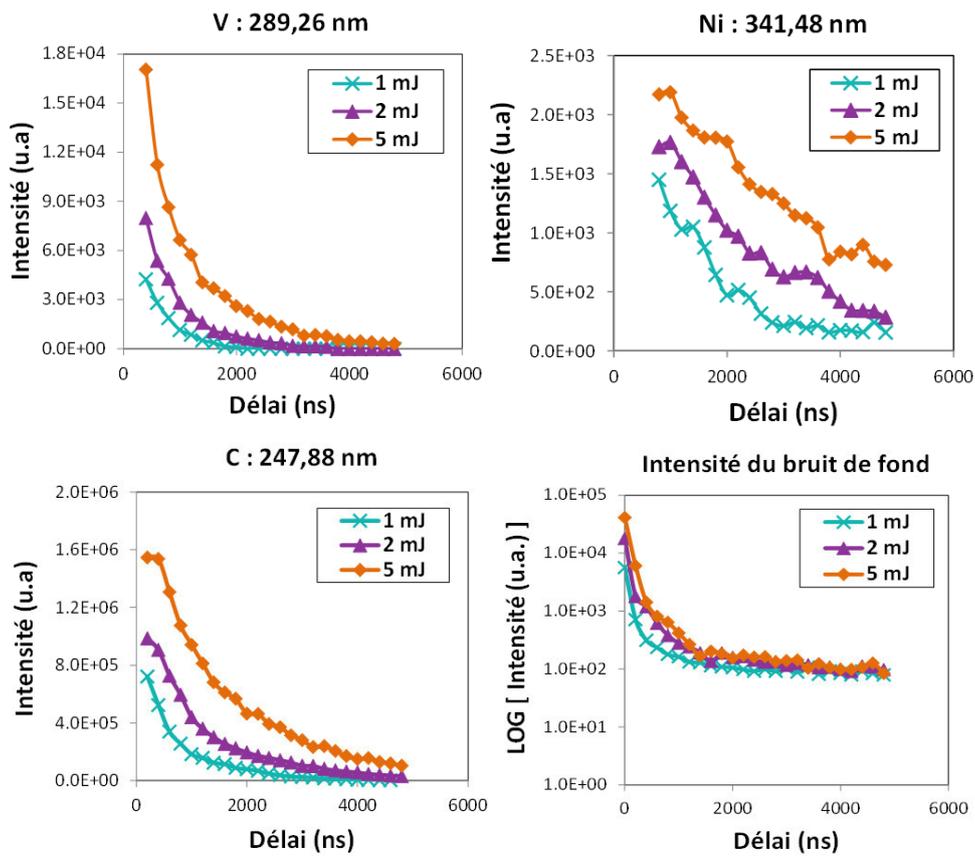


Figure 83 : Intensité des raies d'intérêt et du bruit en fonction de t_D et de l'énergie du laser

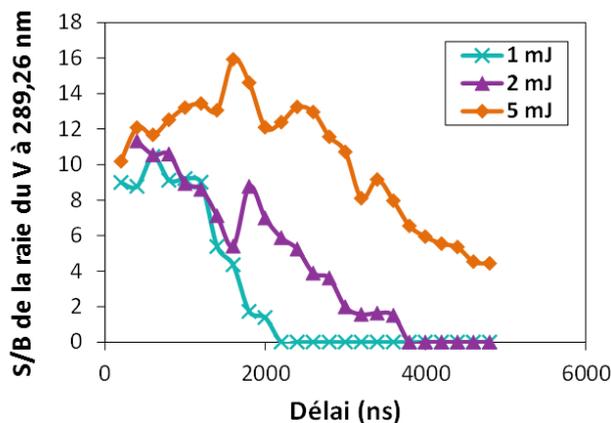


Figure 84 : Evolution du S/B pour la raie du V à 289,26 nm en fonction de t_D et de l'énergie du laser

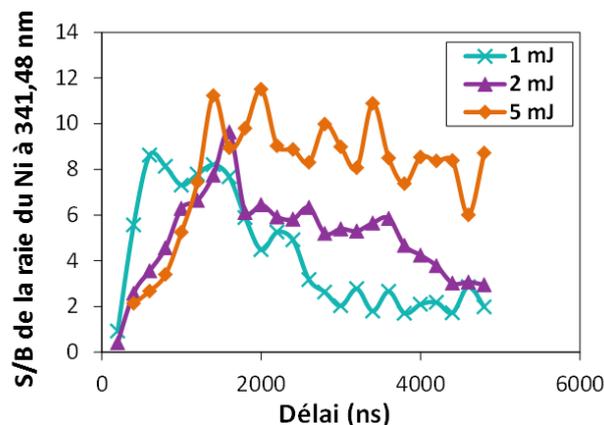


Figure 85 : Evolution du S/B pour la raie du Ni à 341,48 nm en fonction de t_D et de l'énergie laser

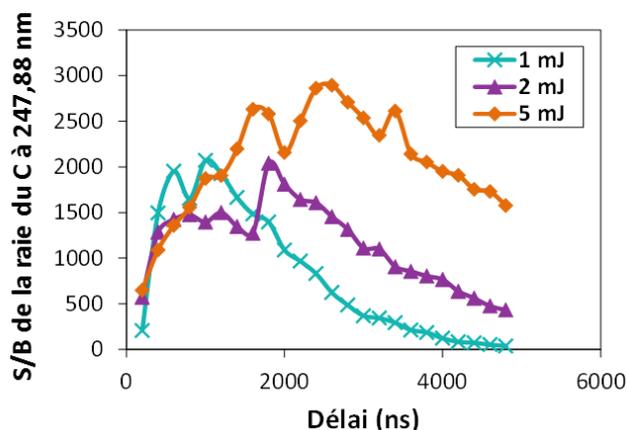


Figure 86 : Evolution du S/B pour la raie du C à 247,86 nm en fonction de t_D et de l'énergie laser

Le Tableau 37 résume les gammes temporelles de détection optimales identifiées d'après les tracés en Figure 84, Figure 85 et Figure 86.

Energie du laser (mJ)	Délai optimal (ns)		
	C : 247,86 nm	V : 289,26 nm	Ni : 341,48 nm
5	1400 à 3400	800 à 2400	1400 à 5000
2	800 à 2400	800	1400 à 1800
1	800 à 1400	800	600 à 1400

Tableau 37 : Bilan des délais de détection optimaux en fonction de l'énergie pour C, V et Ni

Pour une énergie du laser égale à 2 mJ, on peut choisir un délai égal à 800 ns pour le premier spectromètre (222-308 nm) et un délai égal à 1400 ns pour le deuxième spectromètre (324-356 nm). Le choix d'un délai suffisamment long permet de diminuer l'intensité du bruit de fond et réduit les risques de saturation. Quant à la porte de mesure, on la choisit en principe la plus large possible afin d'enregistrer le signal tant qu'il se distingue du bruit de fond (par convention, en LIBS, un signal est considéré comme tel tant qu'il est supérieur à trois fois la valeur du bruit mesuré sur la ligne de base du spectre). Dans le cas de l'expérience présentée ici on choisira une porte égale à 2000 ns pour le premier spectromètre et à 1500 ns pour le deuxième.

Concernant le gain de la caméra, nous avons fixé l'énergie du laser à 2 mJ, puis nous avons fait varier sa valeur en observant l'évolution des raies les plus intenses d'Al. Nous avons déterminé les valeurs maximales du gain qui optimise la sensibilité tout en évitant la saturation du signal (égales à 500 et à 1500 respectivement).

Une démarche similaire a été employée afin d'identifier les paramètres temporels de détection optimaux dans chacune des gammes spectrales sélectionnées pour nos études. Le bilan est donné au § III.2.C.

III.2.E Influence du gaz de confinement

Pour observer l'influence du gaz de confinement sur l'analyse LIBS de catalyseurs, nous avons analysé un support catalytique dans l'UV, d'abord à atmosphère ambiante puis sous flux d'Argon (Ar) (débit : 1,6 L/min) soufflé à la surface de l'échantillon. Hormis l'atmosphère de mesure, toute autre condition d'analyse est identique dans les deux cas. La Figure 87 compare les spectres obtenus à atmosphère ambiante et sous atmosphère d'Ar (spectres accumulés sur 200 points).

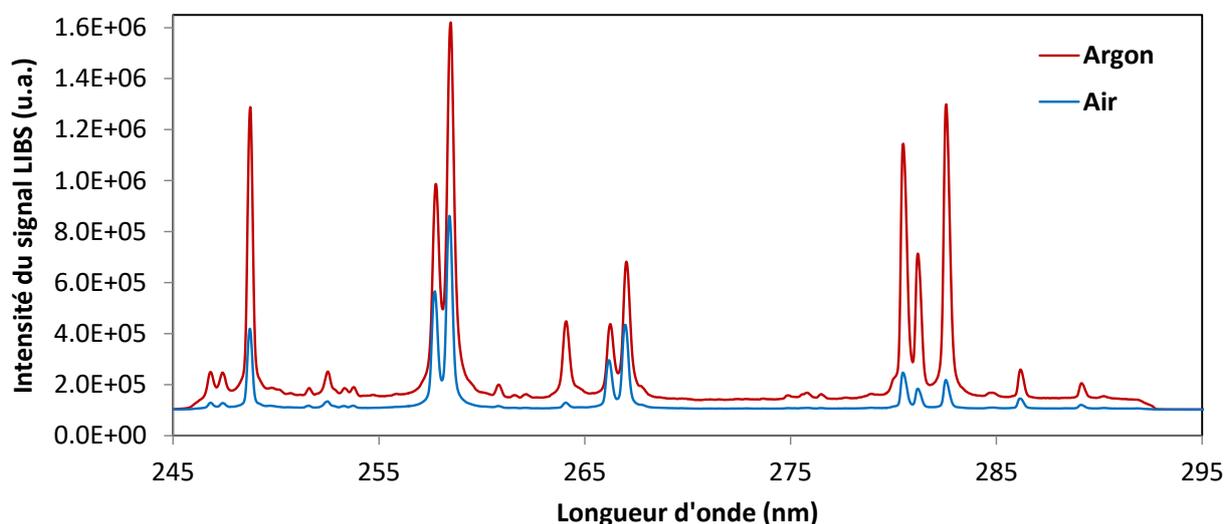


Figure 87 : Allure du spectre LIBS moyen de l'analyse d'un support catalytique sous air et sous argon

Nous constatons que le signal mesuré est plus que doublé dans le cas d'une analyse LIBS sous flux d'Ar. Notamment, l'intensité de la raie du C, à 247,86 nm est multipliée par trois. Le spectre issu de la mesure sous flux d'Ar fait apparaître de nouvelles raies d'émission, nous permettant de constater la présence de traces, invisibles lors de l'analyse à atmosphère ambiante. L'effet est le même indépendamment de la gamme d'étude (effet identique dans le PIR). L'ensemble des analyses effectuées dans le cadre de notre étude seront réalisées sous flux d'Ar. L'élément Ar n'est à l'origine d'aucune émission dans la gamme UV, ne risquant pas de générer d'interférences supplémentaires. En revanche, dans la gamme de travail dans le PIR (entre 811 et 851 nm) l'Ar est détecté selon 4 raies atomiques majeures : 811,53 nm, 826,45 nm, 840,82 nm, 842,46 nm. Nous avons vérifié qu'aucune de ces raies n'interfère avec nos éléments d'étude.

III.2.F Influence du type de la caméra : ICCD versus EMCCD

Les expériences présentées jusqu'à présent se basent sur une détection par caméra ICCD. Dans le but de comprendre l'influence du type de la caméra utilisée, nous avons effectué une série d'analyses basée sur une détection par EMCCD (plateforme de mesure Optolyse). Nous donnons les spectres obtenus dans la gamme UV (Figure 88). Contrairement aux caméras ICCD, il n'est pas possible d'utiliser des temps d'intégration très courts avec une détection EMCCD (pas inférieur à la ms) mais en revanche la détection est très sensible, car le détecteur est refroidi à plus basse température (et il n'y a pas d'intensificateur).

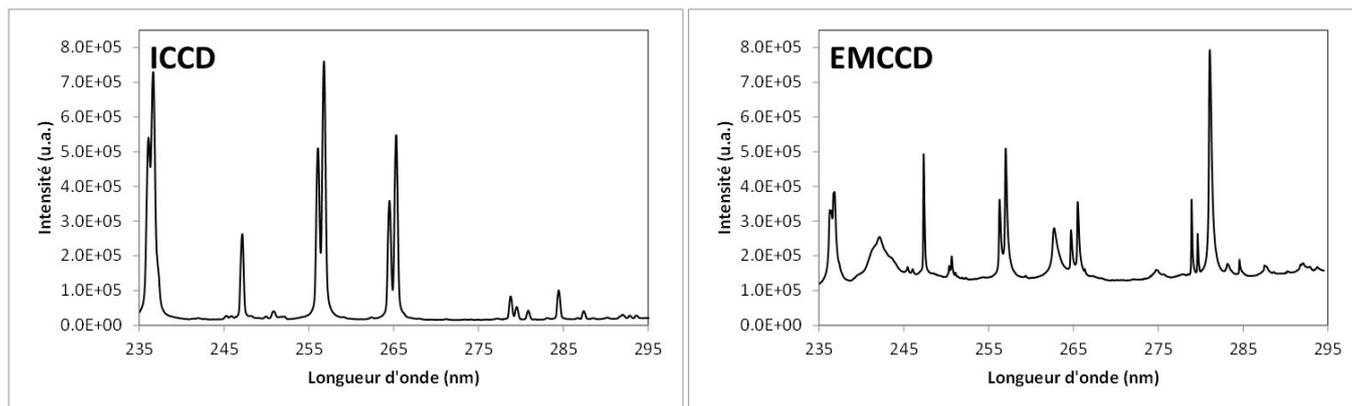


Figure 88 : Comparaison de spectres LIBS acquis dans l'UV avec une détection de type ICCD et EMCCD

La caméra EMCCD permet d'obtenir un spectre plus riche qu'en utilisant une détection ICCD, affichant simultanément les raies atomiques, ioniques et moléculaires. En effet lorsque la fenêtre temporelle d'acquisition est plus large, le plasma évolue dans le temps d'acquisition et les spectres obtenus sont la somme des contributions à la fois de l'émission du continuum et des émissions atomiques, ioniques et moléculaires. Ainsi la détection de type EMCCD nécessite une bonne connaissance préalable des éléments qui peuvent se trouver dans l'échantillon, afin de faciliter l'identification des raies. Nous remarquons aussi que la largeur des raies est plus importante sur un spectre EMCCD que sur un spectre ICCD. Le confinement du plasma par un gaz noble, tel que l'hélium, pourrait donc s'avérer pertinent lorsqu'on utilise ce type de détection, afin de réduire la largeur des raies ainsi que le continuum.

Dans le cadre de nos analyses, l'équipement disponible ne nous permet pas d'utiliser de l'hélium pour confiner le plasma. Dans ce cas, la caméra la plus appropriée pour nos analyses est la caméra ICCD, d'autant plus qu'il s'agit de la détection pour laquelle l'émission du continuum est la moins importante. Avec une détection ICCD, il est possible de réaliser les analyses dans des fenêtres temporelles d'acquisition très courtes de l'ordre de 0,1 ns, en se focalisant sur l'émission favorite (atomique, dans notre cas).

III.2.GBilan

Au cours de cette phase d'étude nous avons mis en évidence l'influence de différents paramètres expérimentaux (du laser et de la détection) sur le comportement du signal LIBS ainsi que sur l'ablation de matrices catalytiques hétérogènes. Nous avons constaté que chaque raie d'émission possède une évolution temporelle spécifique qui est fonction du paramétrage, et qu'il est de fait nécessaire de considérer l'ensemble du spectre pour l'optimisation de l'acquisition. Nous avons vu que de faibles valeurs d'énergie du laser (de 0,5 à 1 mJ) permettent d'atteindre une résolution de l'ordre de la quinzaine de microns (taille des cratères) sur l'alumine mais que ces valeurs ne sont pas suffisantes pour garantir une sensibilité appropriée à l'analyse de traces dans nos matériaux. Nous avons conclu à une énergie de 2 mJ pour permettre l'analyse de traces, associée à une résolution de l'ordre de la vingtaine de microns et à une focalisation du faisceau sur la surface de l'échantillon.

La planéité de l'échantillon doit être réalisée minutieusement, avant chaque analyse, puisque nous avons constaté que même une faible défocalisation du laser (de l'ordre de la dizaine de microns) pouvait mener à des variations du signal non négligeables. Nous avons observé que l'utilisation d'un flux d'Ar soufflé à la surface de l'échantillon permettait d'obtenir un plasma plus émissif et confère une meilleure sensibilité de détection qu'à atmosphère ambiante. L'augmentation du gain de la caméra permet d'améliorer la sensibilité mais est limitée par l'existence des phénomènes de saturation du signal des majeurs. Le plasma est en évolution constante dans le temps au cours de son refroidissement. Ainsi la réalisation de séries cinétiques nous a permis de connaître les paramètres temporels de détection optimaux pour obtenir les meilleurs S/B. Ces S/B dépendent de la nature de l'élément et de la raie considérée. Concernant les analyses dans l'UV, les spectres montrent que les S/B sont plus élevés aux faibles délais.

L'étude a montré que le signal LIBS dépend d'un nombre important de paramètres expérimentaux. C'est pourquoi la notion de répétabilité mérite toute notre attention. Des fluctuations du signal peuvent exister entre deux analyses (paramétrées de la même façon) dans le cas par exemple d'une contamination des optiques. Pour éviter cela, avant chaque nouvelle série d'acquisition, on utilise un échantillon de contrôle homogène et on vérifie que le signal est toujours du même ordre de grandeur sur une raie de contrôle fixée.

Les paramétrages identifiés pour chacune des trois études dans la thèse permettent de mettre en œuvre une analyse LIBS sensible, résolue et stable de la répartition élémentaire dans les échantillons. Les paramétrages proposés permettent de s'affranchir des phénomènes de saturation aux concentrations maximales impliquées tout en permettant la détection des éléments d'étude aux concentrations minimales impliquées.

III.2.G.a Paramétrage de l'acquisition pour l'analyse des supports HDT

Le Tableau 38 dresse le bilan du paramétrage de l'analyse LIBS des grains d'HDT imprégnés d'asphaltènes.

Systèmes	Paramètres	Valeurs	
Acquisition	Energie (mJ) - Résolution (μm)	2 – 20	
	Atmosphère	Ar	
Détection	Spectromètres	Shamrock i 500	Shamrock i 303
	Réseau (l/mm)	600	2400
	Fente d'entrée (μm)	35	50
	Délai (ns) - Porte (ns)	800 - 2000	1400 – 1500
	Gain de la caméra	500	1500
	Gamme spectrale	UV : 223 - 307	UV : 327 - 358
	Raies d'intérêt (nm)	247,86(C)/289,26(V)	326,82(V)/341,48(Ni)/352,44(Ni)

Tableau 38 : Paramétrage de l'analyse LIBS des supports d'HDT dans l'UV

Tout l'intérêt de cette configuration se base sur la possibilité d'utiliser deux spectromètres pour une analyse simultanée du C, du Ni et du V. Dans le cas où uniquement un seul spectromètre serait disponible, il est préférable d'analyser simultanément les deux métaux (Ni, V) au cours d'une première analyse.

Le C peut être analysé au cours d'une seconde analyse suite à repolissage de l'échantillon. En effet, dans un catalyseur d'HDT, plusieurs espèces sont à l'origine de la formation de coke (C), tandis que le Ni et le V sont uniquement présents dans les asphaltènes et les résines. Ainsi, ils permettent de rendre compte du transport des asphaltènes de manière plus directe que ne le permet l'analyse du carbone seul.

III.2.G.b Paramétrage de l'acquisition pour l'analyse des catalyseurs de reformage

Le Tableau 39 dresse le bilan du paramétrage de l'analyse LIBS des catalyseurs de reformage.

Systèmes	Paramètres	Valeurs	
Acquisition	Energie (mJ) - Résolution (μm)	2 - 20	
	Atmosphère	Ar	
Détection	Spectromètres	Shamrock i 303	Shamrock i 500
	Réseau (l/mm)	2400	1200
	Fente d'entrée (μm)	50	35
	Délai (ns) - Porte (ns)	500 - 4000	700 - 4000
	Gain de la caméra	500	1500
	Gamme spectrale	UV : 237 - 269	PIR : 820 - 853
	Raies d'intérêt (nm)	247,86(C)/257,51(Al)	833,52(C)/837,59(Cl)/844,64(O)

Tableau 39 : Paramétrage de l'analyse LIBS des catalyseurs de reformage dans l'UV et le PIR

III.2.G.c Paramétrage de l'acquisition pour le suivi de la maturation

Le Tableau 40 dresse le bilan du paramétrage de l'analyse LIBS du suivi de la maturation.

Systèmes	Paramètres	Valeurs	
Acquisition	Energie (mJ) - Résolution (μm)	2 - 20	
	Atmosphère	Ar	
Détection	Spectromètres	Shamrock i 500	Shamrock i 303
	Réseau (l/mm)	600	1200
	Fente d'entrée (μm)	35	50
	Délai (ns) - Porte (ns)	800 - 2000	700 - 5000
	Gain de la caméra	500	300
	Gamme spectrale	UV : 223 - 307	UV : 304 - 371
	Raies d'intérêt (nm)	237,31(Al)/247,86(C) 279,56(Mg)/281,66(Al)	317,93(Ca)/330,24(Na) 341,48(Ni)/352,44(Ni)

Tableau 40 : Paramétrage de l'analyse LIBS de grain individuel dans l'UV pour suivre la maturation

Nous avons proposé des paramétrages optimisés dans le cadre de l'analyse LIBS de différents matériaux catalytiques. La prochaine étape de notre étude est le développement de méthodes de traitements des données nous permettant d'obtenir des images élémentaires ainsi que des profils d'intensité à partir d'une série de spectres LIBS.

**IV - RESULTATS – PARTIE 2 –
TRAITEMENT DES DONNEES LIBS**

CHAPITRE IV.1 - Des spectres bruts vers l'image élémentaire et le profil d'intensité

IV.1.A Des spectres bruts à l'image élémentaire

IV.1.A.a Enjeu et étapes du traitement des spectres bruts

Nous avons vu lors de l'étude bibliographique que l'imagerie LIBS consiste à générer une série de spectres d'émission. Chaque spectre est issu d'une ablation-laser générant un plasma à une position précise de la surface de l'échantillon. Le nombre de spectres résultant d'une acquisition correspond au nombre de pixels de l'image. Ainsi, pour construire l'image LIBS des sections de grains de catalyseurs, nous avons besoin de traiter plusieurs dizaines de milliers de spectres. Ce traitement est réalisé au moyen du logiciel LasMap (présenté au § II.3.H). Le traitement des spectres se compose des étapes suivantes :

- **calibrer** les spectres en longueur d'onde (les spectre-bruts présentent un décalage en longueur d'onde) ;
- **identifier** les différentes raies en présence ;
- **extraire** le signal des raies d'émission d'intérêt en chaque position (en soustrayant le fond).

L'étape de calibration consiste à reconnaître des raies d'émission caractéristiques sur le spectre moyen de la séquence pour l'ajuster en longueur d'onde en utilisant les bases de données du NIST et de Kurucz. **Ce recalage est reporté automatiquement sur l'ensemble des spectres de la séquence.** Le travail d'identification des raies sur le spectre moyen permet d'avoir une vision globale de la surface analysée. Cela permet de repérer la présence d'autres éléments que ceux auxquels on peut s'attendre à détecter (il peut s'agir d'une impureté ou bien d'un composant inconnu de l'échantillon). Il faut considérer l'intégralité du spectre de façon à baser l'identification des raies d'émission sur leurs intensités relatives. Les raies d'émission identifiées sont alors renseignées dans l'interface logicielle de LasMap.

Il faut ensuite extraire le signal des raies d'intérêt. Pour cela, différentes méthodes d'extraction du signal sont possibles. On peut choisir par exemple d'extraire l'intensité maximale de la raie, ou bien encore l'aire de la raie. Dans tous les cas, il convient de choisir une méthode qui optimise la soustraction du fond. **En imagerie, lorsque plusieurs milliers de spectres sont à traiter, on recherche des méthodes d'extraction rapides.** La méthode d'extraction du signal choisie est appliquée à chaque raie d'intérêt sur chaque spectre de façon à construire autant d'images qu'on considère d'éléments d'étude.

Les images obtenues sont tracées en intensité (unité : nombre de coups par seconde, notée « cps ») et on leur attribue une échelle de couleurs arbitraires. Chaque pixel d'une image correspond à la valeur du signal effectif (le signal extrait) d'une raie d'étude sur un spectre.

IV.1.A.b Spectres moyens, calibration et identification des raies

Les spectres bruts issus de l'acquisition LIBS montrent un décalage systématique en longueur d'onde. L'origine de ce décalage est instrumentale. Le système de détection est constitué de deux spectromètres contenant chacun trois réseaux (dont les caractéristiques sont données au § II.3.E). Un tel système offre la possibilité de changer de gamme spectrale de travail (et/ou de réseau) entre chaque nouvelle analyse. Pour un spectromètre donné, ce changement de gamme induit la rotation d'une plateforme sur laquelle sont montés les différents réseaux. Cette rotation engendre des erreurs systématiques sur les longueurs d'onde de l'ordre de 0,05 à 1 nm. Sans calibration préalable, chaque raie d'émission mesurée se trouve décalée par rapport à sa position caractéristique indiquée dans les bases de données du NIST et de Kurucz. Le logiciel Solis (logiciel de contrôle des spectromètres présenté au § II.3.E.) permet de calibrer les spectromètres une fois pour toute dans une gamme spectrale donnée, mais dans la thèse, les gammes spectrales de travail sont multiples, donc les spectres doivent être calibrés à l'issue de chaque nouvelle acquisition.

Les paragraphes suivants présentent le travail d'identification des différentes raies en présence sur les spectres issus de l'analyse LIBS dans nos gammes spectrales de travail. **La stratégie employée consiste à simuler le spectre d'émission d'une matrice alumine contenant des traces de Si et de Mg (à partir des données connues de la base de Kurucz). En confrontant le spectre simulé aux spectres expérimentaux, on facilite l'identification des raies.**

La simulation d'un spectre d'émission implique de renseigner à la fois les propriétés du plasma, les proportions entre les différents éléments en présence dans l'échantillon, et la réponse du spectromètre (les raies simulées sont élargies par une fonction de réponse qui correspond à la résolution spectrale du spectromètre). Il est intéressant de préciser que dans notre cas, on obtient la plus grande cohérence entre le spectre simulé et expérimental lorsqu'on choisit les proportions suivantes : 98,0354 % d'alumine, 1,9607 % de Si et 0,0039 % (soit 39 ppm) de Mg. Ce résultat donne une idée des proportions impliquées dans la composition de la matrice catalytique d'alumine de nos échantillons. En revanche il ne peut pas faire office d'analyse quantitative fiable, car il dépend bien-sûr des propriétés du plasma. L'objectif de la simulation ici n'est pas de reproduire le spectre expérimental, mais de fournir un appui à l'identification des raies en présence. Les propriétés de température et de densité électronique du plasma simulé ont été choisies pour correspondre aux propriétés moyennes attendues du plasma LIBS (dans nos conditions expérimentales), soit 10 000 K et 10^{17} cm^{-3} .

IV.1.A.b.i Spectres issus de l'analyse de supports d'HDT

L'image optique d'une séquence d'acquisition typique sur un échantillon de supports d'HDT est donnée en Figure 89. La surface analysée se compose de 5 sections de grains correspondant à un total d'environ 240 000 pixels (800×300) et à une durée d'acquisition de l'ordre de 40 minutes.

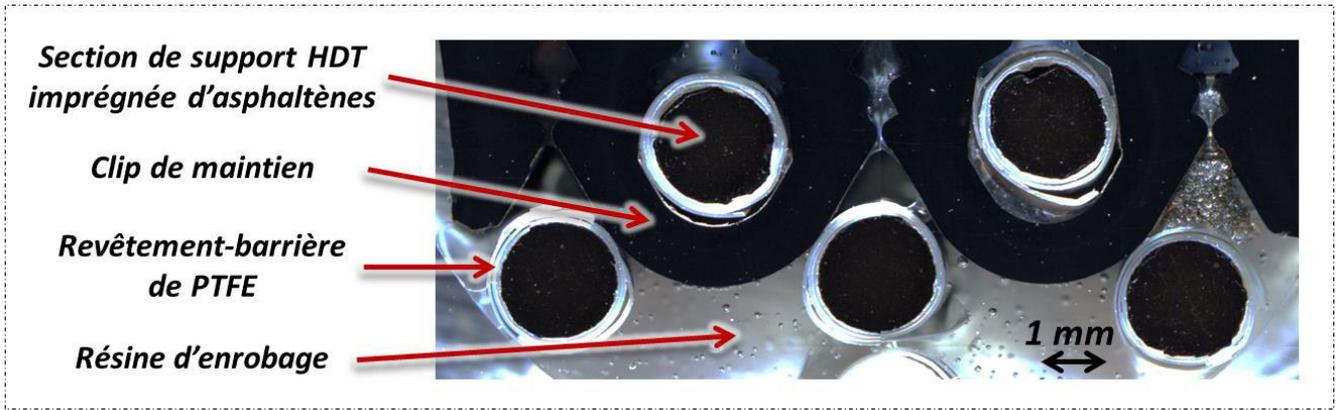


Figure 89 : Image optique de la surface typique d'acquisition sur un échantillon de supports d'HDT

Le spectre d'émission simulé d'une matrice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg-Si}$ (Figure 90.a.) est confronté au spectre moyen expérimental (Figure 90.b.) dans la gamme spectrale d'étude entre 223 et 307 nm.

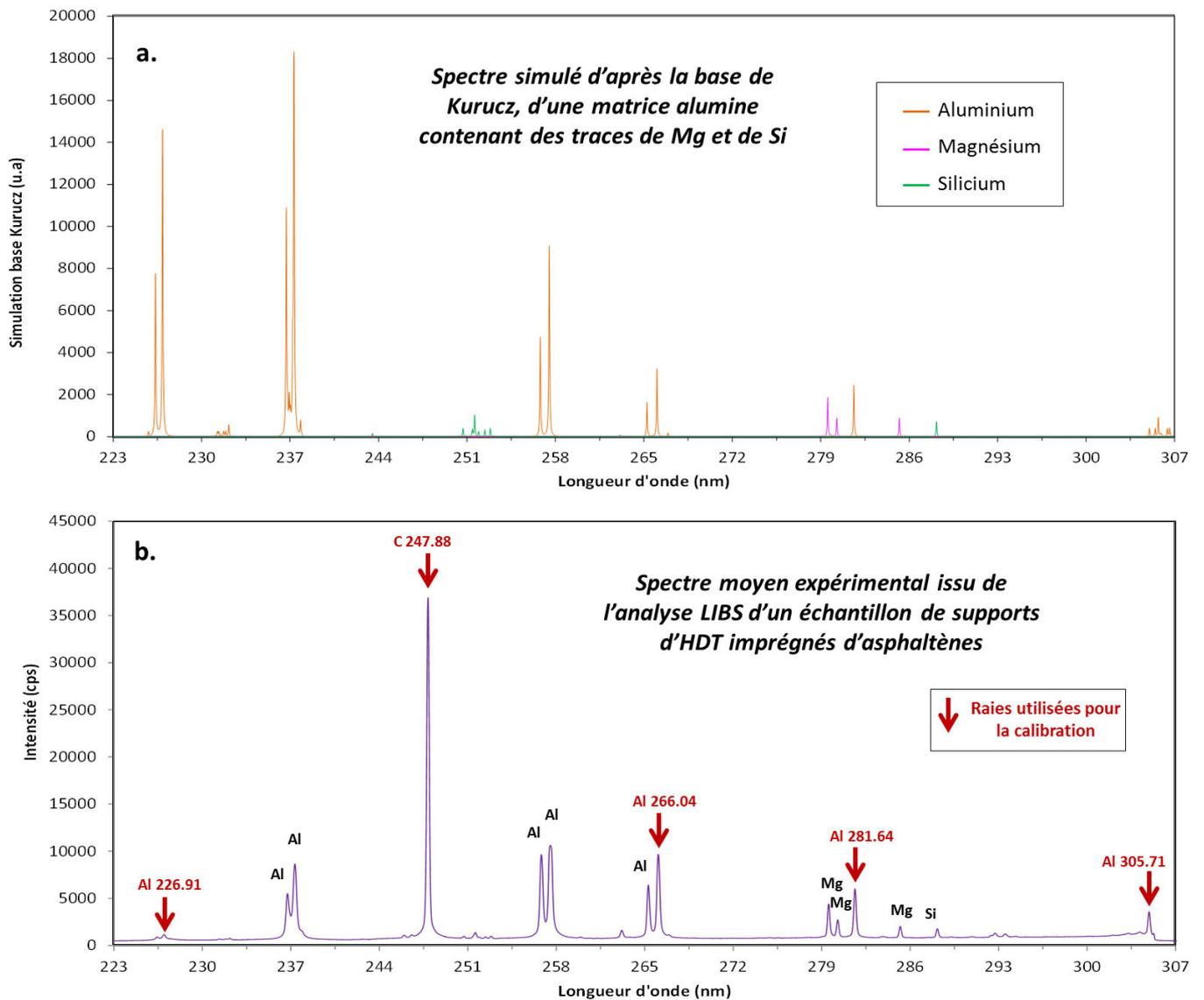


Figure 90 : Spectre simulé d'une matrice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg-Si}$ et spectre moyen d'un support d'HDT entre 223 et 307 nm

Le spectre expérimental moyen est représentatif de l'ensemble de l'échantillon illustré en Figure 89 (grains de catalyseur + enrobage). Il n'est donc pas étonnant que la raie d'émission d'intérêt du C à 247,86 nm domine le spectre en intensité. Le C se trouve à la fois dans les asphaltènes (concentration de l'ordre du pourcent massique dans les grains) et dans l'enrobage (résine époxy, clip de maintien et feuille de PTFE).

La séquence d'acquisition totale se compose de 240 000 pixels comprenant :

- 35 000 à 40 000 pixels sur les sections catalytiques (environ 15 % des pixels de l'image) ;
- 200 000 à 205 000 pixels appartenant à l'enrobage résine et au revêtement PTFE.

Ces proportions sont importantes à garder à l'esprit lorsqu'on interprète le spectre moyen.

En comparant le spectre expérimental au spectre simulé il est facile de reconnaître les raies correspondant à la matrice catalytique (Al, Mg et Si). L'identification se base sur l'observation des intensités relatives.

Il existe un phénomène remarquable et récurrent sur le spectre expérimental : on observe une forte décroissance du signal aux bords, flagrante en regardant les raies d'Al à faible longueur d'onde, montrant une très forte chute de sensibilité. Il existe deux explications à ce phénomène. Tout d'abord, les propriétés du réseau de diffraction du spectromètre entraînent une sensibilité systématiquement inférieure aux bords par rapport au centre de la gamme d'étude. La deuxième raison, la plus influente, provient du système de collection et de détection : lorsqu'on travaille dans l'UV, et notamment en dessous de 230 nm, la fibre optique (ainsi que les autres optiques en présence) absorbe(nt) de plus en plus de lumière. L'efficacité de détection peut alors chuter d'un facteur 20 à 100 (il devient plus difficile de transporter les photons et de convertir les photons en électrons) en-dessous de 230 nm, entraînant une perte de signal plus importante à mesure qu'on diminue en longueur d'onde. La chute en sensibilité observée aux bords des spectres est donc due à la fois au réseau de diffraction, à la fibre optique et à la caméra intensifiée, **ce n'est pas dû à l'échantillon analysé**.

On remarque en outre que la raie d'Al à 257,51 nm est fortement auto-absorbée dans ces conditions et qu'il est exclu de l'utiliser pour l'extraction de l'information analytique.

Pour guider le choix des raies de calibration, on prend en compte la taille du détecteur. Le spectromètre utilisé ici (Shamrock i500) présente un intensificateur large, de 25 mm, ce qui représente une grande dispersion horizontale. L'intérêt d'un détecteur large est de couvrir de grandes gammes spectrales mais en contrepartie cela entraîne davantage d'aberrations. Cela justifie notre choix d'utiliser 5 raies de calibration. Elles doivent être facilement identifiables et positionnées à intervalles réguliers le long de la gamme. Les 5 raies de calibration utilisées sont la raie du C à 247,86 nm et les 4 raies de l'Al à 226,91 nm, 266,04 nm, 281,64 nm et 305,71 nm (comme l'illustre la Figure 90.b).

Le décalage du spectre en longueur d'onde est réalisé sur la base d'un ajustement polynomial en chaque point (à partir des 5 raies de calibration décalées manuellement).

La Figure 91 donne l'écart entre la longueur d'onde initiale λ_{ini} et la longueur d'onde calibrée λ_{cali} en chaque point du spectre. On vérifie effectivement que l'incertitude sur le recalage (ou la calibration) est maximale sur les bords. La valeur moyenne de l'écart est de 0,18 nm, ce qui représente une bonne performance instrumentale.

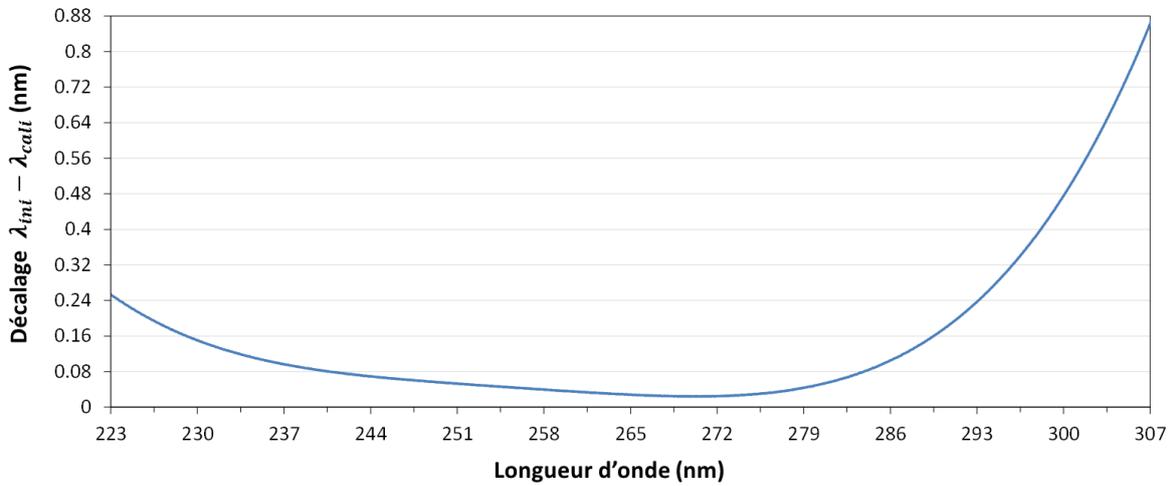


Figure 91 : Ecart en longueur d'onde entre le spectre initial et le spectre calibré entre 223 et 307 nm

Il est fastidieux de distinguer sur le spectre moyen les raies du V (à 289,26 nm et à 290,92 nm). Cela s'explique par les teneurs trop faibles en V (ppm) engagées sur les sections de grains, car seulement 15% des spectres de la séquence sont enregistrés sur les sections.

On considère des spectres mono-tir (les spectres mono-tir sont le résultat d'une seule ablation-laser à une position donnée de la section et valent pour un pixel de l'image finale). La Figure 92 compare deux spectres mono-tir. Le premier est pris sur une section de grain imprégné d'asphaltènes (trait en violet) et le deuxième est pris sur une section de grain vierge en alumine pure (trait en vert).

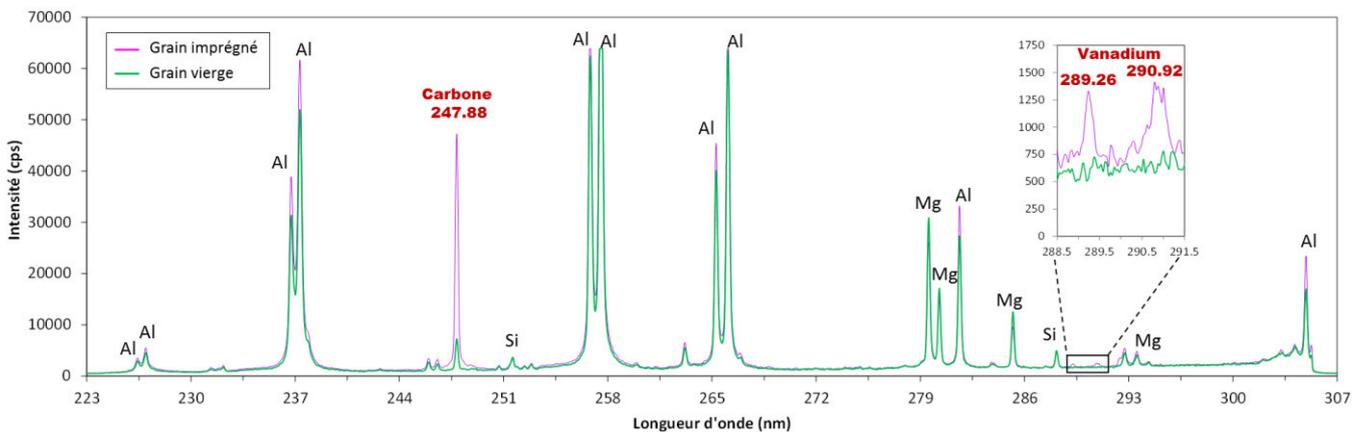


Figure 92 : Spectres mono-tir calibrés, mesurés respectivement sur grain vierge et imprégné d'asphaltènes

L'observation du spectre mono-tir sur une section de grain imprégné révèle la présence des raies du V attendues à 289,26 et à 290,92 nm, prouvant que les conditions d'analyse définies précédemment permettent de détecter les traces de l'ordre de la ppm dans les grains d'alumine poreuse.

La Figure 93.a donne le spectre simulé d'une matrice Al_2O_3 -Mg-Si contenant du Ni dans la gamme 327 nm - 358 nm, comparé au spectre moyen expérimental en Figure 93.b.

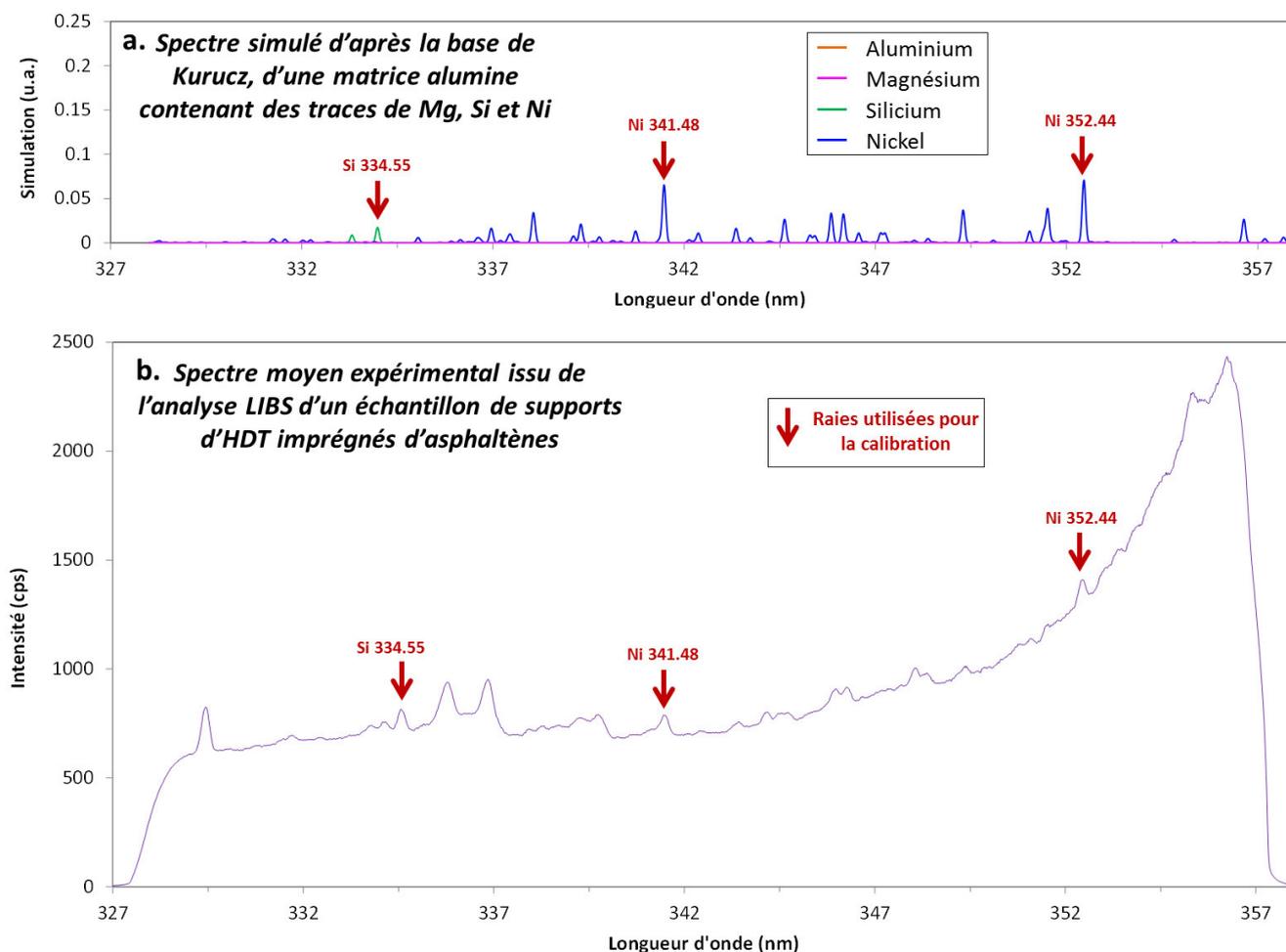


Figure 93 : Spectre simulé d'une matrice Al_2O_3 -Mg-Si et spectre moyen d'un support d'HDT entre 327 et 358 nm

Le spectre obtenu dans cette gamme ne contient aucune raie intense, ce qui donne l'impression d'une contribution importante du continuum. En réalité, le continuum est du même ordre de grandeur dans cette gamme que dans la précédente (l'intensité du continuum est de l'ordre de 500 cps). Nous détectons à la fois les traces de Ni (élément d'intérêt) et les traces de Si de la matrice d'alumine (révélées par deux raies peu intenses à 333,22 nm et à 334,55 nm). Le spectre simulé montre qu'aucune raie d'Al ou de Mg ne se trouve dans cette gamme. La majorité des raies présentes sont des raies du Ni. On vérifie que les raies de travail définies au § III.2.B.a (à 341,48 nm et à 352,44 nm) sont les plus intenses.

Le spectromètre utilisé ici est le Shamrock i303. La taille du détecteur est moins large que sur le spectromètre i500 et vaut 18 mm (ce qui engage moins d'aberrations). On peut ici se contenter d'utiliser 3 raies pour la calibration. Nous utilisons la raie du Si à 334,55 nm et les deux raies du Ni à 341,48 nm et à 352,44 nm pour calibrer les spectres. La Figure 94 donne l'écart $\lambda_{ini} - \lambda_{cali}$ sur l'ensemble de la gamme et sur la base d'un ajustement polynomial à partir des 3 points calibrés manuellement. L'erreur de décalage est sept fois plus importante que précédemment car cela dépend du spectromètre.

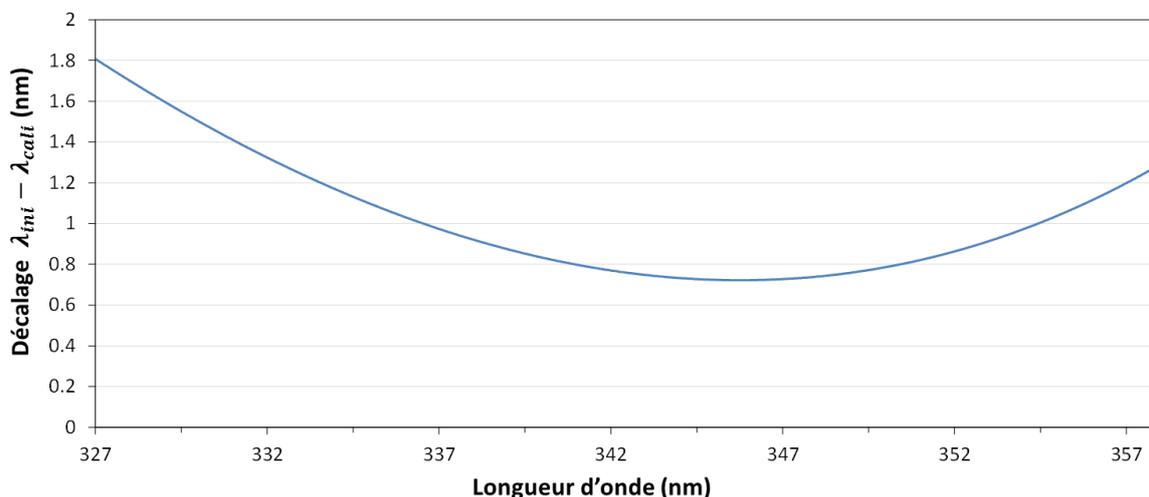


Figure 94 : Ecart en longueur d'onde entre le spectre initial et le spectre calibré entre 327 et 358 nm

IV.1.A.b.ii Spectres issus de l'analyse des catalyseurs de reformage

Une région typique d'analyse sur un plot de catalyseurs de reformage est illustrée en Figure 95, sur un exemple de 6 sections de grains, correspondant à 160 000 pixels pour une durée d'acquisition de 27 minutes.

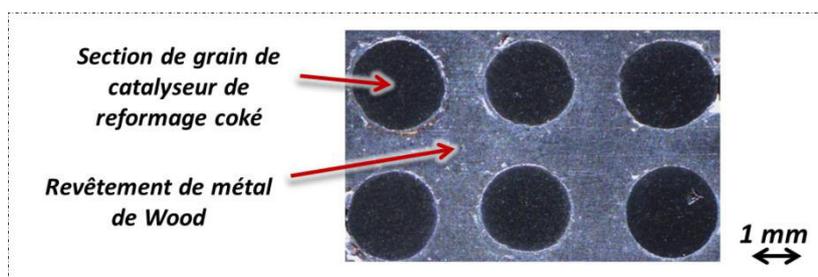


Figure 95 : Image optique de la surface d'un échantillon de catalyseur de reformage

La Figure 96.a donne le spectre simulé d'une matrice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg-Si}$ et d'un mélange Bi-Pb-Cd-Sn (correspondant au métal de Wood d'enrobage) dans la gamme entre 237 et 269 nm, confronté au spectre expérimental moyen en Figure 96.b. La comparaison entre les deux spectres nous permet de constater la domination des raies d'émission des composants majoritaires du métal de Wood sur le spectre, Sn et Pb. De fait, on distingue très peu les raies les plus intenses des composants de la matrice (Al, Mg, Si). Pour calibrer les spectres, on utilise les raies les plus intenses de Sn à 242,95 nm et 254,66 nm et de Pb à 247,64 nm et 261,42 nm, comme indiqué sur la figure.

L'élément qui nous intéresse principalement dans cette gamme et sur ces échantillons est le C. L'emploi d'un réseau à 2400 l/mm nous permet de séparer la raie du C à 247,86 nm de la raie du Pb à 247,64 nm. La Figure 97 donne un spectre mono-tir enregistré en bord d'une section de grain enrobé de métal de Wood (là où la contribution de la raie du Pb est maximale) pour démontrer que les deux raies sont distinctes et qu'il est possible d'extraire le signal du C sur ces échantillons.

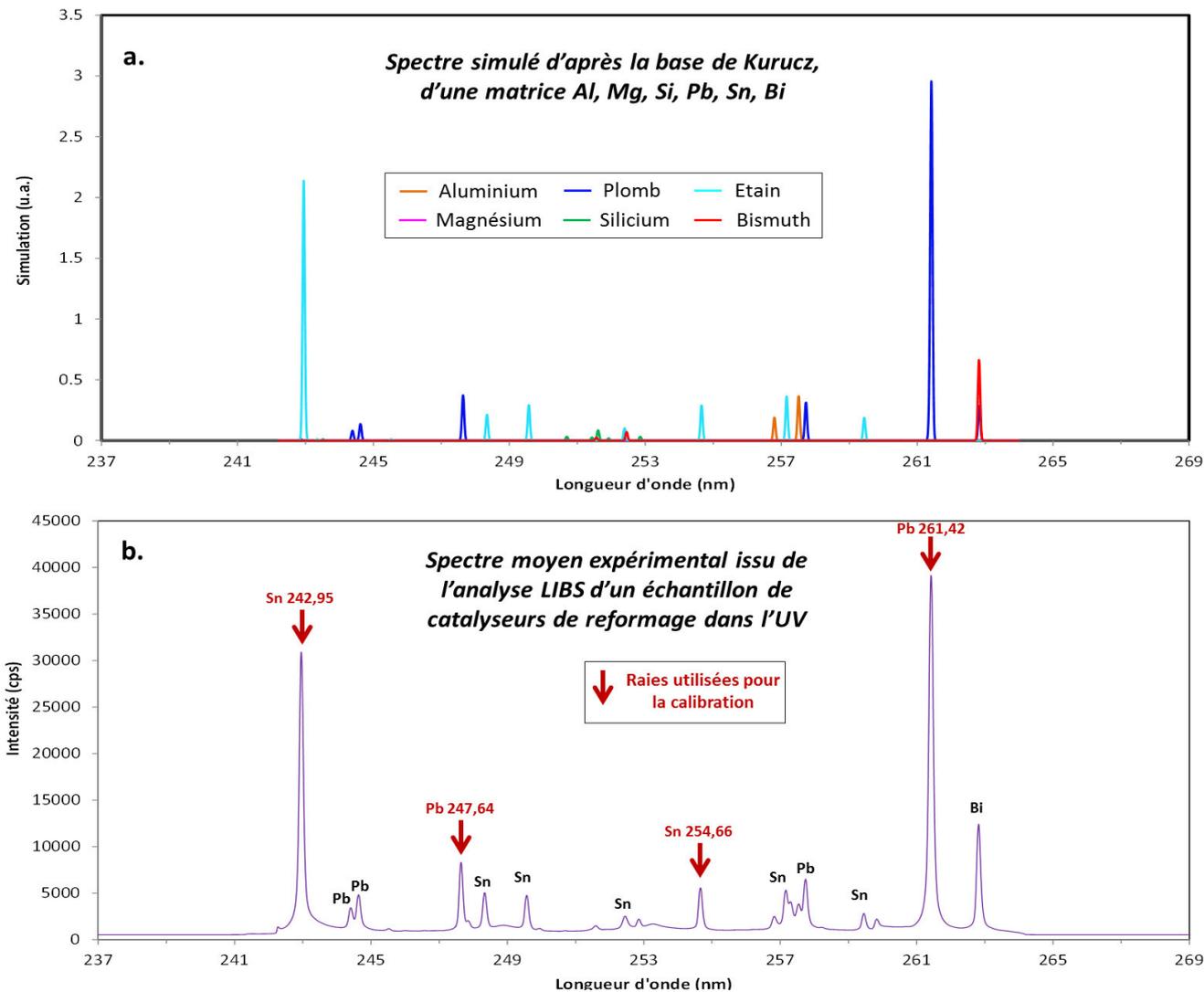


Figure 96 : Spectre simulé et spectre moyen dans l'UV de catalyseurs de reformage + métal de Wood

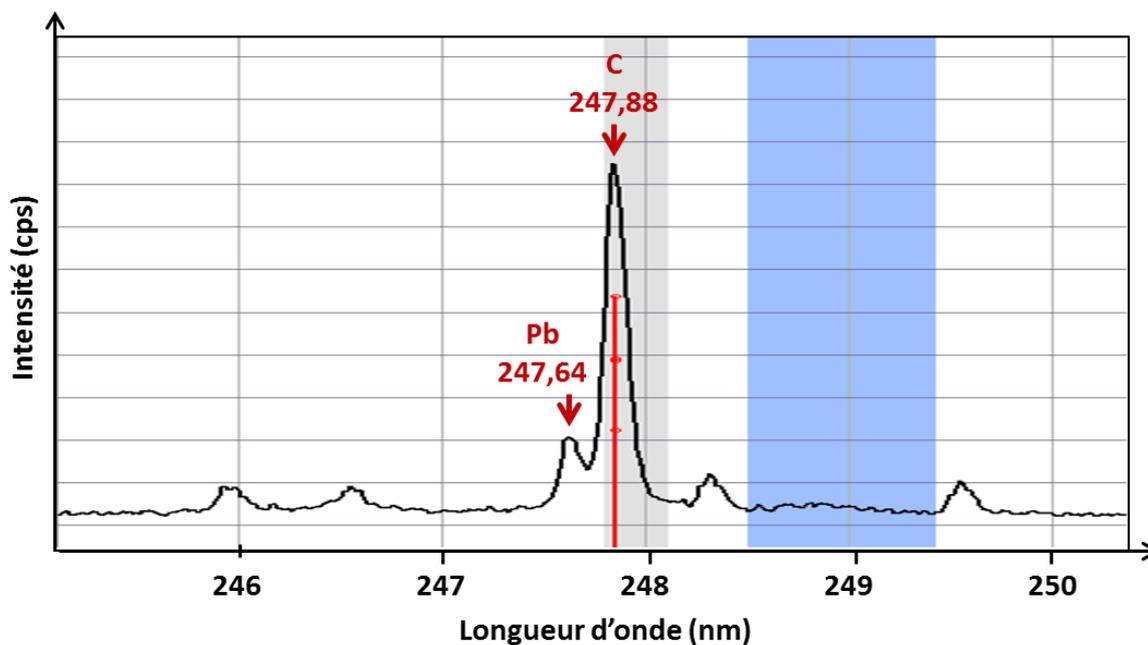


Figure 97 : Distinction des raies du Pb à 247,64 nm et de C à 247,86 nm sur le spectre mono-tir

La Figure 98.a donne le spectre d'émission simulé dans le PIR entre 820 nm et 853 nm et le spectre moyen expérimental correspondant est donné en Figure 98.b.

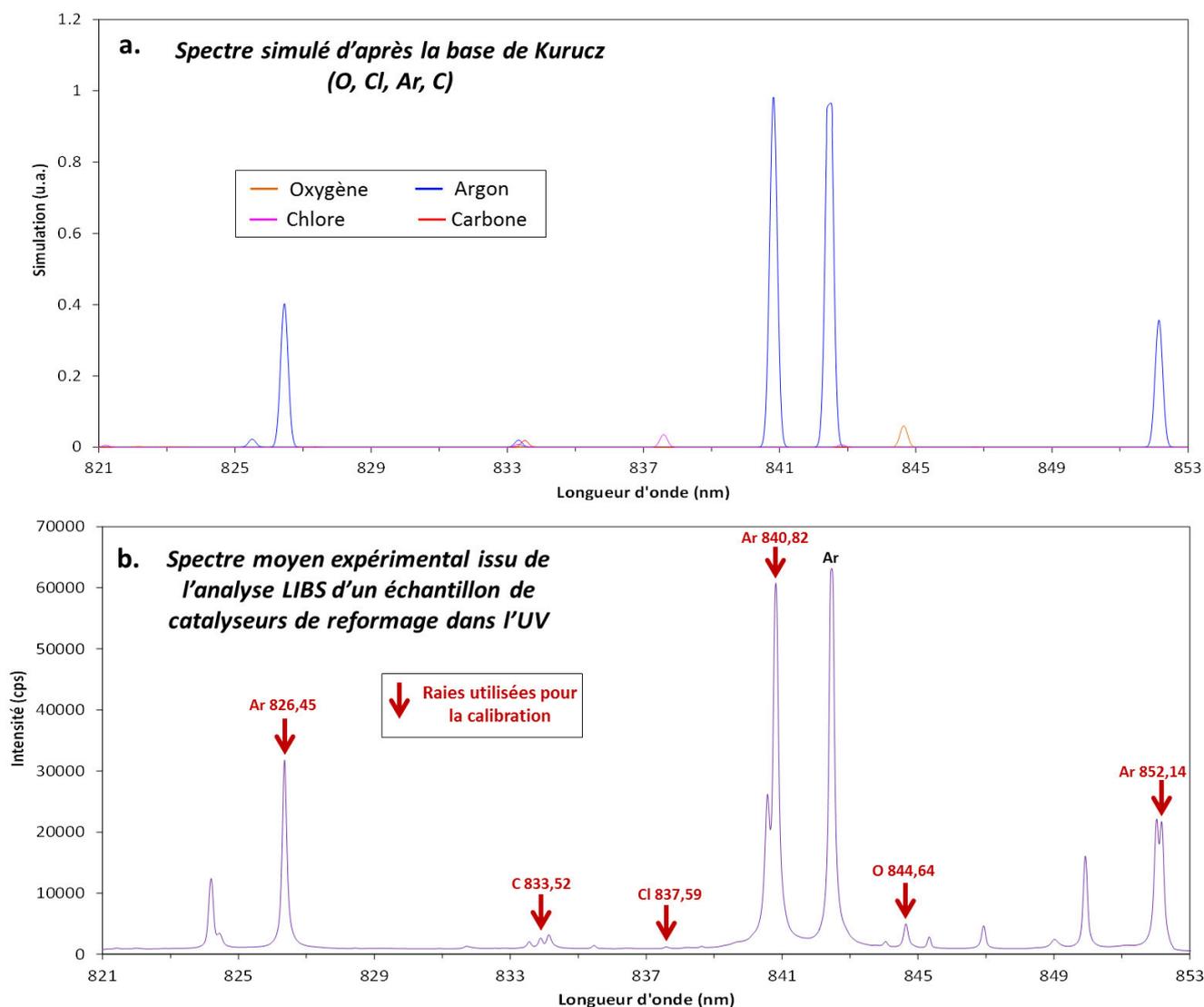


Figure 98 : Spectre simulé et spectre moyen dans le PIR issu de l'analyse catalyseurs de reformage

Dans cette gamme on ne détecte ni d'éléments constitutifs de la matrice (Al, Mg, Si) ni d'éléments caractéristiques du métal de Wood (Pb, Sn, Cd, Bi). On détecte une raie d'O à 844,64 nm, présent dans l'alumine. On détecte également plusieurs raies caractéristiques du gaz ambiant, l'Ar, qui dominant largement le spectre. Les raies caractéristiques des éléments d'intérêt, le C et le Cl sont détectées, respectivement à 833,52 nm et à 837,59 nm. Ces raies se distinguent peu sur le spectre moyen du fait des faibles teneurs dans les échantillons et des performances moins bonnes du système dans le PIR par rapport à l'UV.

Le principal élément ciblé est le Cl (le C peut être analysé dans l'UV). En Figure 99, nous comparons le spectre simulé du Cl dans la gamme 832 – 839 nm avec un spectre mono-tir enregistré sur un grain de catalyseur de reformage chloré. La figure montre que les conditions d'acquisition choisies permettent effectivement la détection du Cl dans les catalyseurs de reformage. La raie à 837,59 nm est la plus intense, c'est pourquoi elle est utilisée comme raie de travail dans la suite pour l'analyse du Cl.

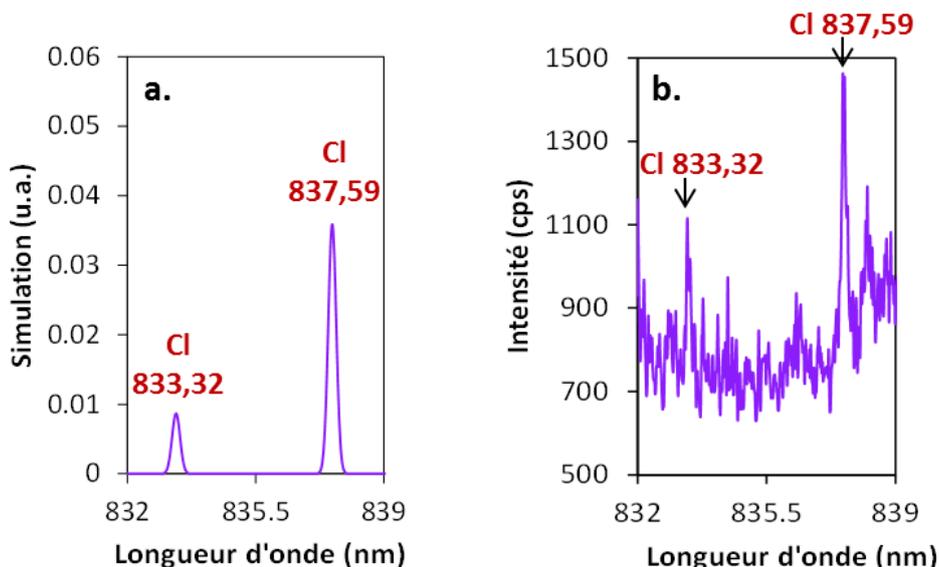


Figure 99 : Spectres simulé (a) et mono-tir (b)

On utilise 5 raies pour calibrer le spectre dans cette gamme (Shamrock i500, détecteur 25 mm) dont 3 raies d'Ar à 826,45 nm, 840,82 nm et 852,14 nm, la raie du Cl à 833,32 nm et la raie de l'O à 844,64 nm.

IV.1.A.b.iii Spectres issus de l'analyse du procédé de maturation

L'analyse LIBS du procédé de maturation est réalisée sur des grains individuels maintenus verticalement au moyen d'une pâte adhésive sous le faisceau laser.

La séquence typique d'acquisition est une petite séquence de $130 \times 130 = 16\,900$ points de mesure (dont environ 4500 points sur la section du grain) correspondant à une durée d'acquisition totale de 2 minutes et 50 secondes (une séquence par grain). L'image optique est donnée en Figure 100.

Seules les mesures sur la section renvoient un signal d'émission, car la pâte adhésive utilisée pour le maintien ne se trouve pas dans le plan focal du faisceau.

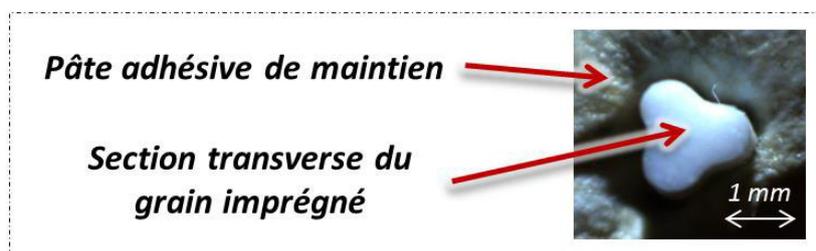


Figure 100 : Image optique de la surface typique d'acquisition sur grain imprégné pour l'étude de la maturation

La Figure 101.a et la Figure 102.a donnent les spectres simulés d'une matrice $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg-Si}$ contenant des traces de Ni, de C et de Ca, dans les gammes 223 - 307 nm et 324 - 371 nm respectivement, confrontés aux spectres moyens expérimentaux correspondant en Figure 101.b. et en Figure 102.b.

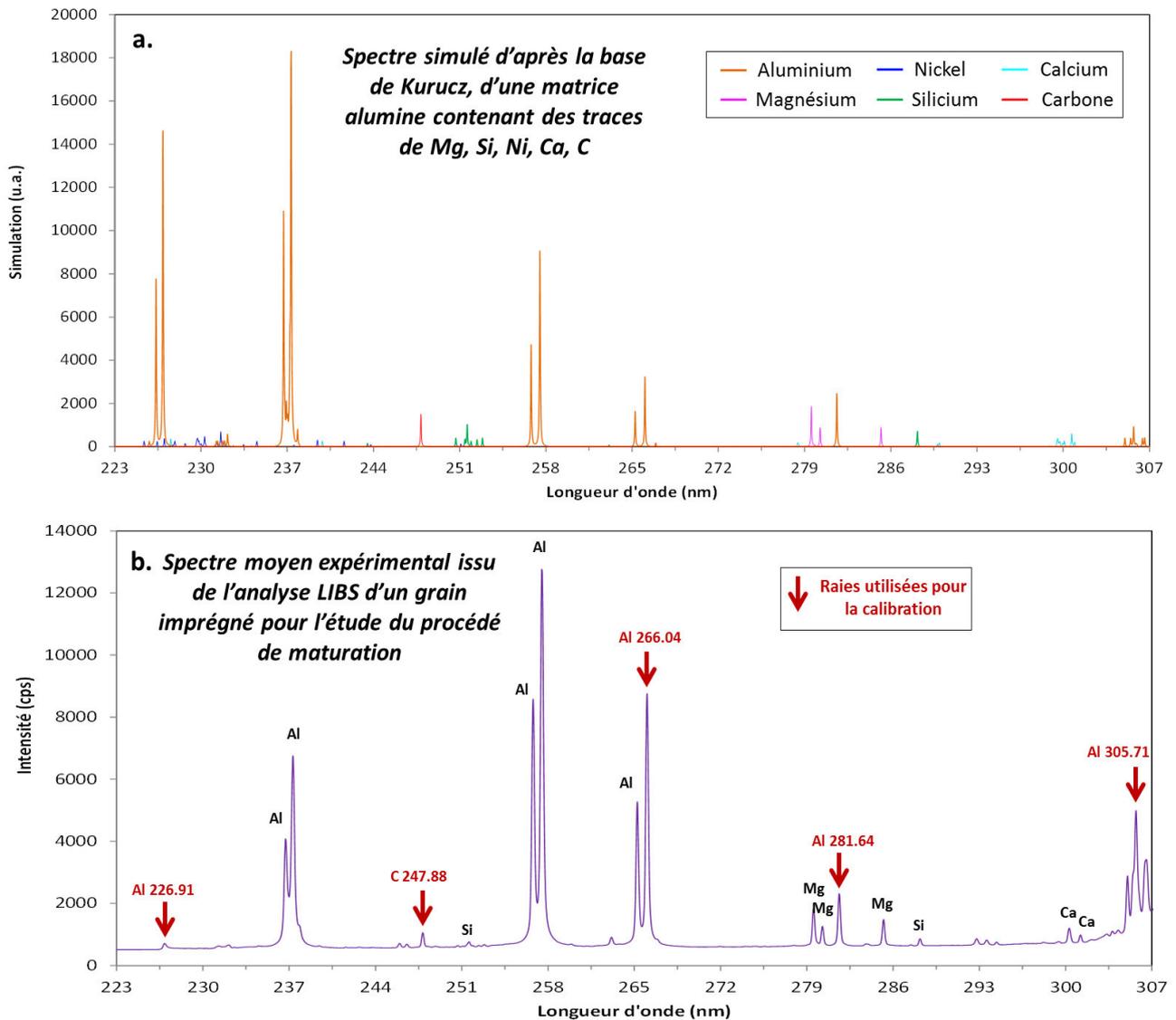


Figure 101 : Spectre simulé et spectre moyen de l'analyse d'un grain imprégné entre 223 et 307 nm

Dans la gamme 223 - 307 nm le spectre moyen est assez similaire à celui obtenu sur les grains d'HDT (Figure 90.b) car les matrices sont du même type pour ces deux familles de grains (alumine mésoporeuse). La différence c'est qu'ici on détecte des traces de Ca à 315,88 nm et à 317,93 nm. On utilise les mêmes raies de calibration que pour l'étude précédente : raie du C à 247,86 nm et 4 raies d'Al à 226,91, 266,04, 281,64 et 305,71 nm.

Dans la gamme 304 - 371 nm (Figure 102) on constate de nombreuses raies du Ni. La simulation correspondante reproduit assez bien les intensités relatives des différentes raies en présence pour une matrice alumine (à 98% pure avec traces de Si et de Mg) contenant 4,5 % de Ni et 300 ppm de Ca. La gamme ne contient aucune raie intense. La simulation montre que la raie à l'extrême droite du spectre (à 358,66 nm) peut être attribuée à l'Al. Les raies utilisées pour la calibration sont les raies à 317,93 nm (Ca), à 341,48 (Ni), 352,44 nm (Ni) et à 358,66 nm (Al).

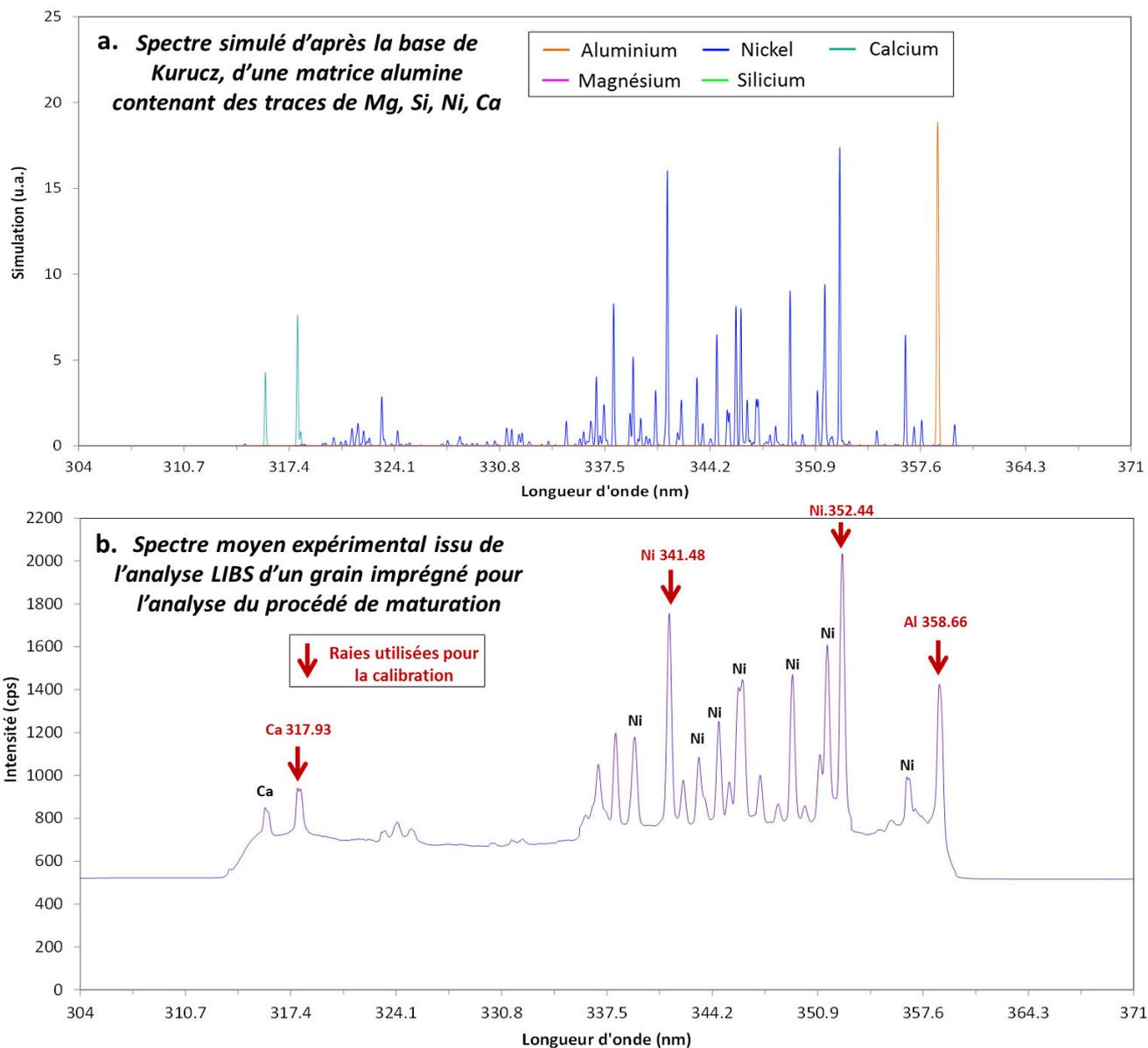


Figure 102 : Spectre simulé et spectre moyen de l'analyse d'un grain imprégné entre 304 et 371 nm

La qualité du spectre présenté n'est pas excellente, comme en atteste la largeur des raies. Cette observation provient d'un mauvais réglage de l'injection de la lumière dans le spectromètre lors de l'acquisition du spectre moyen.

Dans le cas où l'émission du plasma est collectée par une fibre optique, alors l'angle d'injection de la lumière dans le spectromètre est défini par la fibre optique. Toutefois dans le cas présenté, le spectromètre utilisé (Shamrock i303) possède un système de collection composé de différentes optiques (tels que miroirs, lentilles). Il peut arriver qu'il existe un angle sur l'injection de la lumière dans le spectromètre lorsque le système de collection n'est pas correctement aligné et dans ce cas on observe des raies plus larges, comme ici.

Les spectres obtenus dans chaque gamme de travail sont calibrés et les différentes raies en présence ont pu être identifiées. La construction des images élémentaires nécessite à présent d'extraire le signal des raies d'émission d'intérêt définies au § III.2.B.

IV.1.A.c Extraction du signal

Dans notre cas plusieurs milliers de spectres sont à traiter pour construire une image élémentaire. La méthode d'extraction recherchée dans ce cas est une méthode qui doit répondre aux critères suivants :

- posséder une bonne rapidité d'extraction ;
- optimiser le ratio signal/bruit de l'extraction (effectuer une soustraction efficace du fond) ;
- couvrir une large gamme dynamique (la méthode doit permettre l'extraction aussi bien des traces que des majeurs).

Plusieurs méthodes d'extraction ont été explorées dans la thèse.

IV.1.A.c.i Modélisation des spectres

Pour commencer nous nous sommes intéressés à la **modélisation du spectre expérimental, par ajustements des raies par des fonctions de Voigt, de Lorentz, ou de Gauss**. Le profil de type Voigt correspond à la convolution entre les profils de type Gaussien et Lorentzien, il représente généralement l'ajustement le plus réaliste des raies d'émission [231] et permet la prise en compte des phénomènes d'élargissement de raies évoqués dans la phase d'étude bibliographique (effets Stark, effets Doppler, etc.). Le choix d'explorer une telle méthode se justifie par le besoin d'extraire de petits signaux (cas du Ni et du V) nécessitant une soustraction efficace et précise du fond. Le recours à des profils de Voigt, de Lorentz ou de Gauss permet de soustraire le fond de manière automatique lors de l'ajustement puis d'utiliser l'aire de la raie modélisée comme valeur du signal effectif. La méthode a été appliquée dans des fenêtres spectrales autour des raies d'émission d'intérêt pour les différents éléments d'étude.

Aux courts délais de détection, les spectres d'émission obéissent à des profils majoritairement Lorentziens. A mesure que le délai augmente, la contribution de Lorentz s'affaiblit, dès lors que les collisions électroniques se font rares (la densité électronique diminue). **Dans le cas de notre étude, nous avons observé effectivement que dans le cas des spectres obtenus à long délai (de l'ordre de la μs et au-delà) la modélisation la plus satisfaisante est atteinte avec un profil de Gauss. Un exemple est illustré en Figure 103, qui montre l'ajustement de Gauss d'une portion du spectre moyen donné en Figure 93 (ce spectre est obtenu pour un délai de 1400 ns après l'impulsion laser) entre 340,2 et 342,4 nm, à proximité de la raie d'intérêt de Ni, à 341,48 nm. La largeur Gaussienne est alors liée à la résolution du spectromètre.**

Bien que cette méthode d'extraction s'avère satisfaisante pour extraire l'information de petits signaux telle que la raie du Ni à 341,48 nm à partir du spectre moyen, celle-ci s'avère moins pertinente lorsqu'il s'agit d'extraire l'information sur les spectres mono-tir. Par exemple, la Figure 104 montre le résultat d'un ajustement de Gauss, à proximité de la raie 341,48 nm sur un spectre mono-tir, dans la même fenêtre spectrale que précédemment.

Il s'agit du résultat le plus satisfaisant que nous ayons obtenu. Nous constatons que le sommet ainsi que le pied de la raie ne sont pas modélisés de façon satisfaisante pour ce petit signal, et que la détection de la ligne de fond reste très approximative.

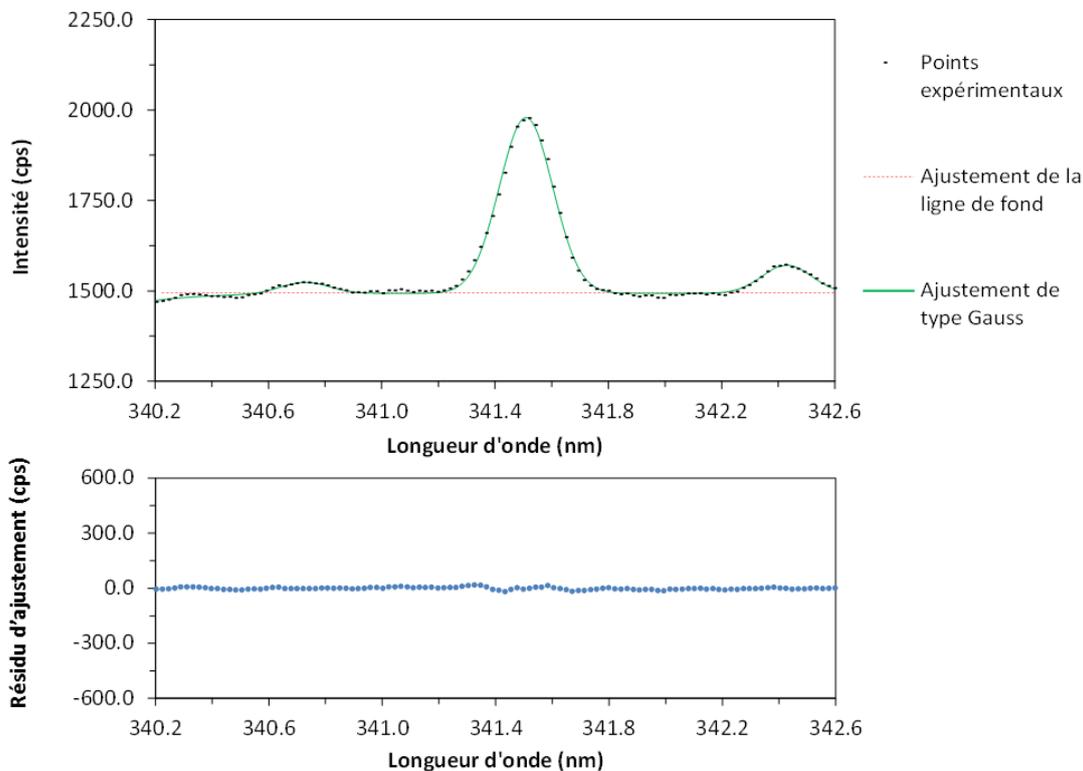


Figure 103 : Ajustement de Gauss du spectre moyen à proximité de la raie du Ni à 341,48 nm

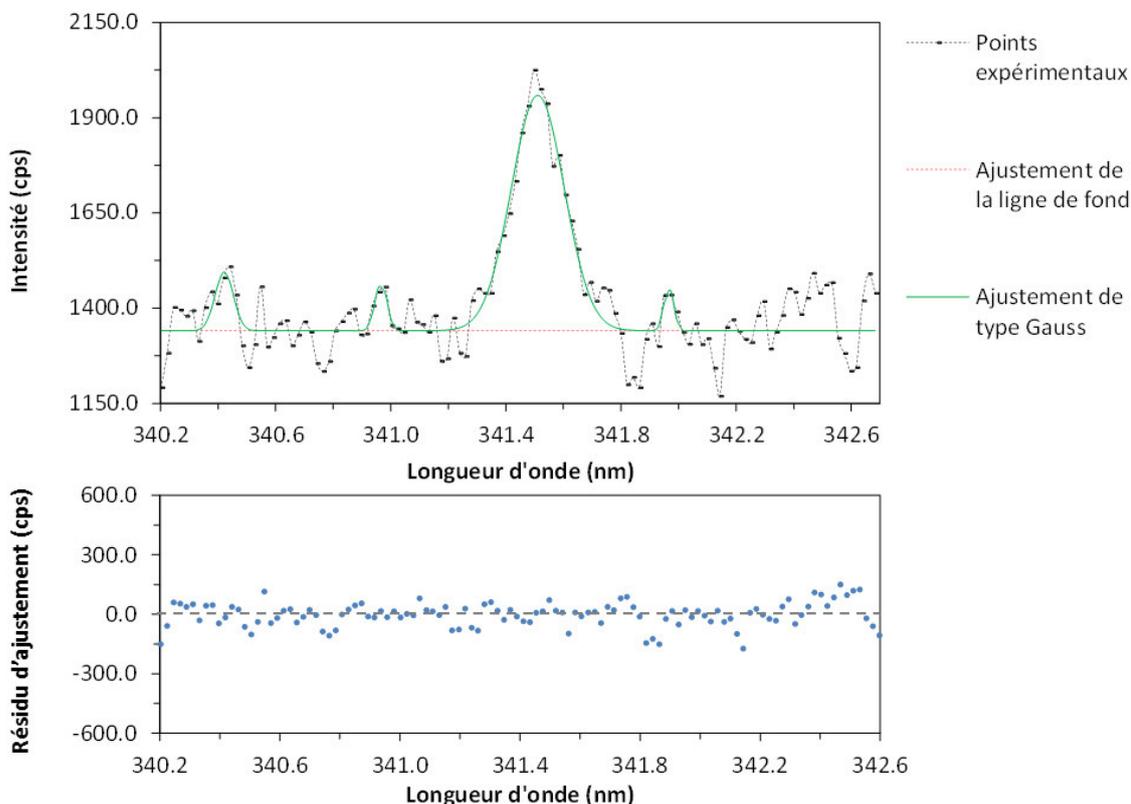


Figure 104 : Ajustement de Gauss d'un spectre mono-tir à proximité de la raie du Ni à 341,48 nm

Toujours dans le cas des petits signaux, la fenêtre spectrale à proximité des raies du V sur le spectre mono-tir présenté en Figure 92 a été modélisée. L'ajustement le plus satisfaisant est obtenu également par un profil de Gauss (Figure 105).

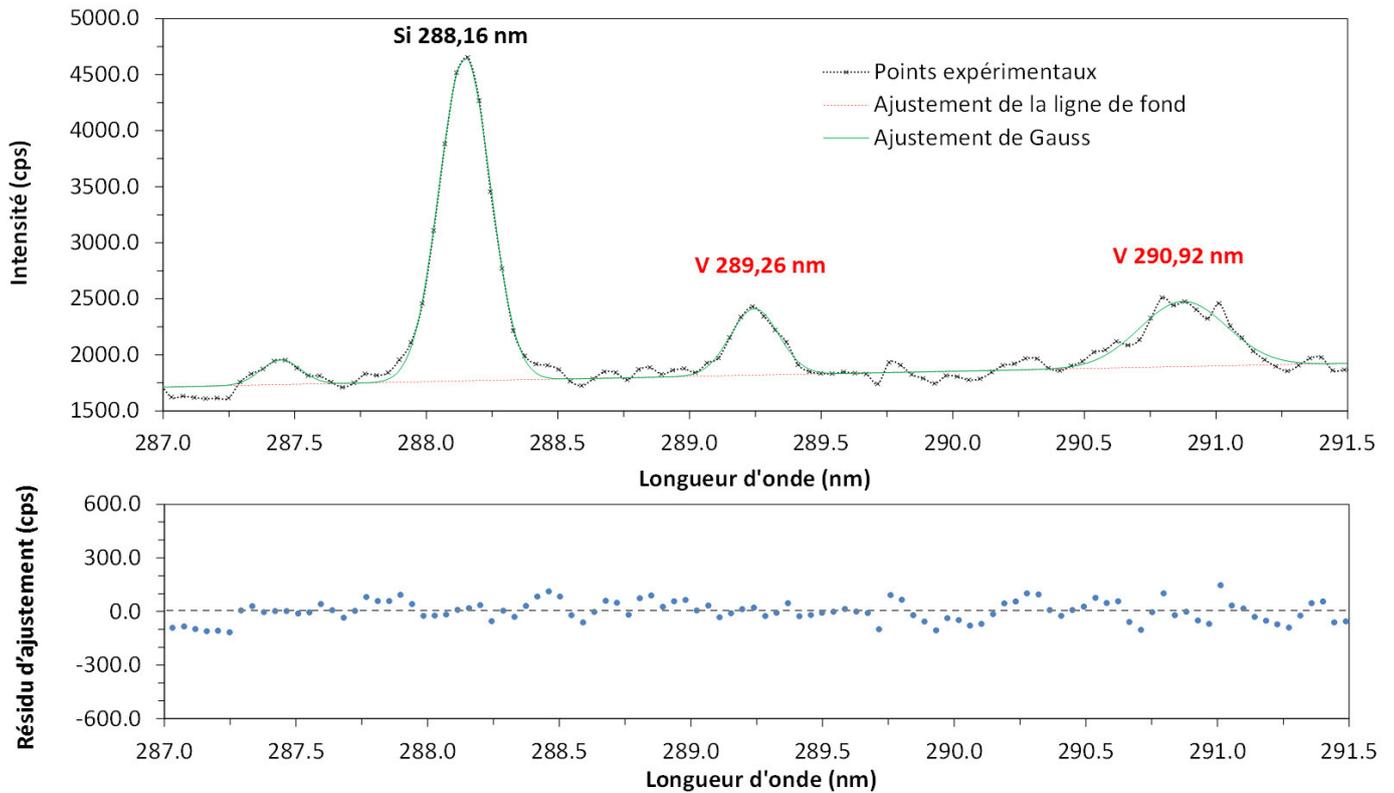


Figure 105 : Ajustement de Gauss d'un spectre mono-tir à proximité des raies d'intérêt du V

La raie d'émission du carbone, détectée à 750 ns, obéit à un comportement plus classique de type Voigt.

Finalement, en termes de performances d'extraction du signal, le bilan sur la méthode d'ajustement des spectres par profil de Voigt ou de Gauss révèle les points suivants :

- les temps d'extraction engagés sont relativement longs, en ne traitant qu'une dizaine de spectres par seconde (*vitesse calculée sur un ordinateur portable ; processeur : Core i7-6820HQ ; Mémoire RAM : 16Gb*) ;
- l'ajustement des spectres mono-tir ne converge pas toujours, ce qui nécessiterait un suivi spectre à spectre de la part de l'opérateur.

Une telle méthode d'extraction n'est pas la plus adaptée à l'imagerie (engageant le traitement de plusieurs milliers de spectres). Néanmoins, elle peut s'avérer très intéressante pour extraire de l'information à partir des spectres moyens, et notamment l'information liée à de petits signaux.

Deux méthodes d'extraction rapides ont été confrontées dans la suite, engageant chacune le traitement d'au moins 1000 spectres par seconde (*vitesse calculées sur un ordinateur portable ; processeur : Core i7-6820HQ ; Mémoire RAM : 16Gb*).

IV.1.A.c.ii Méthodes d'extraction pour l'imagerie de plusieurs milliers de spectres

La méthode 1 consiste à extraire le signal égal à la différence entre l'intensité maximale de la raie d'intérêt et l'intensité de la ligne de fond (modélisée par un fit polynomial) à proximité de la raie.

La méthode 2 consiste à obtenir le signal I_S d'une raie d'intérêt en définissant deux fenêtres spectrales spécifiques. La première fenêtre s'étale de part et d'autre de la raie, elle contient un nombre de points égal à n_S . La deuxième fenêtre sélectionne une zone de fond, et contient un nombre de points égal à n_{bg} .

L'intensité totale mesurée dans la première fenêtre est obtenue en sommant le signal brut détecté en chacun des n_S points $\sum_{i=1}^{n_S} I_i$. A cette valeur est soustraite l'intensité moyenne $\overline{I_{BG}}$ du fond obtenue sur les n_{bg} points de la seconde fenêtre et multiplié par n_S , le nombre de points considérés dans la fenêtre du signal de la raie. Pour résumer, I_S peut être obtenu selon l'Équation 15 et est illustrée en Figure 106.

$$I_S = \frac{\sum_{i=1}^{n_S} I_i - n_S \overline{I_{BG}}}{n_S} \quad \text{Équation 15}$$

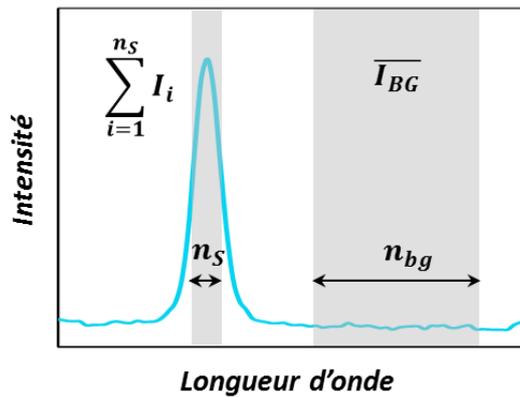


Figure 106 : Méthode d'extraction du signal d'une raie d'émission

Les deux méthodes possèdent une vitesse d'extraction qui satisfait aux besoins de l'imagerie : la méthode 1 traite environ 5000 spectres/ secondes, et la méthode 2 traite 28 000 spectres/secondes.

Nous avons cherché à confronter les performances de ces deux méthodes en termes d'extraction de petits signaux. Pour cela nous nous sommes concentrés sur le cas du vanadium contenu dans une section de grain imprégné d'asphaltènes. Pour cette étude comparative nous cherchons à extraire le signal effectif de la raie du V à 289,26 nm pour construire l'image correspondante. Nous avons travaillé sur trois échantillons :

- un lot de grains contenant la teneur globale maximale en V (600 ppm d'après le Tableau 11) ;
- un lot de grains contenant la teneur globale minimale en V (3 ppm d'après le Tableau 11) ;
- un lot de grains ne contenant théoriquement pas de V (grains non imprégnés).

Chaque échantillon est préparé puis analysé dans les conditions mises au point dans la partie III.

L'objectif est de construire l'image du V sur chaque échantillon à partir des deux méthodes d'extraction considérées. La Figure 107 illustre la mise en œuvre des méthodes 1 et 2 pour l'extraction du signal effectif de la raie du V à 289,26 nm sur deux exemples de spectres mono-tir. Le premier exemple (à gauche) est le spectre mono-tir d'un pixel situé sur une section de grain imprégnée d'asphaltènes (donc pour lequel on suppose la présence de V). Le deuxième exemple (à droite) est le spectre mono-tir d'un pixel situé sur une section de grain non-imprégnée (donc pour lequel on suppose l'absence de V).

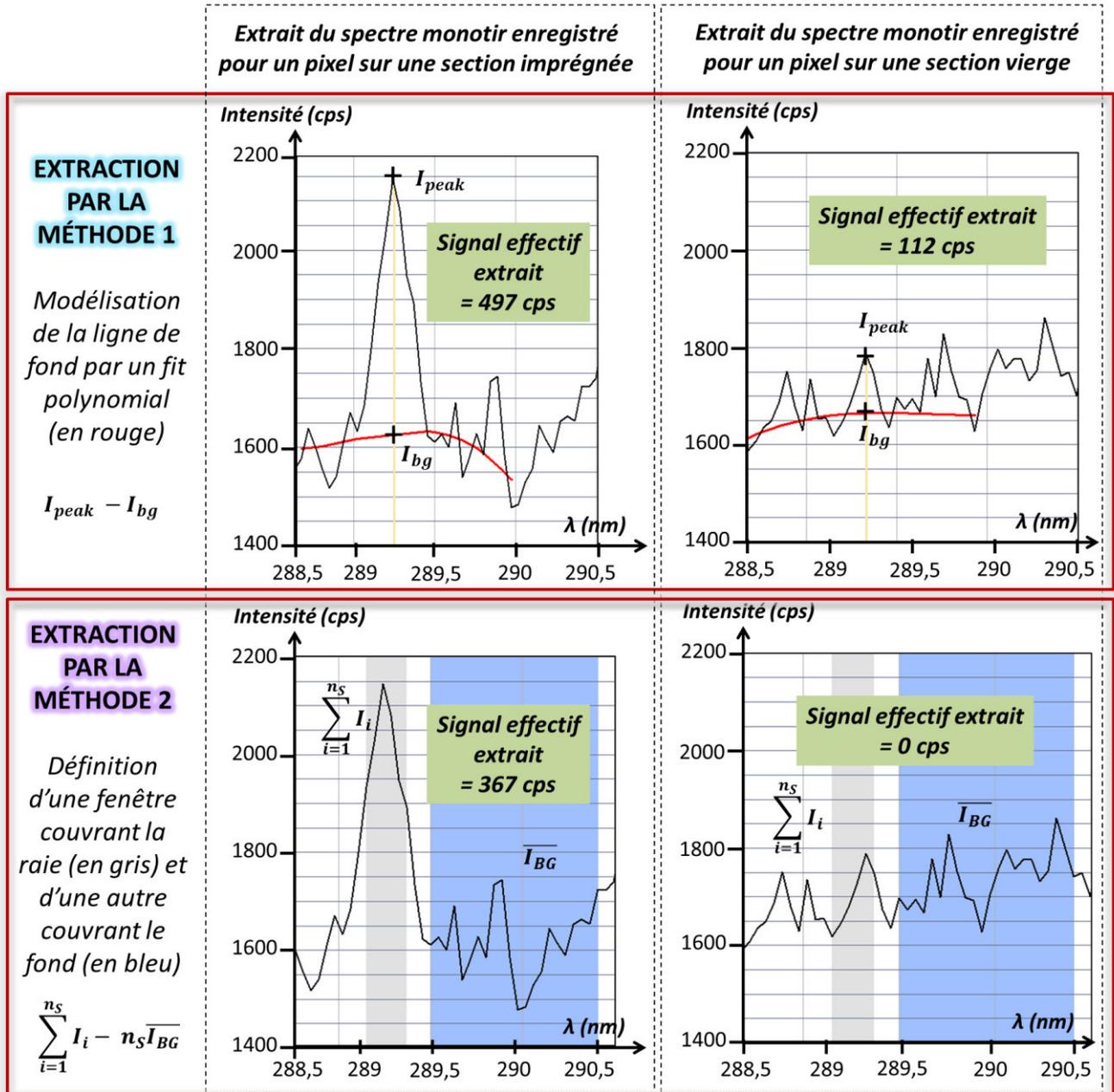


Figure 107 : Extraction du signal sur spectre mono-tir d'une zone contenant du V et d'une zone sans V

L'observation du spectre mono-tir de la section imprégnée permet de distinguer une raie à 289,26 nm caractérisée par un très petit signal. En revanche, en observant le spectre mono-tir enregistré sur la section non-imprégnée, on ne distingue aucun signal différent du bruit de fond.

L'extraction du signal par la méthode 1 sur le spectre de grain vierge donne un signal de V égal à 112 cps. Par comparaison, sur ce même spectre l'extraction selon la méthode 2 renvoie un signal nul. Ce résultat nous amène à soupçonner une mauvaise soustraction du fond dans le cas de la méthode 1, qui peut être due à une modélisation imprécise de la ligne de fond (modélisation illustrée par une ligne rouge en Figure 107).

Néanmoins, se contenter de raisonner sur un spectre mono-tir n'est pas suffisant. La Figure 108 donne les images LIBS obtenues par extraction du signal de la raie du V à 289,26 nm, selon les méthodes 1 et 2, pour les trois lots de grains étudiés. Dans chaque cas on construit l'image de deux sections de grains. Les images obtenues selon les méthodes 1 et 2 sont représentées strictement selon la même échelle (celle-ci ayant été volontairement exagérée afin de distinguer les pixels qui renvoient les plus petits signaux).

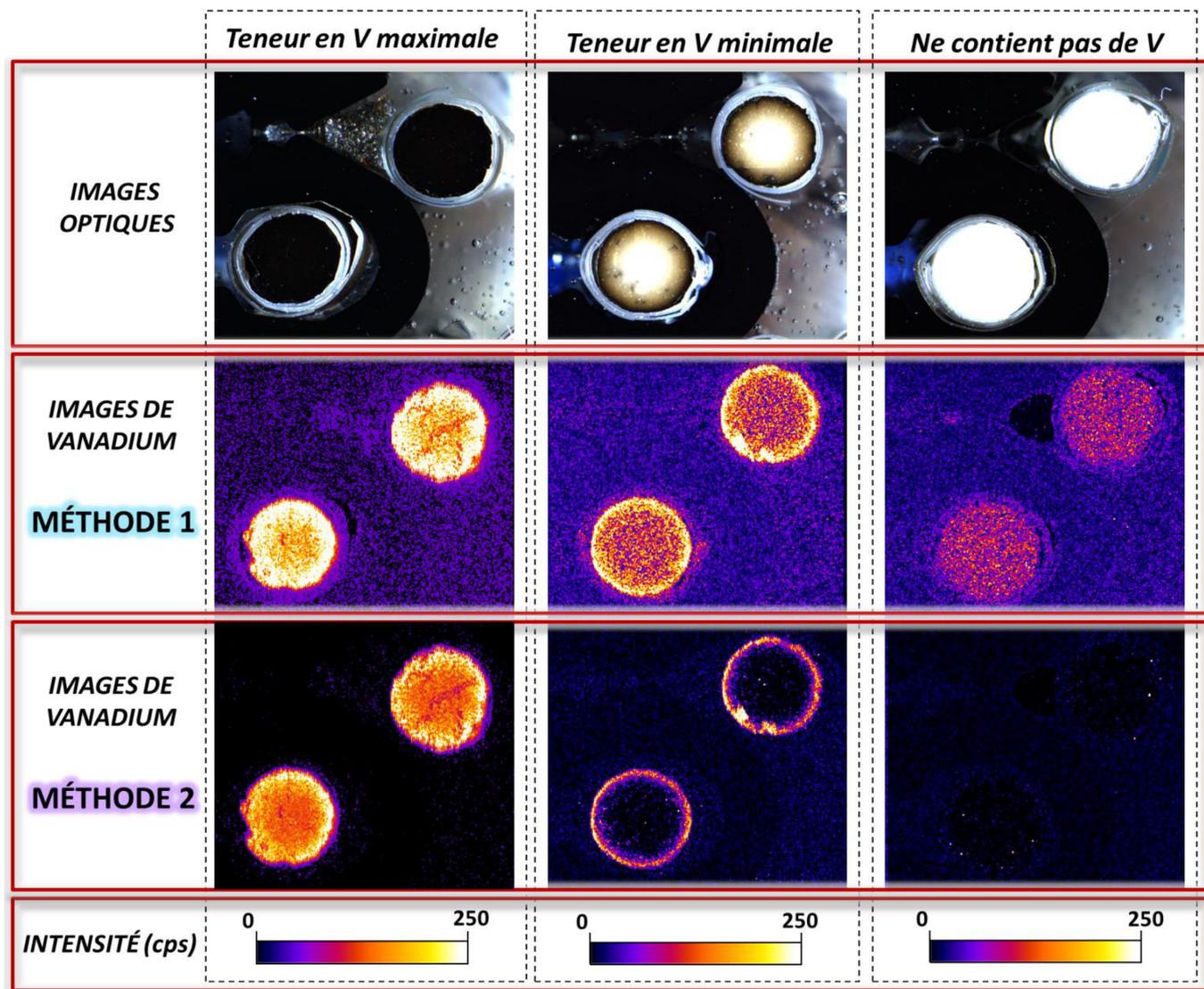


Figure 108 : Images du V obtenues selon la méthode d'extraction 1 ou 2

Le premier constat est qu'il est possible d'extraire un signal beaucoup plus important à partir de la méthode 1 par rapport à la méthode 2. Ensuite, en observant les images des sections non-imprégnées (à droite) on constate que la méthode 1 extrait un signal significatif de V sur les sections vierges, mais également autour des sections (sur le matériau d'enrobage, le clip de maintien, et le revêtement de PTFE). Ces matériaux n'ont aucune raison de contenir du V.

Pour une comparaison plus pertinente que par simple constat visuel, le Tableau 41 donne les valeurs moyennes du signal effectif (signal extrait) à partir des deux méthodes d'extraction sur les trois échantillons.

Dans chaque cas, le tableau distingue deux zones :

- le signal mesuré sur les sections catalytiques ;
- le signal mesuré en-dehors des sections catalytiques (région comprenant la résine, le clip de maintien et le revêtement de PTFE).

Echantillon	Méthode d'extraction	Valeur moyenne du signal effectif de V (cps)	
		sur les sections	en-dehors des sections
Teneur en V maximale	Méthode 1	552,47	28,33
	Méthode 2	421,99	7,89
Teneur en V minimale	Méthode 1	97,20	24,78
	Méthode 2	24,71	6,78
Ne contient pas de V	Méthode 1	61,79	26,66
	Méthode 2	4,02	4,98

Tableau 41 : Comparaison des méthodes d'extraction pour l'imagerie d'un petit signal

Les résultats montrent, d'une part, que le signal extrait sur les sections contenant la teneur en V minimale est 4 fois plus important en utilisant la méthode 1 plutôt que la méthode 2. D'autre part, sur les sections contenant la teneur en V maximale, le signal extrait est 1,3 fois plus important en utilisant la méthode 1 plutôt que la méthode 2.

Considérons maintenant les surfaces ne contenant pas de V : la méthode 2 extrait un signal effectivement négligeable, et identique que ce soit sur les sections ou bien en-dehors des sections, de l'ordre de 4 à 8 cps. Avec la méthode 1, le signal extrait dans ces zones « sans V » ne peut pas être négligé, il vaut 61,79 cps sur les sections et il est de l'ordre de 24 à 29 cps en-dehors des sections. L'erreur associée à l'extraction du signal du V sur les sections est donc 15 fois plus importante avec la méthode 1 qu'avec la méthode 2.

On choisit donc d'utiliser la méthode 2 (Figure 106) comme méthode d'extraction dans la thèse. En termes de performances pour la micro-imagerie LIBS de traces, elle surpasse les autres méthodes. D'abord, par sa très bonne rapidité d'extraction (28000 spectres sont traités par seconde). Ensuite, parce qu'elle permet d'extraire précisément le signal de raies qui possèdent un très faible ratio signal/bruit. Cette méthode d'extraction est également adaptée pour traiter les signaux intenses. En outre, des travaux récemment publiés dans la littérature par V. Motto-Ros en 2019 confortent ce choix [230]. Ces travaux établissent une étude comparative robuste entre diverses méthodes d'extraction du signal courantes pour la micro-imagerie LIBS, et les conclusions invitent également à faire le choix de la méthode retenue suite à notre étude.

IV.1.A.c.iii Définition des fenêtres spectrales d'extraction pour les éléments d'étude dans la thèse

Nous devons maintenant définir des fenêtres spectrales appropriées à l'extraction du signal pour chaque élément d'intérêt (C, Ni, V, Cl). Il convient de distinguer deux cas : celui des petits signaux proches du bruit (dans notre étude c'est le cas de Ni et de V) et celui des signaux plus conséquents (cas du C et du Cl).

Le nombre de points n_{bg} considérés dans la fenêtre couvrant le fond possède une influence sur l'incertitude de l'extraction. L'incertitude de l'extraction est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{n_{bg}}}$. Autrement dit, plus le nombre de points considérés dans la fenêtre pour extraire le fond ($\overline{I_{BG}}$) sera important, plus on va minimiser le bruit de la ligne de base. C'est pour cela qu'il vaut mieux, dans la mesure du possible, considérer un grand nombre de points. Dans notre cas, la difficulté vient de la complexité des spectres (il est difficile de trouver une large fenêtre spectrale ne contenant aucune raie). Cette difficulté est d'autant plus marquée dans le cas de l'extraction de petits signaux, car la présence de la moindre raie dans la zone de fond rehausse sensiblement la valeur de l'intensité moyenne du fond $\overline{I_{BG}}$ et sous-estime finalement le signal de la raie d'intérêt. **Ainsi dans notre étude l'intensité moyenne du fond sera calculée sur une largeur spectrale d'environ 1 à 2 nm ($n_{bg} > 20$).**

Le nombre de points n_s considérés dans la fenêtre qui s'étale de part et d'autre de la raie possède également une influence. L'article publié par Vincent Motto-Ros offre d'ailleurs une démonstration de ce résultat [230]. En effet, la méthode d'extraction implique de soustraire n_s fois l'intensité moyenne du fond $\overline{I_{BG}}$. Ainsi, plus n_s est grand, plus la contribution du bruit de fond est grande. Dans le cas des petits signaux, il est particulièrement important que la fenêtre du signal soit étroite, car quelques dixièmes de nm peuvent suffire à impacter le résultat de l'extraction. Pour l'illustrer, en Figure 109, nous comparons le résultat de l'extraction du signal du V (dans le Tableau 42) sur l'exemple de la raie à 289,26 nm, pour deux largeurs différentes de la fenêtre du signal, respectivement 0,48 et 0,3 nm.

Largeur de la fenêtre du signal	Valeur moyenne du signal extrait (cps)	
	sur une section contenant du V	sur une section sans V
0,48 nm	281,6	5,8
0,30 nm	422,0	7,8

Tableau 42 : Extraction du petit signal du V : impact de la largeur de la fenêtre du signal

Dans cet exemple, la fenêtre utilisée pour extraire le fond est identique dans les deux cas. Les résultats permettent de constater que le signal du V extrait est 1,5 fois plus intense lorsqu'on réduit la largeur de la fenêtre du signal de 0,48 nm à 0,3 nm. En outre, le signal extrait dans les zones considérées sans V, reste du même ordre de grandeur. Pour chaque raie d'émission d'intérêt on choisira donc une fenêtre spectrale étroite de largeur maximale égale à 0,3 nm ($5 < n_s < 20$).

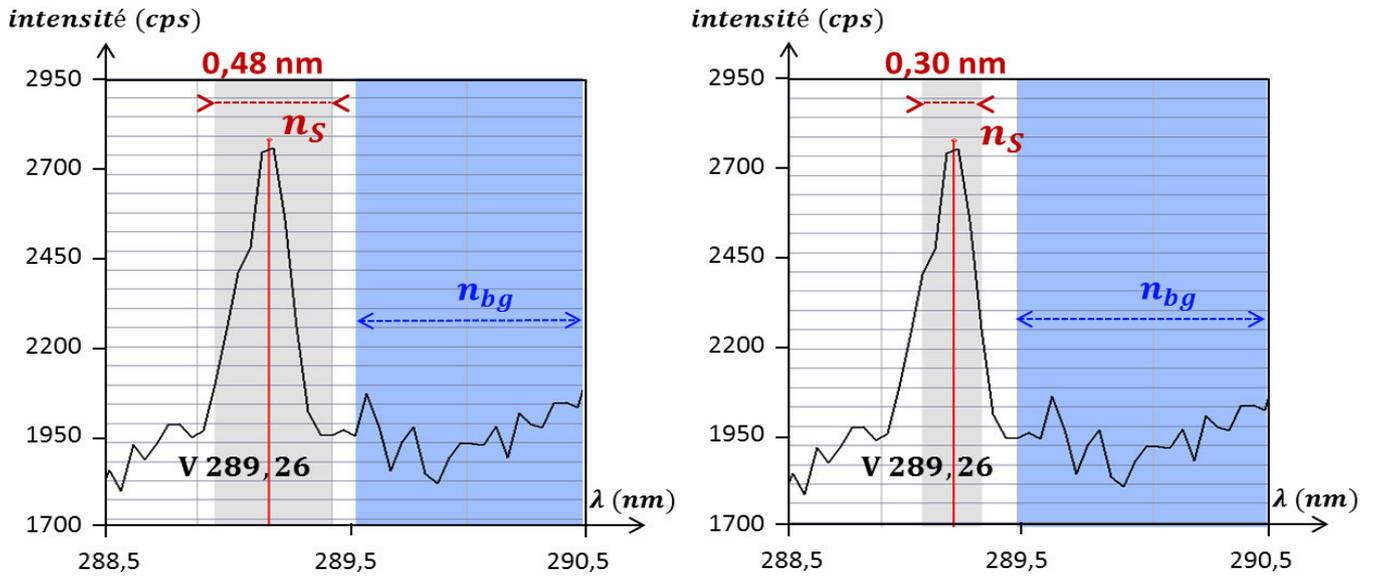


Figure 109 : Extraction du petit signal du V : impact de la largeur de la fenêtre du signal

- Extraction du signal du C

Pour extraire le signal de la raie du C à 247,86 nm nous avons défini une première fenêtre entre 247,73 nm et 248,03 nm s'étalant à $\pm 0,15$ nm de I_{\max} , puis une fenêtre entre 269,10 nm et 273,10 nm pour extraire l'intensité moyenne du fond (Figure 110). Ce fenêtrage est valable aussi bien dans le cas de l'analyse d'asphaltènes dans les supports d'HDT, que dans celui de l'analyse de la maturation sur un grain.

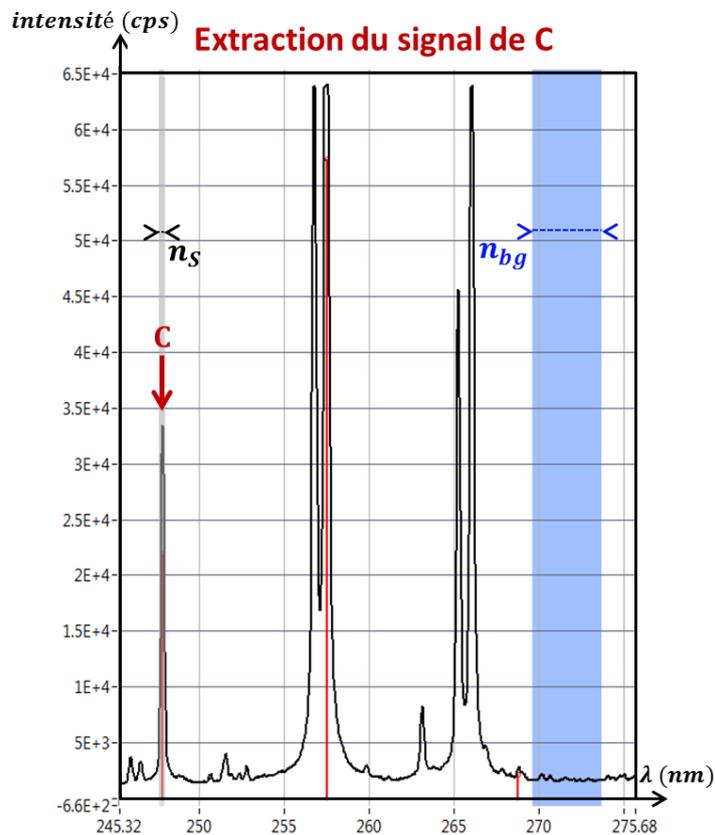


Figure 110 : Extraction du signal de la raie du C à 247,86 nm (exemple sur l'analyse de support d'HDT)

L'extraction du signal du C dans le cas de l'analyse de catalyseurs de reformage est réalisée de préférence dans la gamme UV (237 – 269 nm), bien que la raie du C à 833,52 nm soit détectée dans le PIR, cette dernière est moins intense que la raie à 247,86 nm. Toutefois, comme explicité précédemment, il existe une raie du Pb très proche de la raie d'intérêt du C. Le Pb est un composant du métal de Wood d'enrobage et est détecté dans les premières dizaines de microns aux bords des sections de grain (illustration en Figure 111.a). Sa contribution est nulle dès lors qu'on considère un point à l'intérieur de la section (Figure 111.b). Afin de limiter au maximum la contribution du Pb sur l'extraction du signal du C, on prend la précaution de définir la fenêtre du signal sur la droite de la raie, entre 247,80 et 248,10 nm, comme l'illustre la Figure 111.b.

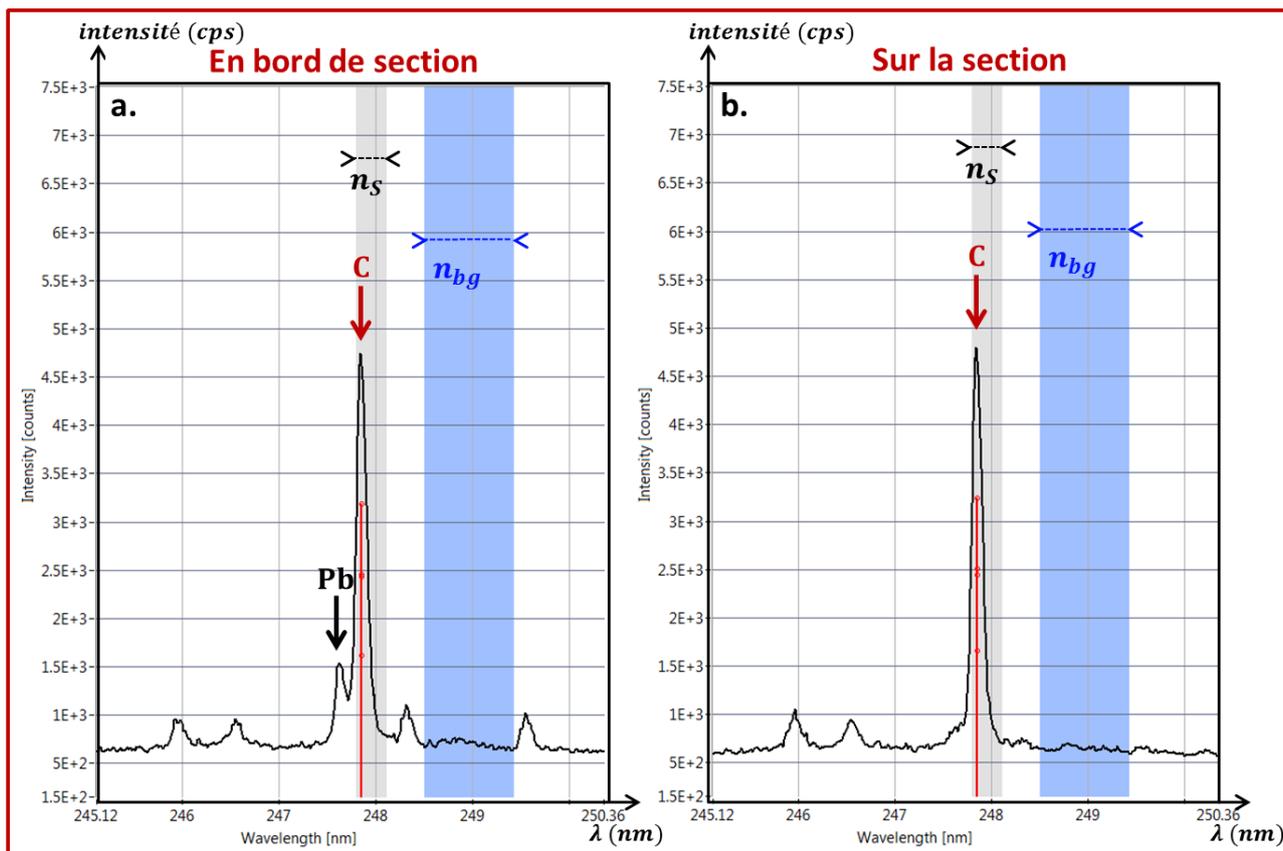


Figure 111 : Extraction du signal du C dans le cas de l'analyse des catalyseurs de reformage

- Extraction du petit signal du V

Pour extraire le signal du V, nous disposons de deux raies d'émission d'intérêt correctement détectées, à 289,26 nm et à 290,92 nm (Figure 112). Si l'intensité de la seconde est environ 1,2 fois supérieure à la première, elle ne constitue pas forcément le choix le plus judicieux.

Nous avons comparé l'extraction à partir de ces deux raies du V. L'intensité moyenne du fond a été calculée dans la même fenêtre dans les deux cas. Le Tableau 43 donne la valeur du signal extrait sur des sections imprégnées (concentration arbitraire, ici) et sur des sections ne contenant pas de V, en utilisant la raie à 289,26 nm et celle à 290,62 nm respectivement.

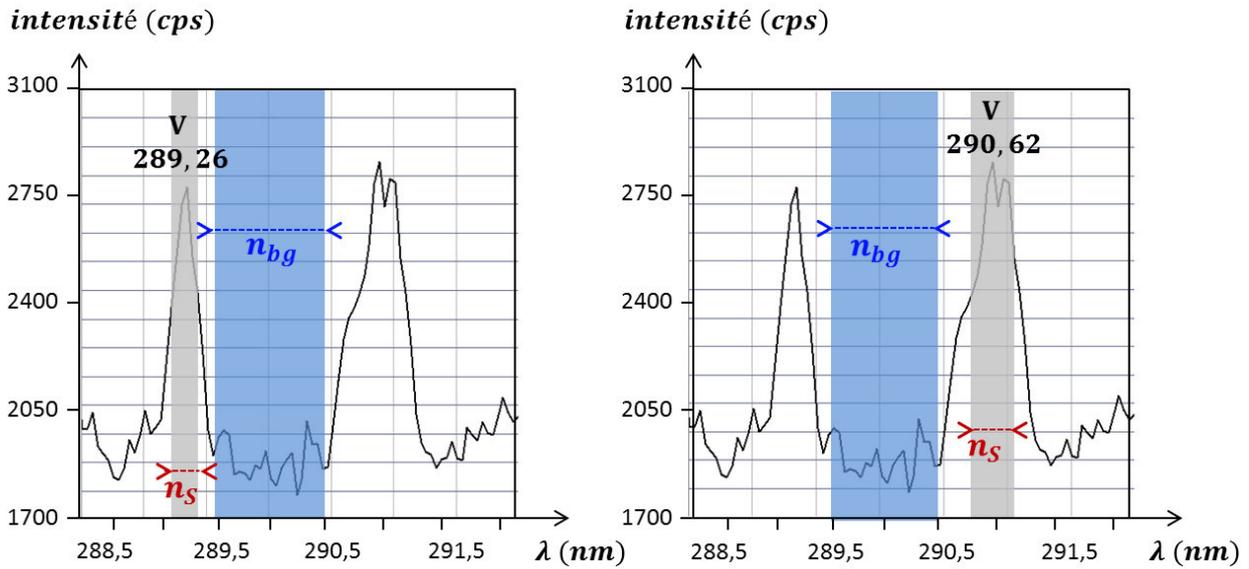


Figure 112 : Extraction du petit signal du V : 289,26 nm versus 290,92 nm

Raie d'émission considérée	Valeur moyenne du signal extrait (cps)	
	sur une section contenant du V	sur une section sans V
289,26 nm	1262,10	3,76
290,92 nm	1468,70	66,78

Tableau 43 : Extraction du signal du V : 289,26 nm versus 290,92 nm

Dans les régions ne contenant pas de V, le résultat de l'extraction devrait être identique, et proche de 0 cps, quelle que soit la raie considérée. Or, si on considère la raie à 290,92 nm, on mesure un signal non-négligeable dans ces régions. Cela nous laisse supposer qu'il existe une impureté non-identifiée dans la matrice qui vient interférer avec la raie à 290,92 nm. Dans la suite de notre étude nous utiliserons la raie à 289,26 nm comme raie d'intérêt pour extraire le V.

La fenêtre définie pour extraire l'intensité du fond mesure 1 nm en largeur, et comprend un nombre $n_{bg} = 22$ points. La Figure 113 montre la portion du spectre à proximité de la raie d'intérêt de V. La figure illustre la densité en raies du spectre obtenu, et donc la difficulté à choisir une largeur spectrale exempte de raie d'émission pour extraire le fond. Nous avons identifié deux zones à proximité de la raie du V qui sont à priori appropriées au calcul de $\overline{I_{BG}}$ (car elles ne contiennent aucune raie).

Le Tableau 44 compare le signal du V extrait en considérant l'une ou l'autre de ces fenêtres.

Le fond semble sous-estimé dans la fenêtre entre 286,21 et 287,21 nm : le signal extrait sur la section sans V représente 6 % du signal sur la section imprégnée correspondante. Le choix de la fenêtre entre 289,50 et 290,50 nm pour estimer le fond semble plus pertinent : le signal extrait sur la section sans V ne représente plus que 0,3 % du signal sur la section imprégnée.

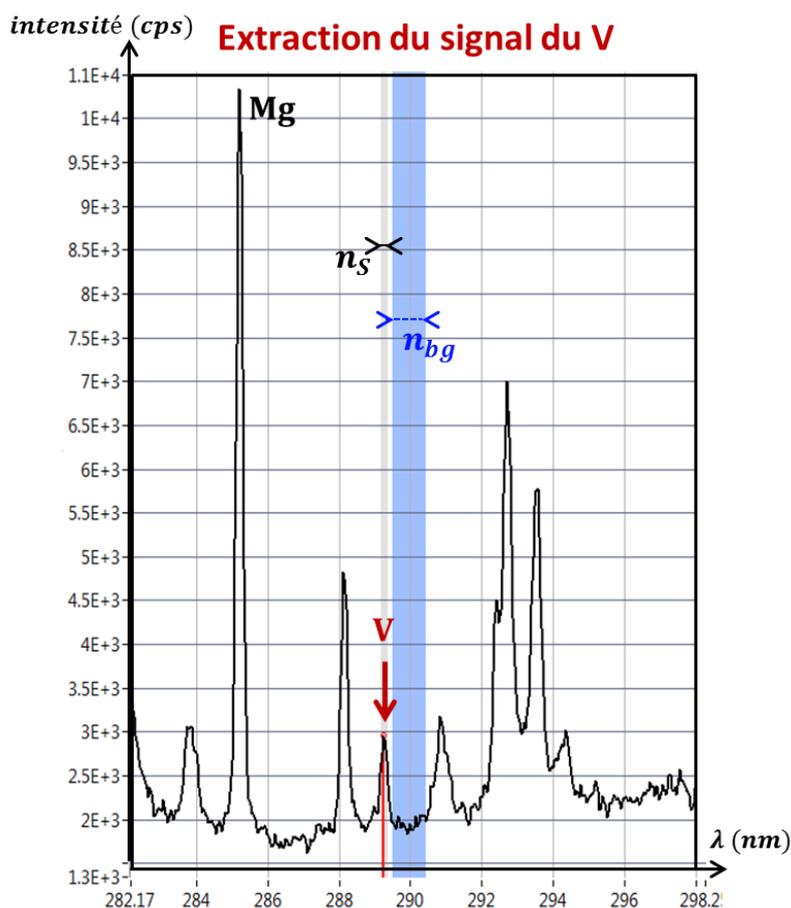


Figure 113 : Extraction du signal du V dans le cas de l'analyse de supports d'HDT

Fenêtre d'extraction du fond	Valeur moyenne du signal extrait (cps)	
	sur une section contenant du V	sur une section sans V
289,50 → 290,50	1262,10	3,76
286,21 → 287,21	1377,70	83,64

Tableau 44 : Extraction du signal du V à 289,26 nm : choix de la fenêtre pour extraire le fond

- Extraction du petit signal du Ni

L'extraction du signal du Ni dans le cadre de l'analyse des supports d'HDT peut être réalisée à partir de deux raies d'émission d'intérêt, à 341,48 nm et à 352,44 nm. Etant donné l'allure du spectre (Figure 93 et Figure 114) il est plus facile d'extraire l'information de la raie à 341,48 nm, car la contribution du fond devient considérable à 352,44 nm.

Nous préconisons de soustraire le fond à droite de la raie (entre 341,8 et 343,3 nm) plutôt qu'à gauche (entre 340,0 et 341,0 nm). Le Tableau 45 montre que de cette façon il est possible d'extraire plus de signal sur les sections imprégnées d'asphaltes (colonne de gauche) tout en soustrayant mieux le fond sur les zones non imprégnées (colonne de droite).

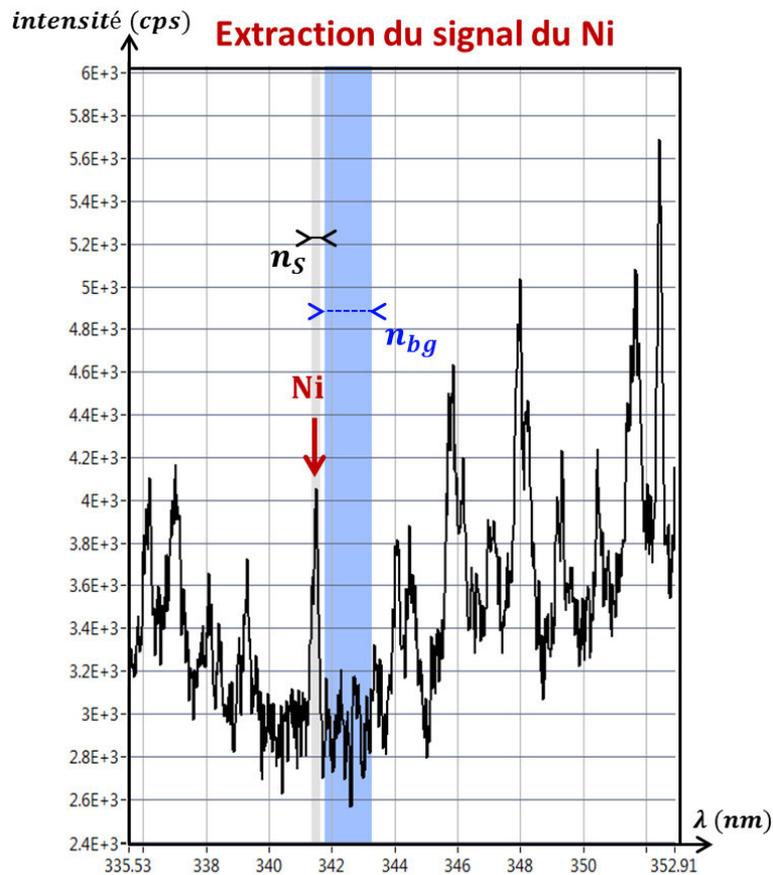


Figure 114 : Extraction du signal du Ni dans le cas de l'analyse de supports d'HDT

Fenêtre pour extraire $\overline{I_{BG}}$	Valeur moyenne du signal extrait (cps)	
	sur une section contenant du Ni	sur une section vierge
341,80 → 343,30 nm	539,99	30,71
340,00 → 341,00 nm	416,49	54,10

Tableau 45 : Extraction du petit signal du Ni à 341,48 nm : influence de la fenêtre choisie pour extraire le fond

A noter que l'extraction du signal du Ni dans le cadre de l'analyse de la maturation sur un grain (spectre moyen en Figure 102) est moins fastidieuse car elle engage des signaux plus intenses et des spectres moins complexes.

- Extraction du signal du Cl

Le Cl est détecté dans la gamme du PIR à 837,59 nm. Le spectre obtenu dans la gamme à proximité de cette raie du Cl est complexe. Etant donné la faible intensité qui peut être associée à la raie du Cl (teneur souvent inférieure au pourcent massique dans nos échantillons), nous préconisons de choisir une fenêtre pour extraire le fond qui ne contient aucune raie, même associée à un petit signal, et un nombre suffisant de points n_{bg} pour lisser la contribution du bruit de fond (illustration en Figure 115).

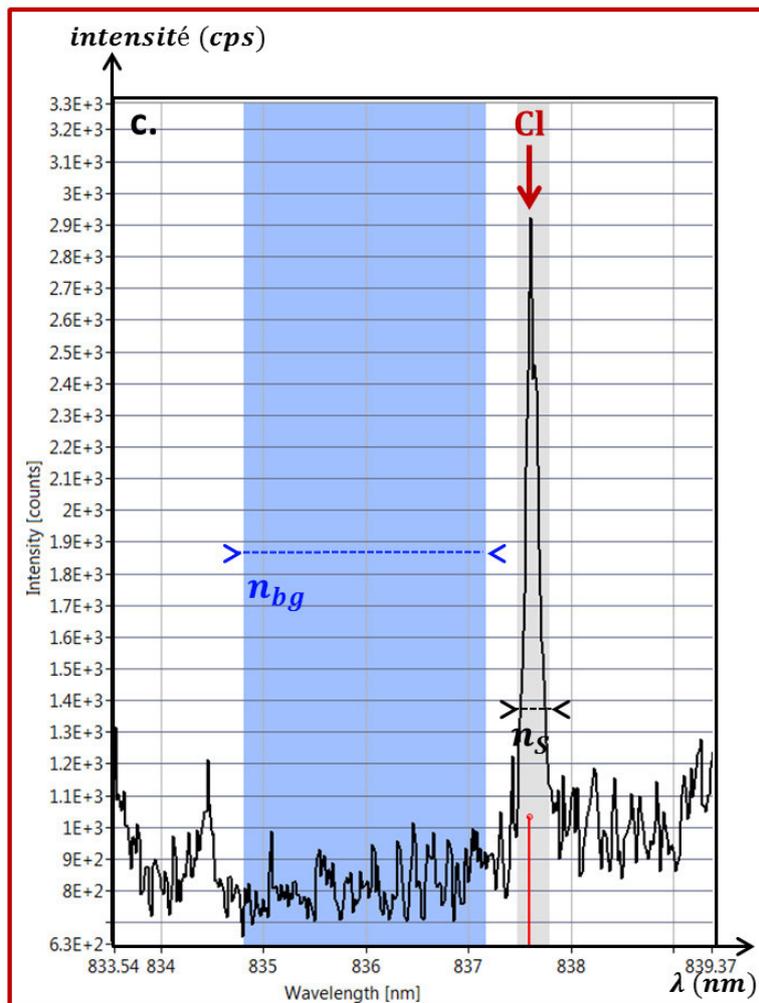


Figure 115 : Extraction du signal du Cl dans le cas de l'analyse des catalyseurs de reformage

Les tableaux suivants donnent le bilan des fenêtrages définis pour l'extraction du signal dans chaque cas d'étude.

Elément	Raie d'intérêt (nm)	Signal de la raie		Signal du fond	
		Fenêtre (nm)	Largeur (nm)	Fenêtre (nm)	Largeur (nm)
C	247,86	247,73 → 248,03	0,3 (8 pts)	269,10 → 273,10	4 (93 pts)
Ni	341,48	341,33 → 341,63	0,3 (19 pts)	341,80 → 343,30	1,5 (67 pts)
V	289,26	289,11 → 289,41	0,3 (8 pts)	289,50 → 290,50	1 (22 pts)

Tableau 46 : Bilan de l'extraction du signal pour l'analyse des supports d'HDT

Elément	Raie d'intérêt (nm)	Signal de la raie		Signal du fond	
		Fenêtre (nm)	Largeur (nm)	Fenêtre (nm)	Largeur (nm)
C	247,86	247,80 → 248,10	0,3 (20 pts)	248,45 → 249,45	1 (63 pts)
Cl	837,59	837,44 → 837,74	0,3 (20 pts)	834,81 → 837,16	2,3 (142 pts)

Tableau 47 : Bilan de l'extraction du signal pour l'analyse des catalyseurs de reformage

Elément	Raie d'intérêt (nm)	Signal de la raie		Signal du fond	
		Fenêtre (nm)	Largeur (nm)	Fenêtre (nm)	Largeur (nm)
C	247,86	247,73 → 248,03	0,3 (8 pts)	269,10 → 273,10	4 (93 pts)
Ni	341,48	341,33 → 341,63	0,3 (10 pts)	339,91 → 340,91	1 (30 pts)
	352,44	352,29 → 352,59	0,3 (10 pts)	353,06 → 355,23	2,2 (65 pts)

Tableau 48 : Bilan de l'extraction du signal pour l'analyse de la maturation sur un grain

Les cartographies finalement obtenues après traitement des spectres par le logiciel LasMap décrivent la distribution élémentaire sur les surfaces analysées. Dans le cas particulier de nos échantillons, plusieurs phases sont à distinguer sur les images obtenues : d'un côté les sections de grain de catalyseurs (zone d'intérêt) et de l'autre le matériau d'enrobage (résine, revêtement-barrière, métal de Wood, etc.).

L'exploitation des images va donc nécessiter de définir des masques binaires, afin de distinguer les différentes zones, par des méthodes de seuillage appropriées, avant de pouvoir extraire l'information d'intérêt (en l'occurrence les profils de répartition élémentaires sur les sections de catalyseurs).

IV.1.B De l'image élémentaire au profil d'intensité

IV.1.B.a Enjeu et étapes de l'extraction d'un profil élémentaire

Les profils élémentaires décrivent l'évolution de la répartition d'un élément donné, en fonction de sa distance au bord du grain catalytique. Ils facilitent ainsi l'interprétation des phénomènes de transport mis en jeu. Ils renseignent notamment sur les propriétés diffusionnelles liées aux catalyseurs et permettent de rendre compte des propriétés globales des transferts de masse (cumulant l'adsorption et la diffusion). Un profil de répartition élémentaire constitue un jeu de données expérimentales compatible avec un modèle de diffusion en une dimension (1D). Utiliser directement les images élémentaires nécessiterait de développer des modèles en deux dimensions (2D), demandant des ressources en calcul bien plus importantes.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, plusieurs zones se distinguent sur les images LIBS obtenues (sections des catalyseurs, matériau d'enrobage, revêtement-barrière le cas échéant). Seule l'information chimique se trouvant sur la section du support catalytique est à extraire pour construire les profils. Ainsi, la première étape de l'extraction d'un profil consiste à construire un masque binaire de la section du grain de catalyseur à partir des images LIBS. Cette opération est réalisée à partir du signal d'un élément constitutif de la matrice (étape **a** → **b** en Figure 116). A partir du masque binaire obtenu il est possible d'extraire les informations relatives au signal mesuré pour une espèce diffusante donnée et de construire l'image correspondante (étape **b** → **c** en Figure 116). De cette image il est finalement possible d'extraire un profil élémentaire **moyen** qui donne l'évolution du signal mesuré pour cet élément d'intérêt en fonction de la distance au bord de la section du grain (étape **c** → **d** en Figure 116).

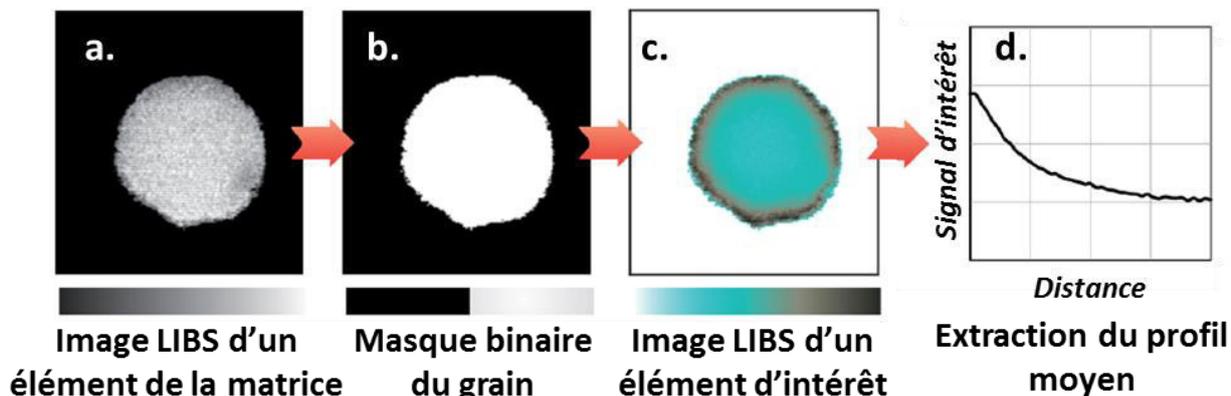


Figure 116 : Illustration de la démarche d'extraction d'un profil de concentration à partir d'une image LIBS

IV.1.B.b Création des masques binaires

Le masque binaire est extrait d'une image LIBS d'un élément de la matrice catalytique. Dans le cas de nos échantillons, cela consiste à obtenir l'image d'un élément constitutif de l'alumine (Al_2O_3). La raie d'émission utilisée ne doit pas être auto-absorbée ou interférée.

La création d'un masque binaire consiste à **définir un seuil sur le signal**, puis d'affecter la valeur 1 à tout pixel de l'image pour lequel on enregistre un signal supérieur au seuil fixé et d'affecter une valeur nulle à tout autre pixel. La définition de la valeur du seuil va dépendre du type d'échantillon. Dans la thèse, deux types d'échantillons sont concernés pour la construction de profils :

- l'étude de la diffusion des asphaltènes dans les supports d'HDT ;
- l'étude du coke (C) et de la répartition en Cl sur les catalyseurs de reformage.

Dans le cas des sections d'HDT par exemple, le signal brut de la matrice est caractérisé par une variation linéaire de l'intensité, au voisinage des bords de la section, jusqu'à atteindre un palier au cœur de la section. Les bords de la section ne sont donc pas nettement définis. La Figure 117 illustre ce phénomène, avec l'exemple de l'image d'Al (236,7 nm). Ce phénomène existe, quelle que soit la raie d'émission considérée.

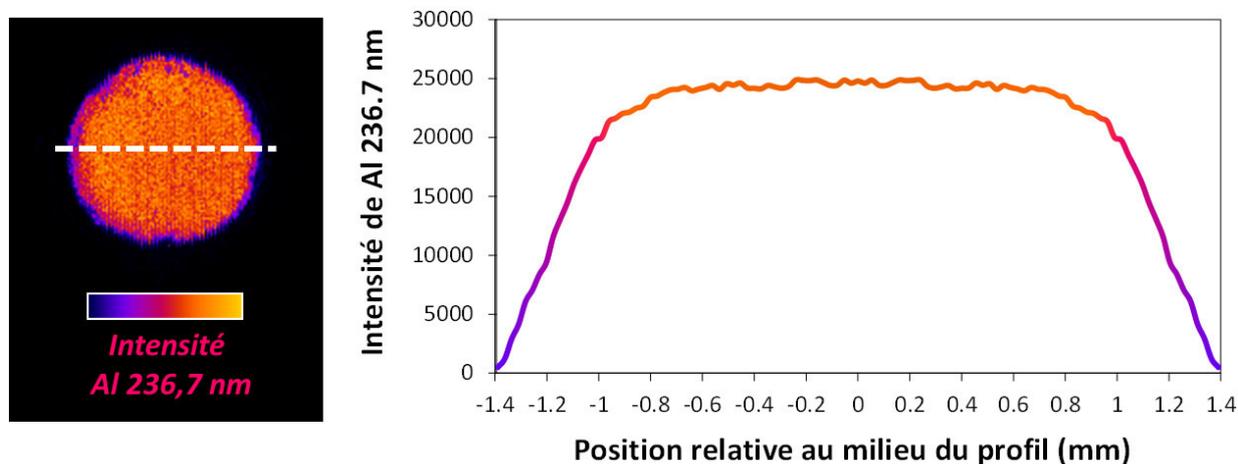


Figure 117 : Signal brut de la raie de l'Al à 236,7 nm, sur et autour de la section d'un grain

Un tel phénomène peut avoir plusieurs explications. Une première hypothèse est que le procédé d'extrusion (fabrication des extrudés catalytiques) induit des hétérogénéités aux bords des supports catalytiques, notamment des hétérogénéités de texture, par des effets de cisaillement de surface. Une porosité plus importante au bord pourrait expliquer la décroissance du signal observée. Le phénomène pourrait aussi s'expliquer par l'hypothèse de la présence de particules d'alumine, arrachées lors du polissage, qui viendraient se loger entre le revêtement (ou le matériau d'enrobage) et l'extrudé, induisant un signal de l'Al au-delà des limites de la section, mais moins intense que sur celle-ci.

L'identification des limites de la section de grain sur une image LIBS impose donc une méthodologie rigoureuse. La méthode de seuillage mise en place doit également être **répétable** et doit permettre d'extraire le signal de la même façon sur toutes les sections d'une même image, ainsi que sur toutes les images issues de différentes acquisitions (réalisées dans les mêmes conditions expérimentales).

IV.1.B.b.i Stratégie de définition et de validation du seuillage

Pour commencer, il est nécessaire d'utiliser **toujours la même raie d'émission** dans une gamme d'étude considérée ainsi qu'une **méthode de seuillage fixée** pour un type d'échantillon donné.

La méthode envisagée repose sur un seuillage en deux étapes. Un pré-seuil est d'abord défini à partir d'un algorithme iso-data [268] sur l'image brute pour la raie de référence choisie. On définit ensuite un **seuil S** à **partir du signal moyen** de l'image résultant du pré-seuillage. Le masque se constitue alors de tous les pixels de l'image concernés par un signal supérieur à $S\%$ du signal moyen. Afin d'évaluer la robustesse de la méthode de seuillage envisagée, nous avons mis en place une stratégie. Celle-ci consiste à déterminer au préalable la valeur du **diamètre réel moyen des supports catalytiques $d_{réel}$** (ainsi que sa variabilité) par mesure au pied à coulisse sur 50 grains de support. Pour un seuil S donné, nous extrayons ensuite la valeur du **diamètre moyen sur les masques résultants du seuillage d_{seuil}** (ainsi que l'incertitude de la moyenne). Nous comparons les valeurs de $d_{réel}$ et de d_{seuil} . La méthode de seuillage ne peut être validée que si ces valeurs sont égales aux incertitudes près.

Le Tableau 49 donne la valeur des diamètres réels moyens ainsi que leurs écart-types pour les supports d'HDT et pour les extrudés cylindriques de reformage. Les valeurs résultent de 50 mesures dans chaque cas.

Matériau	Supports d'HDT	Extrudés de reformage
$d_{réel}$ (mm)	2,294	1,638
Ecart-type σ	0,126	0,089

Tableau 49 : Valeur des diamètres réels moyens et écart-types pour les matériaux de l'étude

Les d_{seuil} sont déterminés à l'aide de la fonction « Analyze Particle » du logiciel de traitement d'image *Image J* (développé par les National Institutes of Health, logiciel libre et open-source). Les masques sont préalablement calibrés en taille de pixel (définie par l'acquisition, égale à 20 μm dans notre cas).

La fonction « Analyze Particle » renvoie la valeur de l'aire A_{seuil} en mm^2 de chaque grain identifié sur le masque (voir Figure 118).

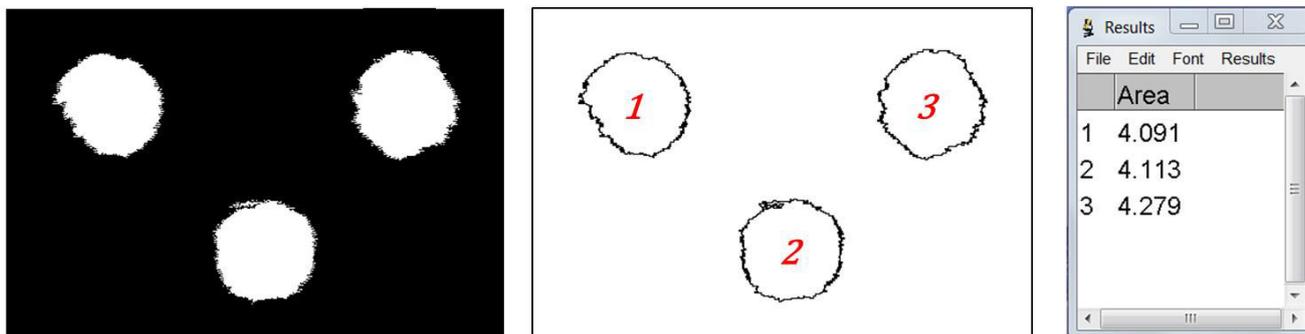


Figure 118 : Mesure de A_{seuil} sur les masques binaires par Image J

Nous assimilons les grains à des sections circulaires. A partir de la valeur mesurée de A_{seuil} , la valeur de d_{seuil} pour une section donnée est donc obtenue selon l'Équation 16.

$$d_{seuil} = 2 \sqrt{\frac{A_{seuil}}{\pi}} \quad \text{Équation 16}$$

IV.1.B.b.ii Seuillage dans le cas des préparations HDT/PTFE

Un plot de supports d'HDT a été préparé (méthode du revêtement barrière au PTFE) puis analysé dans les conditions définies au chapitre III.2. Nous avons réalisé l'acquisition d'une image comprenant 5 sections imprégnées. La zone analysée est illustrée en Figure 119.

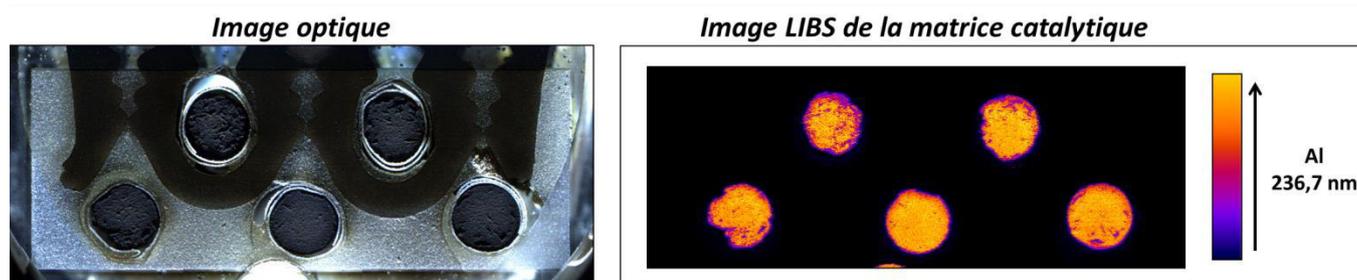


Figure 119 : Zone analysée d'un plot de supports HDT et image LIBS correspondante de l'Al

Les spectres issus de l'analyse ont été calibrés, puis le signal de la raie de l'Al à 236,7 nm a été extrait de la manière préconisée dans le chapitre précédent. Le signal moyen de cette raie de référence, noté $I_{moy}(Al)$, a été mesuré sur l'ensemble de l'image comprenant les 5 sections. Nous avons construit plusieurs masques, en faisant varier le seuil S entre 1 et 180 % de $I_{moy}(Al)$.

Un seuil S à 30%, par exemple, signifie que nous n'utilisons que les pixels concernés par un signal supérieur à 30% de la valeur de $I_{moy}(Al)$ pour construire le masque.

La Figure 120 illustre l'allure de différents masques obtenus (sur l'exemple d'une seule section) en fonction du seuil S . L'ensemble des sections de l'image sont traitées de manière simultanée.

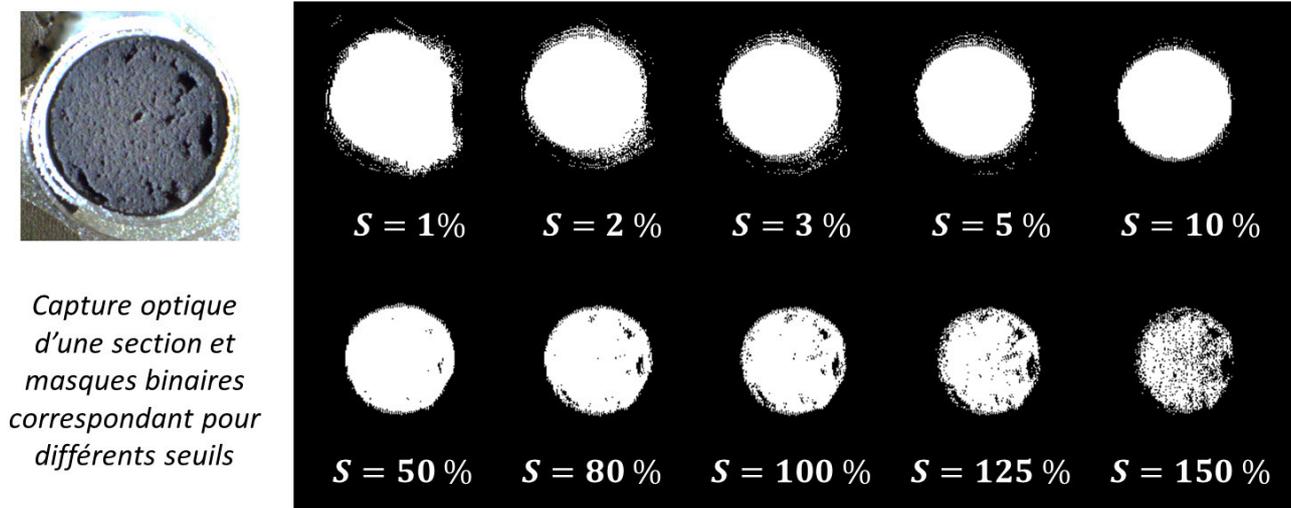


Figure 120 : Allure du masque obtenu en fonction du seuil S

A vue d'œil il est plutôt délicat d'identifier la valeur optimale du seuil. Toutefois nous pouvons clairement observer que **pour un seuil inférieur à 10 % le masque est insatisfaisant**, car des pixels détectés sur le revêtement PTFE se retrouvent dans le masque des sections. Ces pixels, associés à une très basse intensité d'Al, correspondent peut-être aux particules d'alumine arrachées lors du polissage, et logées entre la section et le revêtement, comme nous l'évoquions plus haut. **Pour un seuil au-delà de 125 % le masque semble également insatisfaisant**, car les pixels se trouvant au bord de la section semblent ignorés. Ces pixels, associés à une intensité intermédiaire d'Al, correspondent peut-être aux zones de la matrice possédant une porosité supérieure, due aux hétérogénéités hypothétiquement introduites à l'extrusion, comme évoqué précédemment. Finalement, pour un seuil situé entre 10 et 125 % il est impossible de conclure à vue d'œil à une valeur optimale.

Pour pouvoir conclure, nous avons mis en œuvre la stratégie évoquée plus haut. Les diamètres d_{seuil} des 5 sections ont été mesurés sur 16 masques générés par un seuil S variant entre 1 et 180 %. La valeur de d_{seuil} moyen a été récupérée et son évolution tracée en fonction de S . Les résultats sont donnés en Figure 121. Sur le graphe représenté, les points expérimentaux (correspondant aux marqueurs noirs) indiquent les valeurs moyennes de d_{seuil} obtenue pour chaque S . Les points sont accompagnés de leur intervalle de confiance bilatéral donné par $\pm t_{\alpha, N-1} \sigma / \sqrt{N}$, où σ est l'écart-type et $t_{\alpha, N-1}$ est le quantile de Student au seuil de confiance α et à $N - 1$ degrés de liberté (avec N le nombre de mesures). Sur la valeur de d_{seuil} on fixe un niveau de confiance à 95% ($\alpha = 0,05$) et $N = 5$ (d_{seuil} est obtenue à partir de 5 sections de grains). L'intervalle de confiance correspondant (représenté par les barres d'erreur en bleu) est donné par $\pm 2,776 \sigma / \sqrt{5} = \pm 1,241 \sigma$.

Sur le graphe on fait également figurer la valeur cible correspondant à la valeur de $d_{réel}$ (représentée par une ligne verte continue). L'intervalle de confiance sur cette valeur de diamètre réel moyen $d_{réel}$ est donné, comme précédemment, en prenant un niveau de confiance à 95% ($\alpha = 0,05$) et $N = 50$ ($d_{réel}$ est obtenue à partir de 50 grains). L'intervalle de confiance correspondant (représenté par des lignes rouges discontinues) est donné par $\pm 2,010\sigma/\sqrt{50} = \pm 0,2842\sigma$.

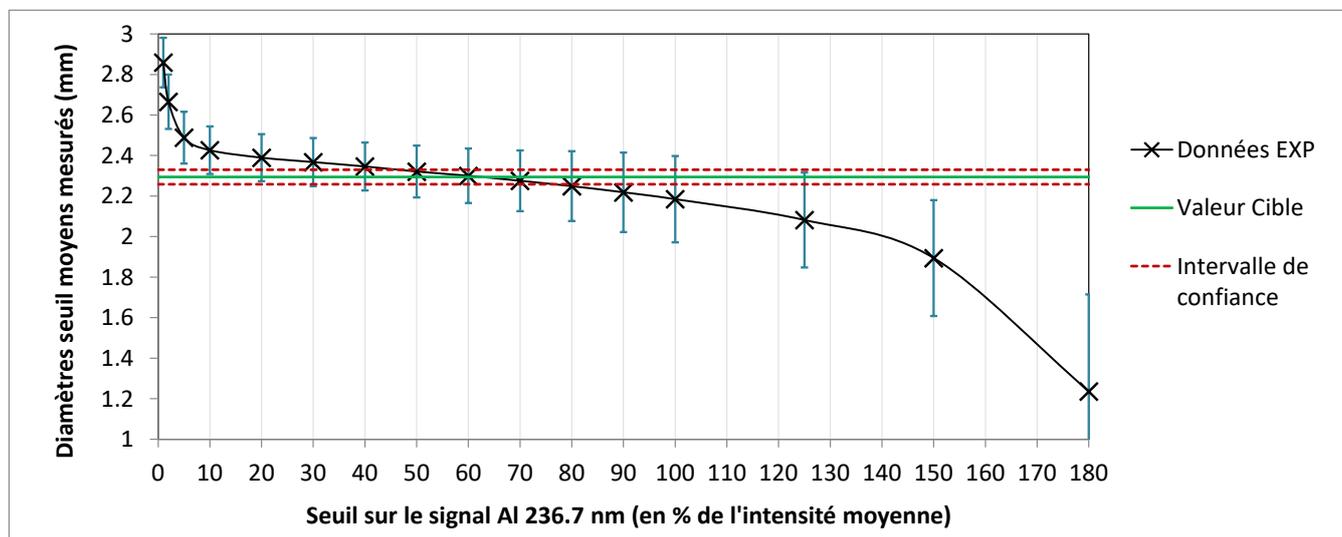


Figure 121 : Evolution du diamètre d_{seuil} moyen en fonction du seuil S

Les résultats expérimentaux montrent que pour S situé entre 50 et 70 %, le diamètre moyen des sections mesuré sur les masques résultants peuvent être considérées égaux à $d_{réel}$ à l'incertitude près.

Nous constatons par ailleurs que la dispersion des valeurs de d_{seuil} autour de la moyenne reste relativement modérée pour des valeurs de seuil $S < 100$ %. **Ce constat nous permet de conclure à la répétabilité de la méthode seuillage d'une section à l'autre d'une même image.** Enfin, la méthode de seuillage sur la valeur moyenne du signal semble constituer une méthode robuste, car la valeur mesurée de d_{seuil} est très peu dépendante du seuil sur un créneau donné (50 – 70 %).

A l'issue de l'expérience, la valeur de S qui permet d'obtenir le diamètre de section le plus proche du diamètre réel est 60%. **Ainsi, pour l'étude des supports d'HDT, les masques seront construits en choisissant un seuil $S = 60$ % de la valeur moyenne du signal d'Al à 236,7 nm.**

Néanmoins nous avons insisté sur le fait que la méthode de construction du masque devait aussi se montrer répétable entre plusieurs images issues de différentes acquisitions (mais réalisées dans les mêmes conditions expérimentales). Nous avons alors réalisé une série de 7 acquisitions, chacune concernant un plot de supports d'HDT composés de 5 sections imprégnées d'asphaltènes. Les temps d'imprégnation varient entre 30 minutes et 1000 h. Le Tableau 50 donne les valeurs des d_{seuil} moyens mesurés sur les masques construits en utilisant un seuil $S = 60$ % du signal moyen de la raie Al à 236,7 nm, pour les 7 acquisitions.

Ces valeurs sont accompagnées de leur incertitude (la moyenne est faite sur 5 sections dans chaque cas) et de leur écart absolu à la valeur cible (le diamètre moyen réel $d_{réel}$).

N° d'acquisition	1	2	3	4	5	6	7
Echantillon	30 min	1 h 30	3 h	6 h	24 h	114 h	1000 h
d_{seuil} moyen (mm)	2,329	2,309	2,278	2,281	2,285	2,300	2,356
Incertitude 1.241σ	0,180	0,108	0,129	0,071	0,050	0,135	0,076
Ecart absolu à $d_{réel} = 2,294$ mm	+ 0,035	+ 0,015	- 0,016	- 0,013	- 0,009	+ 0,006	+ 0,062

Tableau 50 : Diamètres d_{seuil} moyens mesurés pour $S = 60\%$ sur 7 analyses de supports d'HDT

Nous constatons que pour les 7 échantillons, la valeur de l'écart absolu entre d_{seuil} moyen et $d_{réel}$, est inférieure à l'incertitude sur d_{seuil} moyen. Ce constat nous permet de conclure à la validation de la répétabilité de la méthode de seuillage d'une acquisition à l'autre (réalisée dans les mêmes conditions expérimentales).

La Figure 122 permet d'observer la différence entre le signal brut de la raie de l'Al à 236,7 nm au voisinage d'une section et le signal de cette même raie suite au seuillage (pour $S = 60\%$).

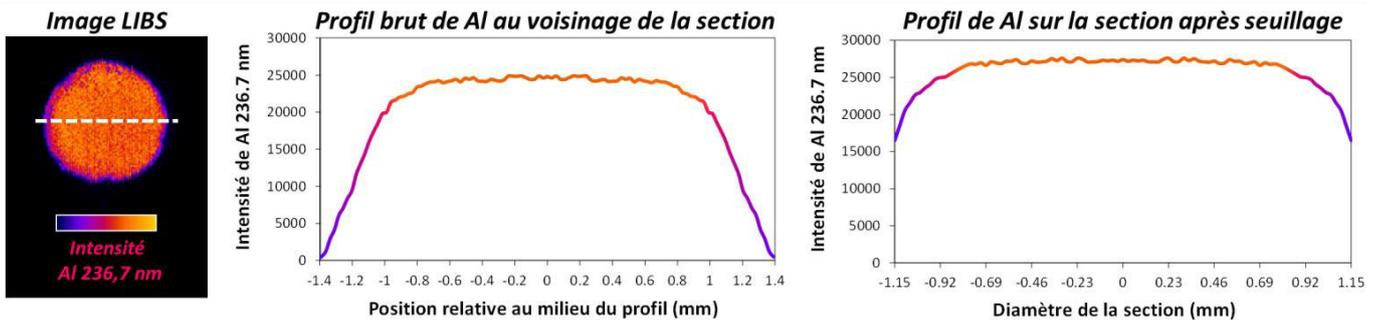


Figure 122 : Comparaison du profil de l'Al 236,7 nm avant et après seuillage pour $S = 60\%$

Le profil de droite est supposé représenter le signal réellement mesuré d'un bord à l'autre de la matrice. Nous constatons une intensité plus faible sur les 300 premiers microns aux bords de la section, semblant confirmer l'hypothèse de l'hétérogénéité texturale des extrudés aux bords. Nous remarquons par ailleurs que la valeur du palier (correspondant à la valeur moyenne du signal mesuré au cœur de la section) est plus élevée après seuillage qu'avant seuillage (bien que les deux profils aient été obtenus à partir des données de la même acquisition). Nous expliquons cela par le fait qu'en seuillant le signal nous supprimons quelques pixels de la section caractérisés par un signal d'Al relativement faible (notamment les cavités et les craquelures).

IV.1.B.b.iii Seuillage dans le cas des préparations reformage/Wood

Un échantillon de catalyseurs de reformage a été préparé à partir d'un enrobage au métal de Wood et analysé dans les conditions spécifiées au chapitre III.2. On considère 15 sections de grains de catalyseurs dans la zone analysée.

L'analyse est réalisée simultanément dans l'UV (entre 237 et 269 nm) et dans le PIR (entre 820 et 853 nm). Pour réaliser l'image de la matrice d'alumine, nous avons le choix d'utiliser une raie de l'Al dans l'UV (à 256,80 nm et à 257,51 nm) ou bien la raie de l'O dans le PIR (à 844,64 nm). Dans l'UV il s'avère plus sage d'utiliser la raie la moins intense du doublet (256,80 nm) afin d'éviter tout phénomène de saturation.

La raie de l'O à 844,64 nm est un traceur de la matrice d'alumine, mais trace également toutes les autres molécules contenant de l'oxygène, en plus d'être sensible à l'O contenu dans l'air ambiant. L'utilisation d'un flux d'Ar pour confiner le plasma compense en partie ce phénomène, mais pas totalement. Le Tableau 51 compare le signal extrait, respectivement sur les sections de grain, et en-dehors des sections (sur le matériau d'enrobage) à partir de la raie de l'Al à 256,80 nm et de la raie de l'O à 844,64 nm. On constate qu'une proportion non-négligeable du signal de l'O est détectée sur l'ensemble de la séquence analysée, sur les sections comme sur le matériau d'enrobage. Le signal d'Al extrait en-dehors des sections n'est pas non plus négligeable, indiquant qu'il existe quelques impuretés d'Al en traces dans le métal de Wood, mais ce signal reste faible comparé à ce qui est détecté sur les sections. **Ainsi, pour réaliser le seuillage et construire le masque binaire on utilisera la raie de l'Al à 256,80 nm.**

Raies d'intérêt (nm)	Intensité moyenne mesurée sur les sections (cps)	Intensité moyenne mesurée sur le matériau d'enrobage (cps)
Al 256,80	$I_{moy}(Al) = 4069,7$	278,4 (soit 6,8 % de $I_{moy}(Al)$)
O 844,64	$I_{moy}(O) = 5414,3$	1403,3 (soit 25,9 % de $I_{moy}(O)$)

Tableau 51 : Signal extrait à partir de la raie d'Al à 256,80 nm et de la raie d'O à 844,64 nm

Comme précédemment nous avons construit plusieurs masques en faisant varier le seuil S entre 10 et 100 % du signal moyen de la raie d'Al de référence. La Figure 123 illustre l'allure des différents masques obtenus sur une section en fonction du seuil S . L'ensemble des sections de l'image sont traitées simultanément.

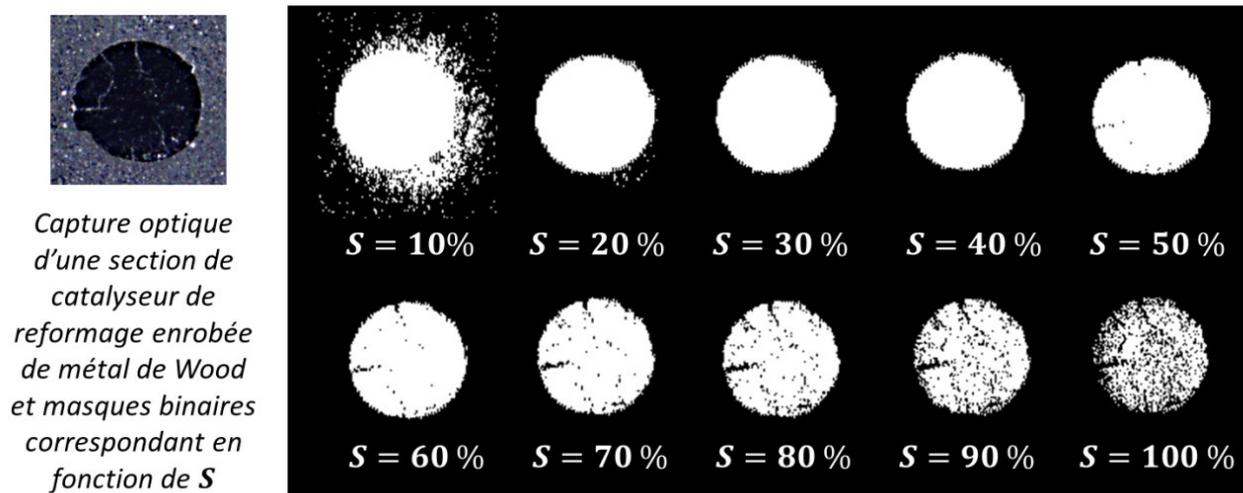


Figure 123 : Allure du masque obtenu en fonction de S pour une section de catalyseur de reformage

Pour un seuil inférieur à 30 % le masque est insatisfaisant, car des pixels détectés sur le matériau d'enrobage se retrouvent dans le masque des sections.

Pour un seuil au-delà de 80 % le masque semble également insatisfaisant, car de nombreux pixels appartenant à la section semblent être ignorés. Finalement, pour un seuil situé entre 30 et 80 % il n'est pas possible de conclure à vue d'œil à la valeur optimale de S . Les diamètres d_{seuil} de chaque section ont été mesurés sur 10 masques générés par un seuil S variant entre 10 et 100 %. L'évolution de la valeur moyenne de d_{seuil} en fonction de S a été tracée et les résultats sont donnés en Figure 124. L'intervalle de confiance correspondant sur la valeur de d_{seuil} (représenté par les barres d'erreur en bleu) est donné par $\pm 2,776\sigma/\sqrt{5} = \pm 1,241\sigma$, comme dans le cas précédent (niveau de confiance à 95%). La valeur de $d_{réel}$ est représentée par une ligne verte continue. L'intervalle de confiance sur la valeur de diamètre réel moyen est donné par $\pm 2,010\sigma/\sqrt{50} = \pm 0,2842\sigma$ (niveau de confiance à 95%).

Les résultats expérimentaux montrent que pour S situé entre 40 et 80 %, le diamètre moyen des sections mesuré sur les masques résultants peuvent être considérées égaux à $d_{réel}$ aux incertitudes près. La valeur mesurée de d_{seuil} est peu dépendante de la méthode de seuillage sur ce créneau donné.

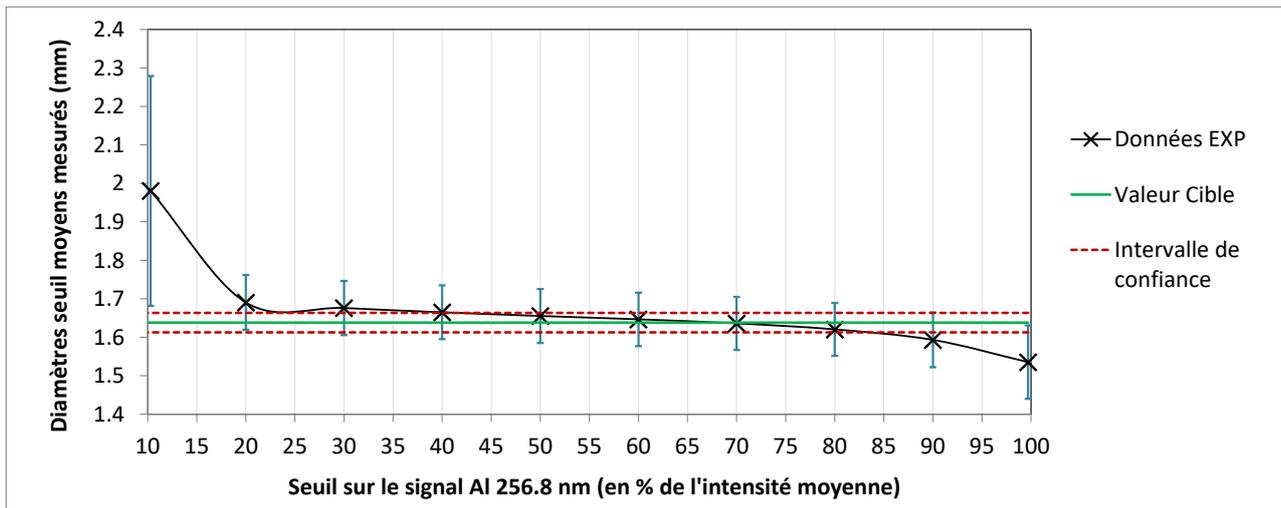


Figure 124 : Evolution de d_{seuil} moyen en fonction du seuil S sur les échantillons de reformage

A l'issue de l'expérience, la valeur de S qui permet d'obtenir le diamètre de section le plus proche du diamètre réel est 70%. Ainsi, pour l'étude des catalyseurs de reformage, les masques seront construits en choisissant un seuil $S = 70\%$ de la valeur moyenne du signal d'Al à 256,8 nm. Le même seuil est utilisé dans le cas des échantillons de reformage de type extrudés et billes.

IV.1.B.c Extraction du profil moyen d'intensité

Tout l'enjeu de la construction d'un profil est d'extraire l'information relative à la répartition d'une espèce d'intérêt sur la section d'un grain. Nous considérons que les phénomènes de transferts de masse intragranulaires obéissent à une symétrie radiale dans les supports de catalyseurs.

L'extraction du profil de répartition d'un élément donné, se base donc sur l'hypothèse que la concentration de cet élément considéré est uniforme en tout point se trouvant à égale distance du bord du grain.

La démarche employée est d'effectuer des classes de points, qui se trouvent à iso-distance du bord de la section catalytique. Ces classes de points sont définies en appliquant sur le masque binaire un algorithme de transformée des distances. Cet algorithme associe à chaque pixel blanc de l'image binaire la valeur de la distance (en nombre de pixels) au pixel noir le plus proche [185][269]. La Figure 125 illustre quelques exemples de transformées des distances obtenues à partir de masques binaires de sections catalytiques.

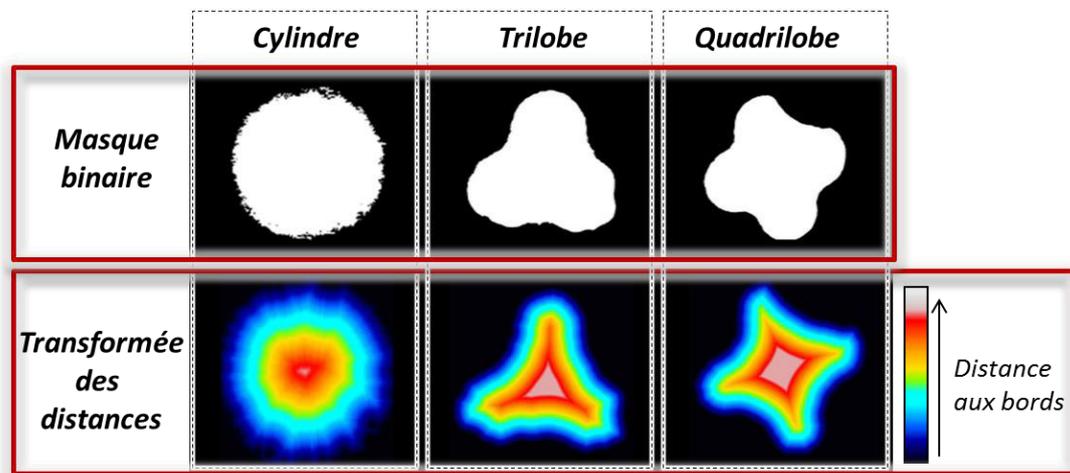


Figure 125 : Masques et leurs transformée des distances

A partir de l'image LIBS d'une espèce diffusante d'intérêt il est alors possible d'obtenir la valeur moyenne du signal pour chaque classe de points. On fait correspondre l'intensité LIBS moyenne d'une raie de référence donnée à chaque valeur de distance présente dans la transformée. Le profil de répartition qui est obtenu est alors un profil de répartition **moyen**, prenant en compte l'information de chaque pixel de l'image. Il est important de préciser que plus on s'éloigne du bord de la section, plus le nombre de points se trouvant à iso-distance est faible. L'incertitude sur la moyenne du signal est donc plus importante loin des bords. Cette remarque explique la présence de points aberrants à cœur sur certains profils obtenus.

Dans la plupart des cas, les masques binaires se composent de plusieurs sections de grains. **Toutes les sections provenant d'une même acquisition sont alors traitées simultanément.** Néanmoins les supports catalytiques sont des matériaux hétérogènes présentant des irrégularités. Les expériences réalisées dans le paragraphe précédent ont révélé notamment que toutes les sections d'une même acquisition n'ont pas exactement la même taille (dispersion de l'ordre de 0,1 mm). La méthodologie exposée ici propose donc de construire les profils depuis le bord jusqu'au cœur des sections, dans le sens de la diffusion des espèces. Ainsi, le premier point du profil moyen correspond bien à la moyenne du signal sur le premier pixel au bord de toutes les sections, et cela indépendamment de leur taille. Le nombre total de points dans le profil moyen correspond au nombre total de points de la section de plus grand diamètre d_{max} (et les sections les plus petites ne sont pas prises en compte pour la moyenne du signal à cœur à $d = d_{max}$).

On donne trois exemples de profils moyens obtenus à partir de la méthodologie proposée, résumée étape par étape par la Figure 126, la Figure 127 et la Figure 128 (profils moyens obtenus sur 5 sections d'HDT).

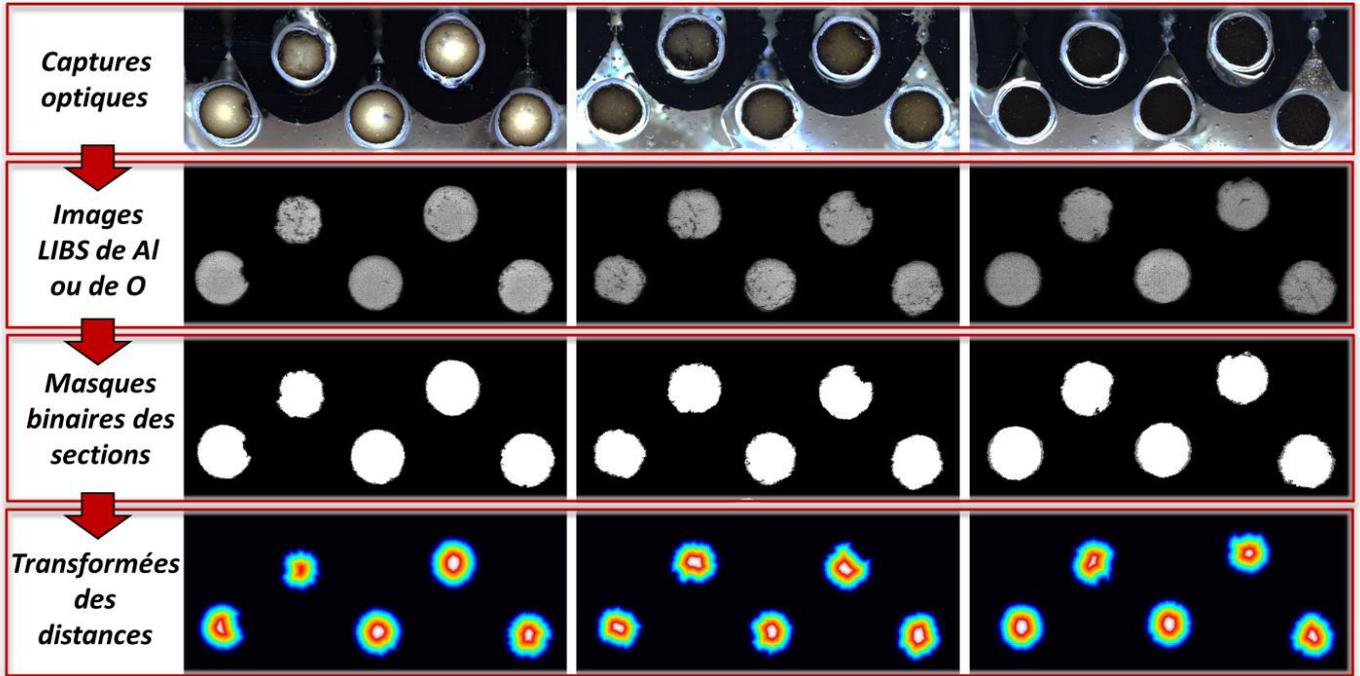


Figure 126 : Exemples de l'obtention des masques binaires et de la transformée des distances

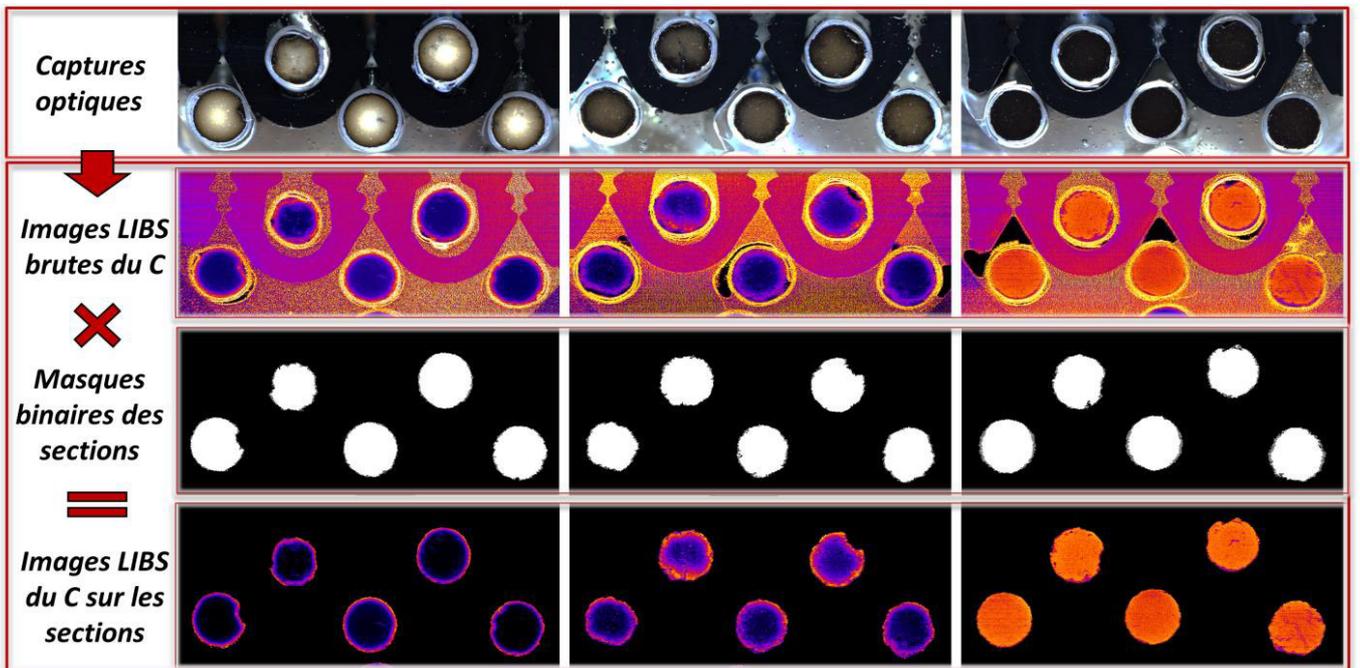


Figure 127 : Exemples de la construction des images élémentaires sur les sections

Les profils donnés en Figure 128 sont tracés en fonction du diamètre normalisé égal à $\frac{d}{d_{max}}$.

A noter qu'à ce stade, les profils présentés donnent une **information qualitative**. Ils donnent l'évolution de l'intensité du signal (et non pas de la concentration) pour une espèce donnée en fonction de la distance au bord des sections catalytiques.

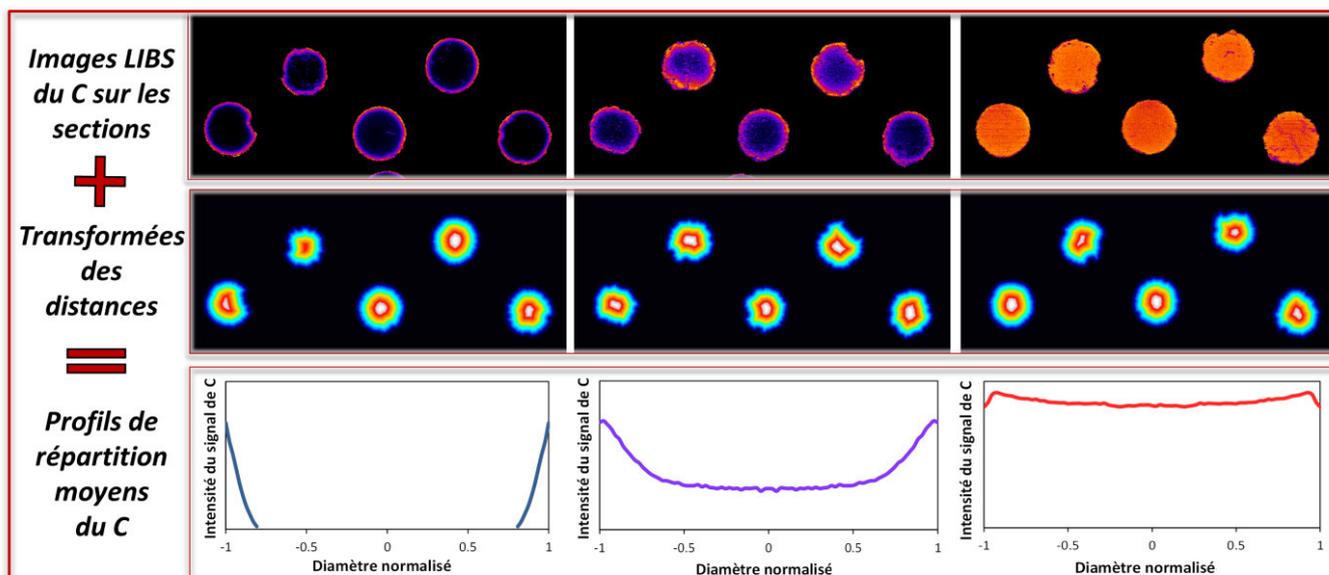


Figure 128 : Exemples de l'extraction du profil de répartition à partir de l'image élémentaire

Ce chapitre a présenté les méthodologies employées afin d'obtenir les profils élémentaires **qualitatifs** (profils d'intensité) sur les sections de catalyseurs, à partir de l'imagerie LIBS. A présent, nous allons présenter la stratégie développée pour mettre en œuvre une **analyse LIBS quantitative**, en transformant les profils d'intensité en profils de concentration, par des méthodes d'étalonnage appropriées.

CHAPITRE IV.2 - Analyse LIBS quantitative

IV.2.A Enjeu et stratégie de l'analyse quantitative

L'objectif de l'analyse quantitative dans la thèse est d'obtenir des profils de concentrations élémentaires afin de pouvoir interpréter les dépôts au sein des grains de catalyseurs. Notre approche se base sur la construction de courbes d'étalonnage. Ces courbes d'étalonnage donnent l'évolution du signal effectif extrait pour une raie d'intérêt donnée en fonction de la concentration d'une espèce à doser. La construction de ces courbes s'effectue à partir de l'analyse de lots d'échantillons de composition connue. Généralement, ces échantillons de composition connue sont des échantillons standards, leur composition est maîtrisée et ils sont parfaitement homogènes en concentration. **La particularité dans le cas des catalyseurs c'est qu'ils ne sont jamais homogènes, de par leur porosité et leurs défauts intrinsèques, tels que les craquelures et les trous. C'est pourquoi des échantillons standards de type grains d'alumine poreuse, homogènes en concentration, n'existent pas. De tels échantillons seraient en outre très difficiles à produire.** Or, il est impératif que les échantillons de composition connue, qui sont utilisés en entrée des courbes d'étalonnage, possèdent une matrice identique à celle des échantillons inconnus contenant les espèces à doser.

Ainsi, pour mettre en œuvre l'analyse quantitative dans la thèse, nous proposons de raisonner sur des valeurs moyennes. Notre stratégie est de construire l'étalonnage à partir de concentrations globales mesurées dans des catalyseurs hétérogènes. En outre le signal extrait pour construire l'étalonnage est un signal moyen. Les échantillons de référence utilisés sont des lots de grains de catalyseurs, identiques aux grains dans lesquels nous souhaitons quantifier des éléments. Dans chacun de ces lots de grains de référence, nous mesurons la concentration globale et moyenne par une technique appropriée (qui sera stratégiquement choisie parmi les possibilités à notre disposition). Ensuite nous analysons plusieurs sections de ce lot de référence, dans des conditions d'acquisition identique à celle des échantillons à doser, et nous mesurons le signal LIBS moyen sur un nombre suffisant de sections, représentatives du lot.

L'hypothèse effectuée est de considérer la composition chimique des sections comme représentative de celle du volume entier des grains. Ce qui donne de la cohérence à cette hypothèse est le caractère radial associé à la diffusion dans les grains. Ainsi la moyenne des concentrations sur une section, prise au cœur d'un extrudé de longueur plus grande que son diamètre, est représentative de la concentration globale. Dans le cas des billes, cette hypothèse n'est pas applicable à moins d'une composition homogène. En effet, si on considère la section passant par le centre de la bille, une couronne d'épaisseur dr à une distance r du centre de la section correspond à une surface $dS = 2\pi r dr$ mais à un volume $dV = 4\pi r^2 dr$. De fait, le ratio dV/dS n'est pas constant quelque soit la distance r considérée, contrairement au cas de l'extrudé cylindrique. La contribution à la concentration globale d'un point au bord d'une section de bille est ainsi plus importante que celle d'un point au centre de la section.

Dans le cas d'une espèce répartie de façon hétérogène dans une bille, l'étalonnage nécessiterait donc de mettre en place une pondération complexe [186]. En première approximation, on assimilera la répartition du coke homogène dans les billes (d'après les images LIBS du C en Figure 150 qui seront commentées au chapitre suivant) et on considérera que sur une section de bille on peut assimiler la concentration de coke moyenne à la concentration globale.

Pour chaque lot de grains de référence considéré, nous associons donc un signal LIBS moyen, extrait pour un élément d'intérêt, à une concentration élémentaire globale moyenne. Une courbe d'étalonnage peut ainsi être construite et contient autant de points que de lots de grain de référence sont considérés. On construit autant de courbe d'étalonnage qu'il existe de type d'échantillon et d'élément à doser. A partir de chaque courbe d'étalonnage expérimentale, il faut enfin identifier un modèle approprié. Le modèle le plus pertinent est celui qui minimise l'écart entre les données expérimentales et les données prédites par le modèle.

La qualité d'un modèle d'étalonnage peut être évaluée, d'une part au moyen du coefficient de détermination R^2 (pour lequel une valeur supérieure ou égale à 0,99 représente une valeur acceptable en LIBS) et d'autre part au moyen de son incertitude, décrite graphiquement par des hyperboles de confiance, pour lesquelles on cherche à minimiser l'écart horizontal U_{xm} (correspondant à l'écart entre les hyperboles et les données expérimentales).

L'objectif final est de pouvoir convertir les intensités extraites en concentrations locales pour transformer les profils d'intensité en profils de concentration.

Dans la thèse les éléments concernés par l'analyse quantitative sont d'une part le C, le V et le Ni dans les grains de catalyseurs d'HDT, et d'autre part le C dans les catalyseurs de reformage.

IV.2.B Etapes de réalisation de l'étalonnage

La qualité de l'étalonnage dépend à la fois d'une bonne estimation des concentrations élémentaires globales dans les lots de grains de référence et d'une bonne extraction du signal **liée notamment à une soustraction efficace du signal de fond**. Dans ce chapitre nous nous intéressons séparément à ces deux problématiques, afin d'identifier la méthodologie optimale pour construire des étalonnages de la meilleure qualité possible.

IV.2.B.a Quantification globale dans les grains d'HDT

Comme l'a exposé le § I.3.B, les méthodes d'analyse quantitative globale sont nombreuses. L'inconvénient de ces méthodes d'analyses globales est qu'elles sont généralement destructives, et requièrent le broyage, la digestion intégrale ou partielle des échantillons.

Dans le cas des lots de grains d'HDT, la quantité d'extrudés disponible est limitée par la taille de l'autoclave (utilisée pour l'imprégnation par les asphaltènes).

Chaque lot de grain en sortie du test d'imprégnation (présenté au § II.1.A.c) se compose de seulement 2 g d'extrudés. Il est nécessaire de réserver une partie de ces lots de grains de référence à l'analyse LIBS. C'est pourquoi notre intérêt s'est porté sur des méthodes de quantification globale non-destructives, ou destructives mais qui demandent une faible proportion de grains pour la quantification.

Dans les grains d'HDT les éléments à quantifier sont le C, le V et le Ni. Les lots de grains de référence sont récupérés en sortie du test d'imprégnation par la solution d'asphaltènes. Chaque échantillon utilisé pour la construction des courbes d'étalonnage diffère par le temps d'imprégnation dans la solution d'asphaltènes considérée.

Afin d'estimer les concentrations élémentaires globales dans les lots de grains d'HDT (imprégnés) de référence nous proposons deux méthodes de quantification globale : la mesure par bilan massique (méthode non-destructive) et la mesure par analyse de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (méthode nécessitant un prélèvement de 0,3 g de grains).

Quantification dans les grains d'HDT imprégnés, par bilan massique

L'estimation des concentrations élémentaires globales par bilan massique consiste à évaluer la variation de la masse des grains avant et après le test d'imprégnation. Pour cela on utilise l'Équation 17 exprimée ci-dessous, qui permet d'obtenir une estimation de q_{asph} , la concentration massique globale en asphaltènes dans les grains à l'issue du test d'imprégnation. Dans cette équation m_s^f et m_s^i sont respectivement les masses de grains après et avant l'expérience d'imprégnation.

$$q_{asph} = \frac{\Delta m_s}{m_s^f} = \frac{m_s^f - m_s^i}{m_s^f} \quad \text{Équation 17}$$

En amont des pesées, les grains sont placés à l'étuve à 150°C, pendant un minimum de 6 heures, afin de limiter la présence d'eau et d'évaporer les résidus de toluène. Afin d'obtenir finalement la concentration massique élémentaire globale dans les grains, on multiplie alors la concentration en asphaltènes q_{asph} par la concentration élémentaire connue dans l'asphaltène initial (donnée dans le Tableau 8 au § II.1.A.b).

Cette méthode cumule un certain nombre d'incertitudes en s'appuyant sur une série de pesées et de calculs. L'incertitude de cette méthode a été estimée par des expériences de répétabilité dans les travaux de Gaulier et al. sur des grains identiques à ceux analysés dans la thèse [81]. Les concentrations massiques globales en asphaltènes dans les grains sont données avec une répétabilité de 14 %.

L'intérêt de cette méthode de quantification globale, dans notre cas, est son caractère parfaitement non-destructif. Son second intérêt est qu'elle est adaptée à la quantification globale de n'importe quel élément se trouvant dans la solution d'imprégnation, à l'unique condition d'avoir estimé au préalable sa teneur élémentaire dans l'asphaltène initial.

Quantification dans les grains d'HDT imprégnés, par ICP-MS

L'analyse par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif permet de quantifier des teneurs élémentaires globales des lots de grains de référence. Comme présenté au chapitre I.3, cette méthode est une analyse en phase liquide, qui nécessite au préalable de minéraliser les grains imprégnés dans une solution acide. Cette méthode est destructive mais l'analyse ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon.

Pour ce protocole, 2 prises d'essai de 0,1 g d'extrudés sont mélangés avec 4 ml d' HNO_3 à 65% dans une bombe micro-onde fermée. Une montée à 180°C est réalisée en 5 minutes, suivie d'un maintien à cette température pendant 10 minutes. Suite à cela, une seconde étape de minéralisation est effectuée en ajoutant 1 mL d' HF à 40%, puis un second programme de chauffe est effectué, (montée à 220°C en 5 minutes et maintien de cette température pendant 10 minutes). Le minéralisat obtenu à la suite de ces deux étapes est récupéré dans une fiole de 25 mL et ajusté au trait de jauge avec de l'eau distillée. L'échantillon final est dilué 10 fois pour arriver à une teneur en acide compatible avec les composants de l'ICP/MS. Une droite d'étalonnage entre 0 et 300 $\mu\text{g/L}$ pour le V (30 $\mu\text{g/L}$ pour le Ni) est utilisée pour déterminer la teneur présente dans l'échantillon.

Notre intérêt pour cette technique de quantification globale vient du fait qu'elle est très sensible aux métaux, parce qu'elle fait intervenir des LDD de l'ordre de la ppb pour le Ni et le V. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas de quantifier le C, élément d'intérêt pour notre étude. Toutefois, elle devrait permettre de limiter l'incertitude sur la mesure des teneurs en métaux par rapport à la méthode du bilan massique.

Quantification globale dans les catalyseurs de reformage

Dans le cas des grains de catalyseurs de reformage à analyser dans la thèse, les concentrations élémentaires en C et en Cl dans les lots disponibles sont déjà connues au préalable. Pour rappel ces teneurs en C ont été évaluées par combustion dans les billes et par conductivité thermique dans les extrudés. Les teneurs en Cl ont été évaluées par analyse XRF sur les catalyseurs frais et par potentiométrie sur les catalyseurs cokés. Ces valeurs seront utilisées en entrée des courbes d'étalonnage concernées.

IV.2.B.b Extraction du signal moyen et construction de la courbe d'étalonnage

Afin que les analyses de référence soient en tous points comparables aux analyses menées sur les échantillons d'intérêt, les conditions de préparation ainsi que d'acquisition sont identiques pour les lots de grains de référence et pour les lots de grains contenant les espèces à doser.

Ces conditions sont celles développées dans la partie III de ce manuscrit. En outre, la cohérence de l'analyse quantitative repose sur la nécessité d'employer la même méthode d'extraction du signal en entrée des courbes d'étalonnage qu'en entrée des jeux de données expérimentaux (profils d'intensité).

Le chapitre précédent a permis d'évaluer plusieurs méthodes d'extraction du signal, d'abord appropriées à l'imagerie (recherche d'une méthode rapide) mais surtout adaptées en termes de performances pour l'extraction de petits signaux. La problématique de soustraction du signal de fond, dont dépend essentiellement la qualité de l'étalonnage réalisé, est d'autant plus critique lorsqu'on cherche à quantifier des éléments en très basses teneurs, comme c'est notre cas pour le Ni et le V.

La méthode retenue au chapitre IV.1 permet d'extraire précisément le signal des raies qui possèdent un très faible ratio signal/bruit. Toutefois, en dépit des performances de la méthode qui ont été démontrées précédemment, vis-à-vis de l'extraction des petits signaux, **nous avons vu qu'il existe systématiquement un signal résiduel sur les sections de grains frais (sur l'alumine pure). Ce signal résiduel possède deux origines. D'une part, la contribution du bruit résiduel associé au bruit expérimental et à la méthode d'extraction. D'autre part, l'existence de l'élément considéré dans les grains d'alumine frais (le cas échéant).**

La moyenne du signal résiduel sur les sections de grains d'HDT frais est de l'ordre de 5 cps pour le V et il est de l'ordre de 30 cps pour le Ni. Dans le cas du C, le signal extrait sur les grains frais est de l'ordre de 3000 cps (lié à la présence initiale de C résiduel dans les grains frais).

Afin d'observer la présence éventuelle des différents éléments d'intérêt (C, Ni, V) dans les grains de support frais, et d'évaluer précisément leur teneur initiale le cas échéant, des analyses globales ont été réalisées sur les lots de grains frais. Aucune méthode n'a permis de révéler la présence de Ni ou de V dans les grains initiaux, si tant est qu'elle existe (le cas échéant en proportion inférieure aux LDDs impliquées). En revanche, des analyses globales par combustion ont permis de mesurer du C dans les différents lots de grains frais initiaux de l'étude. Les valeurs moyennes issues de deux prises d'essai pour l'analyse du carbone dans les lots de grains initiaux sont données dans le Tableau 52.

Type de grain	extrudés / HDT	billes / CCR	extrudés / reformage lit fixe
Teneur en C (ppm)	1200 ± 300	200 ± 60	800 ± 200

Tableau 52 : Teneur résiduelle globale en carbone dans les grains frais initiaux

Ces teneurs résiduelles de carbone dans les grains d'alumine pure sont de l'ordre de la centaine au millier de ppm. L'origine de ce C résiduel peut venir des impuretés du minerai d'alumine natif lui-même ou bien d'impuretés introduites lors des procédés de mise en forme ou d'opérations de manipulation des grains, depuis leur fabrication. En outre une légère adsorption du CO₂ de l'air ambiant sur la surface interne des grains (formation de carbonates) peut contribuer à ces teneurs résiduelles en C. Ces teneurs restent relativement négligeables vis-à-vis des teneurs impliquées dans les grains imprégnés par une charge pétrolière, de l'ordre du pourcent massique pour le C (10 à 100 fois plus importantes que sur les grains d'alumine pure).

Les espèces que nous cherchons à quantifier dans les grains de catalyseurs sont les espèces ajoutées durant les procédés, qui proviennent d'une charge pétrolière.

C'est pourquoi dans un souci de rigueur nous faisons le choix de soustraire en chaque point des courbes d'étalonnage de l'analyse du C, la teneur résiduelle d'une part, et le signal extrait associé d'autre part (signal mesuré sur les grains frais). Cette manière de procéder possède deux intérêts :

- l'étalonnage obtenu permet de quantifier uniquement les espèces ajoutées provenant de la charge ;
- la méthode permet de limiter au maximum la contribution du bruit de fond sur l'étalonnage, car le fond est soustrait en deux étapes : une première fois lors de la mise en œuvre de la méthode d'extraction (développée au chapitre précédent), et une seconde fois lors de la soustraction du signal résiduel mesuré sur les grains frais de référence.

Pour résumer, la méthode de construction des courbes d'étalonnage se compose des étapes ci-dessous :

- On évalue la concentration élémentaire globale C_{moy}^i dans chaque lot i de grains de référence, et on considère par ailleurs C_{moy}^0 , la concentration élémentaire globale résiduelle dans le lot de grains frais de référence (les valeurs de C_{moy}^i dans les grains d'HDT imprégnés peuvent être obtenus par bilan massique ou bien par analyse ICP-MS. Les valeurs de C_{moy}^0 peuvent être évaluées par combustion.).
- La concentration élémentaire globale en abscisse de la courbe d'étalonnage est notée C_i , pour un lot i donné, et s'obtient selon l'Équation 18.

$$C_i = C_{moy}^i - C_{moy}^0 \quad \text{Équation 18}$$

- On prépare et on analyse cinq sections d'un lot de grain frais de référence selon la méthodologie développée dans la partie III ;
- On prépare et on analyse cinq sections de chaque lot i de référence selon la méthodologie développée dans la partie III ;
- A l'issue de l'analyse des sections de référence on construit les images des sections de grains selon la méthodologie développée au chapitre IV.1 ;
- On extrait I_{moy}^0 , l'intensité moyenne du signal sur les sections du lot de grains frais de référence, et pour chaque autre lot de référence on extrait I_{moy}^i , l'intensité moyenne sur les sections du lot i .

I_{moy}^i et I_{moy}^0 peuvent être obtenus selon deux manières de procéder :

- Stratégie A : on effectue la moyenne pixel à pixel, sur l'image des sections, du signal extrait sur chaque spectre mono-tir en appliquant la méthode d'extraction illustrée en Figure 106 au § IV.1.A.c.ii ;
- Stratégie B : on extrait le spectre moyen de l'image des sections, puis on applique la méthode d'extraction illustrée en Figure 106 sur le spectre moyen uniquement.

- Le signal LIBS moyen en ordonnée de la courbe d'étalonnage est noté I_i , et s'obtient selon l'Équation 19.

$$I_i = I_{moy}^i - I_{moy}^0 \quad \text{Équation 19}$$

Dans la suite, un travail exploratoire est mené afin de trancher entre les différentes stratégies évoquées pour :

- d'une part, obtenir les valeurs de C_{moy}^i (bilan massique ou ICP-MS) ;
- d'autre part, obtenir le signal I_{moy}^i (stratégie A ou B).

Les diverses méthodes seront comparées, on présentera l'allure des courbes d'étalonnage obtenues à partir de chacune et on discutera leur pertinence.

IV.2.C Choix de la stratégie optimale de quantification globale

Dans ce paragraphe nous confronterons l'étalonnage de l'analyse du V et du Ni, respectivement établis à partir de la méthode de quantification globale par bilan massique et par analyse ICP-MS. Nous avons préparé 14 lots de grains de catalyseurs d'HDT imprégnés, divisés en 4 temps d'imprégnation dans des solutions d'asphaltènes.

Nous considérons quatre familles d'asphaltènes : Safaniya, Athabasca, Boscan et Djeno. Afin de comparer les deux approches de quantification globale envisagées, nous les avons appliquées chacune aux 14 lots de grains pour les quatre familles d'asphaltènes. Le but est de construire l'étalonnage du V et du Ni et de comparer les courbes et les modèles d'étalonnage obtenus dans chaque cas.

A noter que la comparaison est plus intéressante du côté des concentrations les plus élevées de la gamme. En effet, plus les concentrations impliquées dans les grains sont importantes, plus l'étalonnage est sensible aux incertitudes de la méthode d'analyse globale. Une erreur (en %) entre une valeur expérimentale et une valeur prédite par le modèle d'étalonnage final aura plus de poids si elle a lieu pour les hautes concentrations que pour les basses concentrations, car la définition du coefficient de détermination R^2 s'appuie sur des différences absolues et non relatives. C'est pourquoi, dans cette étude comparative, la priorité a été donnée à des lots de grains de référence relativement concentrés (pas de temps d'imprégnation inférieur à 3 h).

Le Tableau 53 et le Tableau 54 comparent les résultats des quantifications globales, obtenus respectivement pour le V et pour le Ni, par bilan massique et par analyses ICP-MS.

Dans un premier temps, nous nous arrêtons sur les résultats obtenus à partir des deux prises d'essai par analyse ICP-MS, sans considérer les résultats obtenus par bilan massique. **Il est intéressant de constater les écarts importants qui existent entre les deux prises d'essai par analyse ICP-MS, révélé par le calcul de l'écart relatif en cinquième ligne des tableaux.**

Origine du V	V de Safaniya				V de Athabasca			V de Boscan				V de Djeno		
Lot	1	2	3	4	2	3	4	1	2	3	4	2	3	4
ICP-MS test 1 (ppm)	48.1	83.5	86.6	111.1	124.9	174.2	174.9	377.8	524.6	556.0	577.2	7.6	8.5	12.2
ICP-MS test 2 (ppm)	51.3	83.2	93.1	97.0	187.0	170.0	157.7	363.1	474.5	545.8	574.6	8.0	9.9	13.3
Ecart relatif entre les tests (%)	6.2	0.4	7.0	12.7	33.2	2.4	9.8	3.9	9.6	1.8	0.5	5.0	14.1	8.3
ICP-MS moyenne (ppm)	49.7	83.3	89.8	104.0	155.9	172.1	166.3	370.4	499.5	550.9	575.9	7.8	9.2	12.7
Bilan massique (BM) (ppm)	53.3	74.6	83.1	91.5	113.0	121.0	128.6	321.1	471.3	497.0	524.1	4.5	5.4	6.1
	± 9,0	± 12,6	± 14,0	± 15,5	± 18,9	± 20,3	± 21,5	± 54,2	± 79,6	± 84,0	± 88,5	± 0,8	± 0,9	± 1,0
Ecart relatif entre ICP-MS et BM (%)	6.8	11.7	8.1	13.7	38.0	42.2	29.3	15.4	6.0	10.8	9.9	73.3	70.4	108.2

Tableau 53 : Quantification globale du V par bilan massique et ICP-MS dans les grains d'HDT

Origine du Ni	Ni de Safaniya				Ni de Athabasca			Ni de Boscan				Ni de Djeno		
Lot	1	2	3	4	2	3	4	1	2	3	4	2	3	4
ICP-MS test 1 (ppm)	13.3	22.5	23.1	31.7	40.7	52.2	59.5	28.4	43.8	46.5	51.2	30.2	31.1	41.2
ICP-MS test 2 (ppm)	14.5	22.5	25.6	26.5	60.2	58.0	54.2	27.3	38.7	46.0	50.7	33.8	43.9	45.8
Ecart relatif entre les tests (%)	8.3	0.0	9.8	16.4	32.4	10.0	8.9	3.9	11.6	1.1	1.0	10.7	29.2	10.0
ICP-MS moyenne (ppm)	13.9	22.5	24.3	29.1	50.4	55.1	56.8	27.8	41.2	46.2	50.9	32.0	37.5	43.5
Bilan massique (BM) (ppm)	16.9	23.7	26.4	29.1	41.8	44.8	47.6	30.5	44.7	47.1	49.7	40.5	49.0	54.6
	± 2,5	± 3,5	± 4,0	± 4,4	± 6,2	± 6,7	± 7,1	± 4,6	± 6,7	± 7,1	± 7,4	± 6,1	± 7,4	± 8,2
Ecart relatif entre ICP-MS et BM (%)	17.8	5.1	8.0	0.0	20.6	23.0	19.3	8.9	7.8	1.9	2.4	21.0	23.5	20.3

Tableau 54 : Quantification globale Ni par bilan massique et ICP-MS dans les grains d'HDT

La valeur des écarts relatifs entre les deux prises d'essai ICP-MS se répètent et évoluent de la même façon pour le V comme pour le Ni. Nous supposons donc que ces écarts relatifs s'expliquent par une forte hétérogénéité qui existe au sein d'un même lot de grains, et qu'ils ne proviennent pas de la méthode de mesure elle-même. La forte hétérogénéité qui existe entre les grains de catalyseurs est une hétérogénéité de texture et de morphologie, et donc une hétérogénéité de sensibilité aux dépôts de métaux.

Dans un deuxième temps, nous calculons pour chaque lot de grains la moyenne sur l'analyse ICP-MS entre les deux prises d'essai, et nous comparons cette valeur à celle obtenue par bilan massique accompagnée de son incertitude absolue.

Nous rappelons que le bilan massique est effectué à partir de l'ensemble du lot de grain (c'est l'ensemble du lot qui est pesé avant et après le test d'imprégnation) tandis que l'analyse ICP-MS ne s'intéresse qu'à 0,6 g de grains, soit moins de 30 % du lot total. **Compte tenu de l'importance des hétérogénéités existantes au sein d'un lot de grain, et en considérant les incertitudes d'estimation par bilan massique, nous n'observons pas de différences significatives entre les deux séries de résultats.** La confrontation et la similitude des résultats obtenus par bilan massique et ICP-MS, tend à démontrer que les méthodes d'analyses globales proposées sont relativement fiables, même si idéalement il aurait été nécessaire d'analyser un nombre plus important d'échantillons (en ICP-MS) afin de pouvoir se reposer sur une statistique plus fiable.

On souhaite enfin observer l'impact du choix de la méthode de quantification globale sur l'allure des courbes d'étalonnage et sur la qualité du modèle d'étalonnage correspondant. Le fait de considérer un nombre de points inférieur à 4 ne nous semble pas pertinent pour établir un étalonnage fiable. C'est pourquoi les tracés sont réalisés pour les asphaltènes Safaniya et Boscan, pour lesquels on dispose d'au moins quatre points de mesure expérimentale sur les grains imprégnés (en ICP-MS). Les courbes sont tracées en Figure 129 pour l'asphaltène Safaniya et en Figure 130 pour l'asphaltène Boscan. Les hyperboles de confiance, tracées en vert sur les figures, sont calculées pour un intervalle de confiance de 95 %.

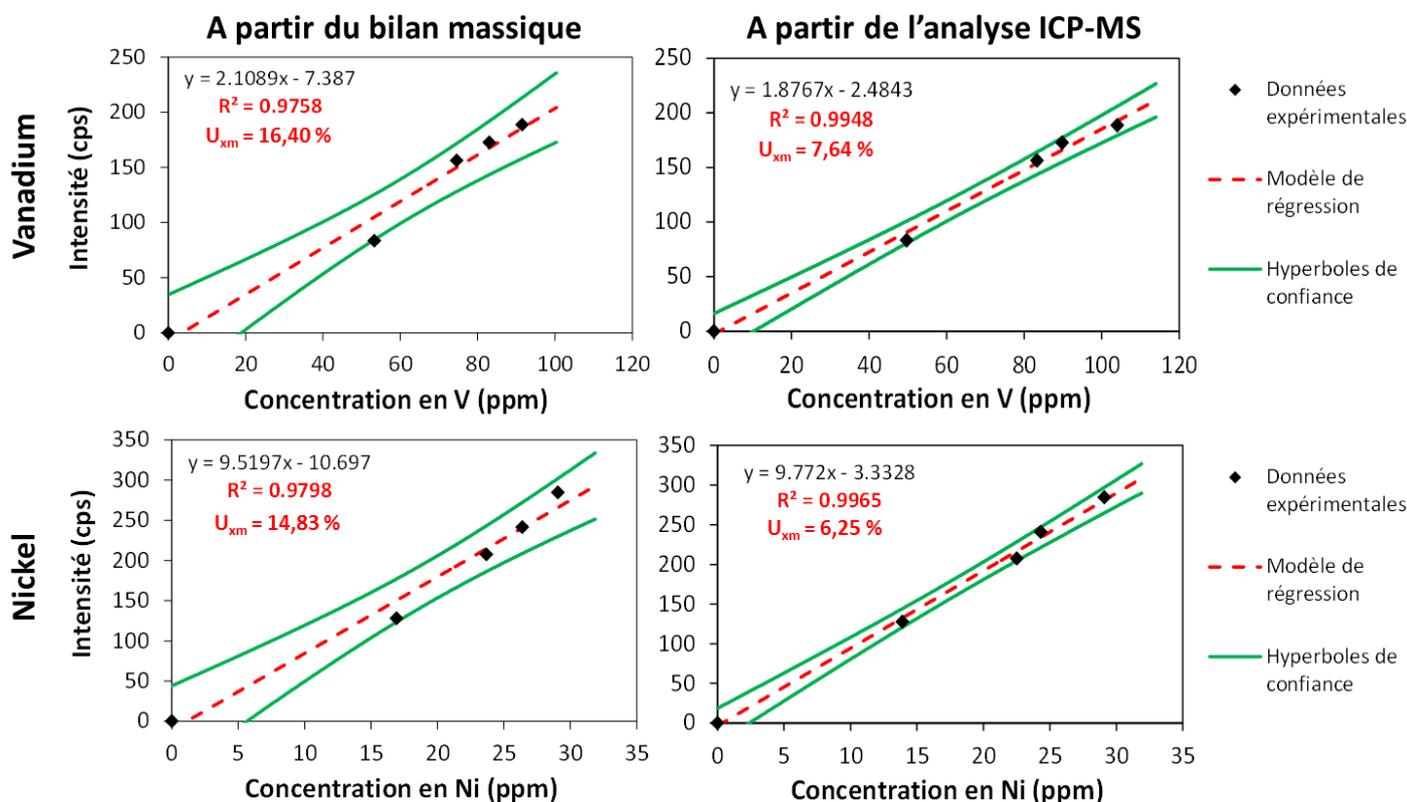


Figure 129 : Etalonnage du V et du Ni de Safaniya en fonction de la méthode de quantification globale

Les barres d'erreur des mesures sont également données, à titre indicatif sur l'exemple de l'étalonnage de l'analyse du V de Boscan (Figure 130, en haut). Dans le cas du bilan massique, les concentrations massiques globales sont données avec une répétabilité de 14 %.

Dans le cas de l'ICP-MS, on donne l'incertitude liée au prélèvement, calculée au moyen de la loi de Student : on suppose alors qu'on a une distribution normale et l'incertitude sur la mesure ICP-MS (d'après les 2 prises d'essai) est donnée en prenant un niveau de confiance à 95% ($\alpha=0,05$) et $N=2$. L'intervalle de confiance correspondant est donc donné par $\pm 6,314\sigma/\sqrt{2} = \pm 8,985\sigma$.

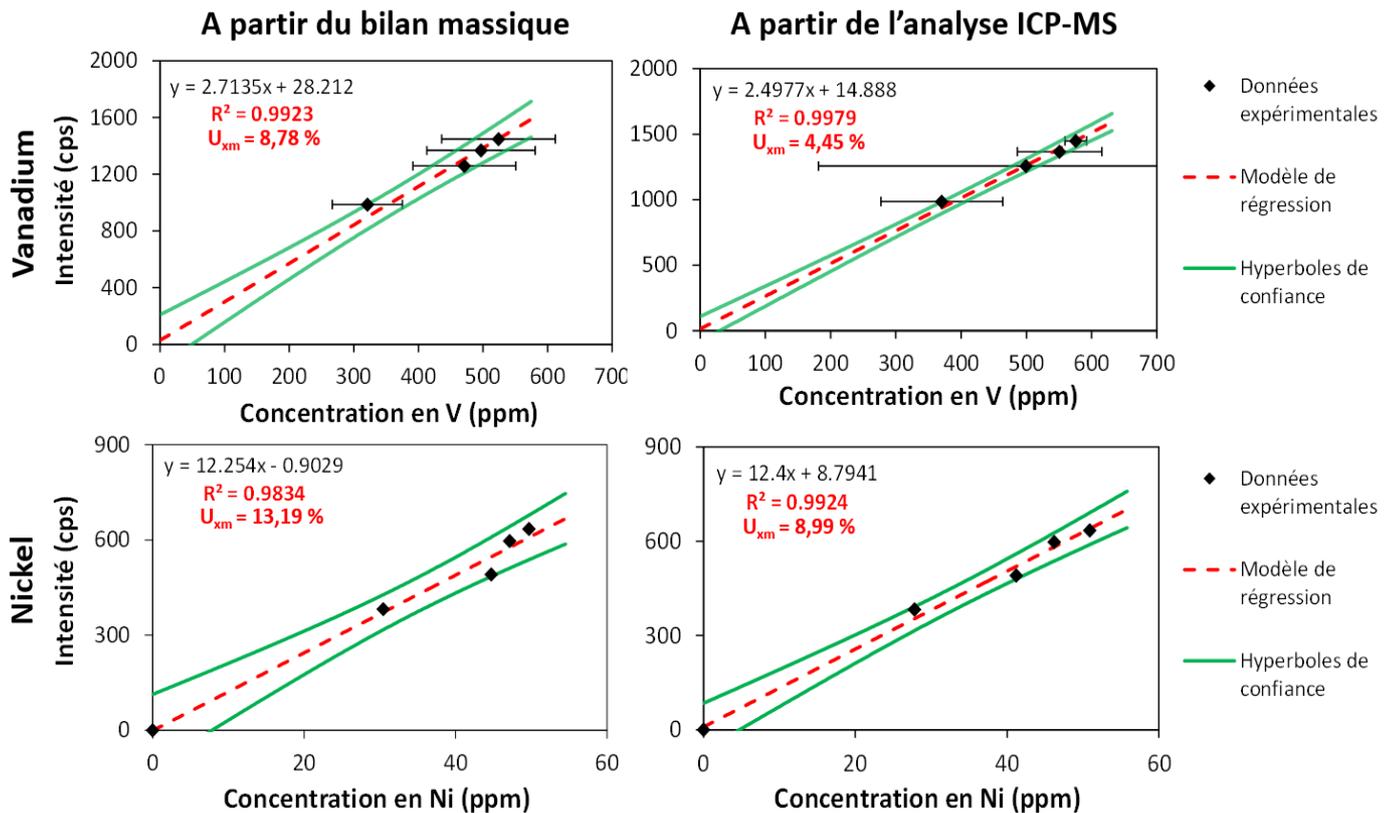


Figure 130 : Etalonnage du V et du Ni de Boscan en fonction de la méthode de quantification globale

A noter qu'à ce stade, puisque la manière d'obtenir le signal LIBS moyen en ordonnée n'a pas encore été discutée, on fixe arbitrairement la méthode : sur les courbes représentées ici on a obtenu les valeurs de I_{moy}^i selon la stratégie A (en effectuant la moyenne pixel à pixel, sur l'image des sections, du signal extrait sur chaque spectre mono-tir).

A partir des points expérimentaux, on recherche un modèle d'étalonnage qui possède un sens physique, tout en minimisant la valeur de l'incertitude au centre U_{xm} , et en maximisant la valeur du coefficient de détermination R^2 . Généralement, l'évolution de l'intensité doit montrer un comportement linéaire en fonction de la concentration de l'élément à doser, particulièrement lorsqu'on considère de basses teneurs.

Les courbes d'étalonnage établies à partir de la quantification par bilan massique correspondent à des modèles linéaires dont les R^2 sont compris entre 0,9758 et 0,9923, avec des U_{xm} comprises entre 8,78 % et 16,40 %. Par comparaison, les courbes établies à partir des mesures ICP-MS correspondent à des modèles linéaires dont les R^2 sont compris entre 0,9924 et 0,9979, avec des U_{xm} comprises entre 4,45 % et 8,79 %.

La quantification globale par analyse ICP-MS permet d'améliorer la qualité du modèle pour l'étalonnage du Ni et du V en réduisant la valeur de U_{xm} et en atteignant des $R^2 > 0,99$. Toutefois l'incertitude liée au prélèvement est importante, il n'est donc pas acquis que l'ICP-MS fournisse des résultats plus précis que le bilan massique.

On peut relever la cohérence de la démarche menée à partir du bilan massique. Compte tenu des très basses teneurs en V et en Ni impliquées dans les grains (de l'ordre de la dizaine à la centaine de ppm), des hypothèses effectuées (recalage des points par rapport aux mesures de référence sur grains frais) et des hétérogénéités existantes dans les échantillons, l'évaluation des teneurs globales par bilan massique permet d'arriver à un étalonnage tout à fait convenable.

Dans notre démarche il aurait été toutefois intéressant de considérer un plus grand nombre de points, afin d'établir une solide confrontation entre les deux stratégies de quantification globales et d'évaluer réellement la pertinence de la quantification globale par bilan massique.

En conclusion de cette étude, nous avons confronté les résultats de l'analyse ICP-MS à ceux obtenus par bilan massique, ce qui nous a permis de donner finalement du crédit à cette méthode à l'apparente simplicité. La méthode permet d'évaluer de très basses teneurs élémentaires de l'ordre de la dizaine de ppm dans des lots de grains et d'obtenir un étalonnage totalement convenable. La quantification globale par bilan massique n'entraîne pas de problème d'échantillonnage et considère l'ensemble du lot de grain (ce qui permet la prise en compte de l'hétérogénéité du lot). En outre cette méthode est « universelle », elle permet de quantifier n'importe quel élément (à condition que la teneur de celui-ci dans la solution d'asphaltènes initiale soit connue), contrairement à l'analyse ICP-MS qui ne permet pas, par exemple, de doser le C. La limite que nous pourrions identifier pour cette stratégie de quantification globale est qu'elle suppose un effet de ségrégation. Toutefois, la cohérence entre la quantification par les données d'ICP-MS et par le bilan massique montre qu'il n'existe pas de phénomène de ségrégation élémentaire significatif, quel que soit l'élément.

Dans nos différents cas d'étude, le C est un élément cible essentiel. Il nous paraît important que les profils de concentration du V et du Ni soient comparables avec les profils du C, et pour cela d'utiliser une seule et même démarche de quantification pour les trois éléments. En outre, étant limités par la disponibilité de l'analyseur, nous n'avons pas pu quantifier l'ensemble des lots réalisés au cours de la thèse par ICP-MS, mais tous ont fait l'objet de quantification globale par bilan massique. C'est pourquoi **les profils présentés dans la thèse ont été obtenus à partir d'un étalonnage issu du bilan massique.**

Le résultat de la présente étude nous permet néanmoins d'envisager l'utilisation de l'analyse ICP-MS pour mettre en place l'étalonnage LIBS lors de prochaines démarches de quantification s'intéressant exclusivement au V et au Ni dans des lots de catalyseurs.

IV.2.D Choix de la stratégie optimale d'extraction du signal moyen

En ordonnée des courbes d'étalonnage, le signal LIBS moyen I_{moy}^i , associé à un lot de grains i peut être extrait à partir de deux méthodes rappelées ci-dessous :

- *Stratégie A* : on effectue la moyenne pixel à pixel du signal extrait sur chaque spectre mono-tir de l'image des sections de grains ;
- *Stratégie B* : on extrait le spectre moyen de l'image des sections de grains puis on extrait le signal sur le spectre moyen.

Quelle que soit la stratégie employée, les deux fenêtres spectrales définies (respectivement celle du signal de la raie d'émission et celle du signal de fond) restent les mêmes (les fenêtres considérées sont celles indiquées dans le Tableau 5 au chapitre IV.1).

Afin de comparer l'impact, sur l'étalonnage, du choix de la stratégie d'extraction de I_{moy}^i , nous nous intéressons à un exemple de 7 lots de grains de référence, imprégnés d'asphaltènes (type Safaniya).

Le Tableau 55 donne l'intensité du signal LIBS moyen mesuré sur les sections, pour les 7 lots de grains imprégnés de référence, en fonction de la stratégie d'extraction A ou B.

Raie d'intérêt	Stratégie	Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4	Lot 5	Lot 6	Lot 7
Signal C (cps) 247,86 nm	A	8309	15249	17066	18841	22186	25049	27607
	B	8301	15221	17077	18839	22195	25062	27662
Signal V (cps) 289,26 nm	A	32.3	86.1	127.1	174.4	227.0	332.7	422.0
	B	0	70.6	114.2	161.4	210.7	310.3	392.2
Signal Ni (cps) 341,48 nm	A	52.4	80.2	118.6	158.2	184.1	277.1	342.6
	B	32.5	57.4	88.9	120.2	141.1	214.5	264.7

Tableau 55 : Evaluation du signal moyen I_{moy}^i sur les sections de grains d'HDT selon les stratégies A et B

Si on considère le C (raie à 247,86 nm), les deux stratégies d'extraction renvoient des valeurs similaires. Toutefois, **lorsqu'on considère les petits signaux, l'impact de la stratégie d'extraction n'est pas négligeable**. La valeur du signal moyen extrait selon la stratégie A (moyenne pixel à pixel) est toujours supérieure à celle obtenue selon la stratégie B (extraction directement sur le spectre moyen). Cette observation est assez contre-intuitive, car lorsqu'on travaille à partir du spectre moyen, la contribution du bruit de fond est généralement limitée comparée à un spectre mono-tir (car le bruit est moyenné sur un grand nombre de spectres mono-tir).

En réalité, nous avons constaté que le signal de fond n'est pas absolument identique entre les pixels d'alumine pure (non imprégnée) et les pixels d'alumine imprégnée (alumine + asphaltènes).

Ce phénomène a été abordé lors de la phase d'étude bibliographique et porte le nom d'effets de matrice (effet de l'échantillon sur la réponse du signal). Dans notre cas, le signal de fond (dans les fenêtres spectrales considérées) est en moyenne plus important sur les pixels d'alumine pure que sur les pixels d'alumine imprégnée. Au point que, sur les pixels d'alumine pure, on enregistre un signal plus important dans la fenêtre de fond que dans la fenêtre de la raie d'émission. La Figure 131 illustre cette observation surprenante sur l'exemple du V. Pour une extraction du signal sur un spectre mono-tir, lorsque le fond est supérieur au signal, on considère une valeur nulle pour le pixel associé (**jamais une valeur négative**). Ainsi pour les pixels concernés par un signal de fond supérieur au signal de la raie (dans les fenêtres considérées), la contribution ne se voit pas lorsqu'on utilise la stratégie A. C'est différent dans le cas de la stratégie B (soustraction du fond à partir du spectre moyen) : la contribution des pixels pour lesquels le signal de fond est supérieur au signal de la raie est prise en compte. **Ce constat nous invite à reconsidérer le choix de la fenêtre spectrale pour extraire le signal du fond sur le spectre moyen.** Nous avons pris l'exemple du V, et décliné la stratégie B (extraction sur spectre moyen) en deux cas de figure, résumés dans le Tableau 56 (la stratégie B.1 utilise la même fenêtre d'extraction du fond que sur les spectres mono-tir).

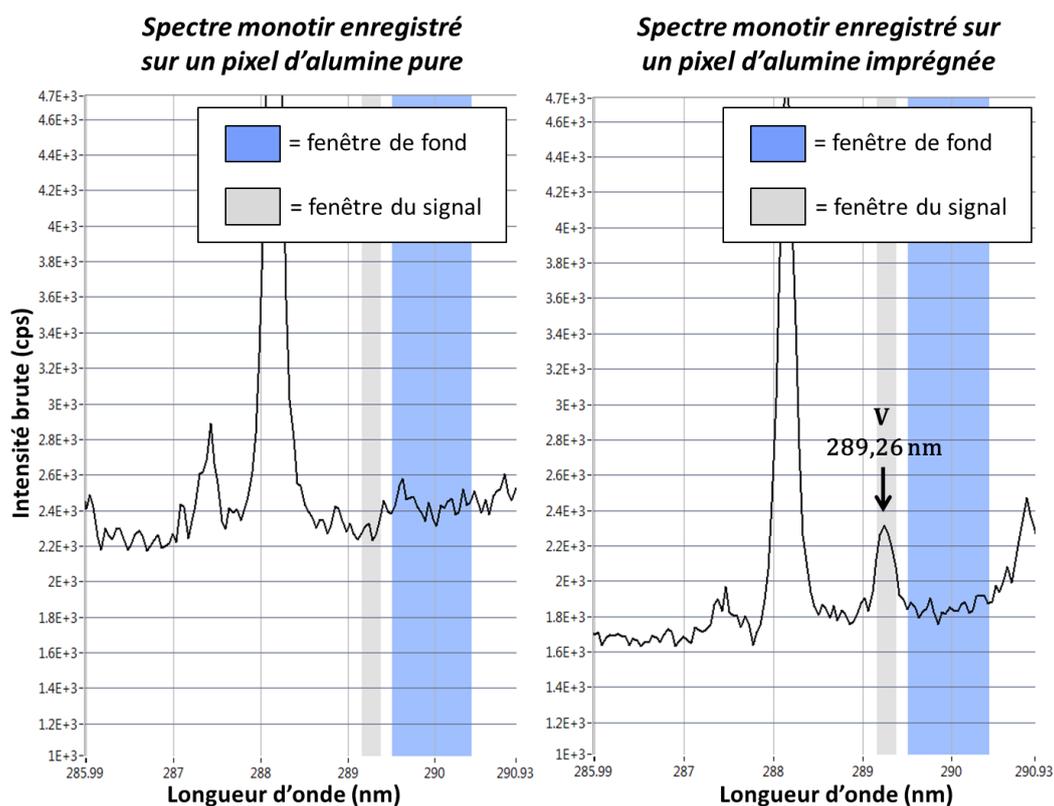


Figure 131 : Comparaison du signal de fond entre un pixel imprégné et un pixel d'alumine pure

Elément	Raie d'intérêt (nm)	Stratégie	Signal de la raie		Signal du fond	
			Fenêtre (nm)	Largeur (nm)	Fenêtre (nm)	Largeur (nm)
V	289,26	B.1	289,11 → 289,41	0,3 (8 pts)	289,50 → 290,50	1 (22 pts)
		B.2	289,11 → 289,41	0,3 (8 pts)	286,21 → 287,21	1 (22 pts)

Tableau 56 : Fenêtres optimales d'extraction du signal à partir du spectre moyen

Dans la suite on propose d'observer l'impact de la stratégie d'extraction du signal LIBS moyen sur la qualité de l'étalonnage. En Figure 132 on trace les courbes d'étalonnage du C et du Ni en fonction de la stratégie d'extraction A ou B, ainsi que les courbes d'étalonnage du V en fonction de la stratégie d'extraction A, B.1 ou B.2.

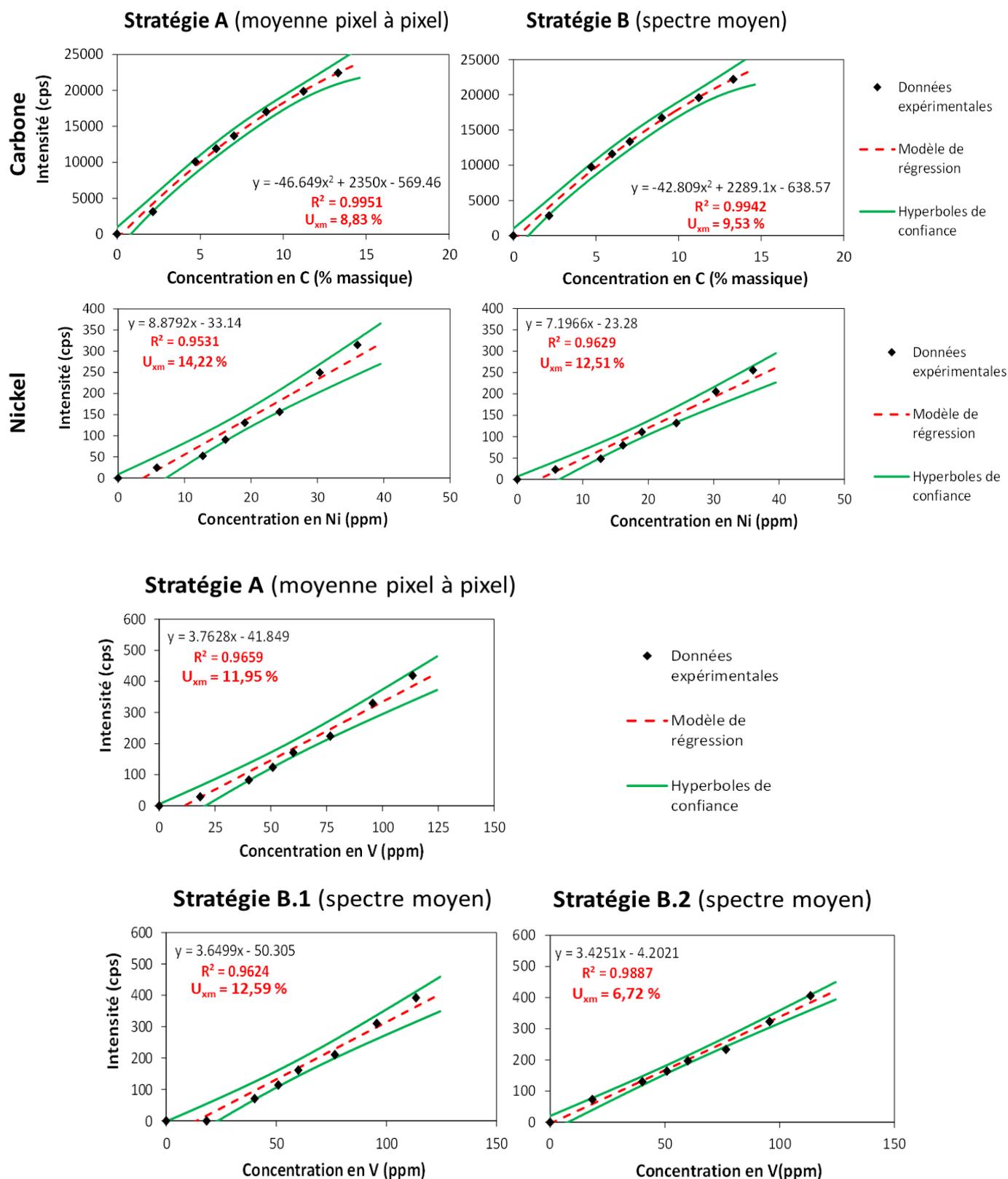


Figure 132 : Etalonnage du C, du Ni et du V de Safaniya en fonction de la stratégie d'extraction

A noter qu'il est normal que, sur les tracés, les valeurs d'intensité soient inférieures à celle données dans le Tableau 55, car pour obtenir la courbe d'étalonnage les valeurs de I_{moy}^0 (signal moyen associé au lot de grains frais) a été soustrait à chaque I_{moy}^i , comme indiqué par l'Équation 19.

Dans nos tracés, la stratégie de quantification globale est fixée, les teneurs globales ont été évaluées par bilan massique.

Dans cas du C, l'étalonnage n'est que très peu dépendant de la manière dont on choisit d'extraire le signal moyen. En revanche, dans le cas des petits signaux (le cas du V et du Ni), le choix de la stratégie d'extraction du signal moyen impacte davantage l'étalonnage.

Dans le cas du Ni et du V, on constate que, si on considère des fenêtres d'extraction du fond identiques à celles sur spectres mono-tir, alors on n'obtient pas d'amélioration significative de l'étalonnage lorsqu'on travaille à partir du spectre moyen. Les coefficients R^2 passent de 0,9531 (extraction individuelle sur les spectres mono-tir) à 0,9629 (extraction sur le spectre moyen) pour le Ni, et de 0,9659 à 0,9624 pour le V. Quant à l'incertitude U_{xm} , elle passe de 14,22% à 12,51% pour le Ni, et de 11,95% à 12,59% pour le V.

En revanche, il est possible d'obtenir une nette amélioration de la qualité de l'étalonnage du V en travaillant à partir du spectre moyen, dans une fenêtre spectrale d'extraction du fond redéfinie selon la stratégie B.2. Le modèle d'étalonnage établi possède alors un R^2 de 0,9887 et une incertitude de 6,72 % (divisée par deux par rapport à la stratégie B.1).

L'hétérogénéité des matériaux analysés peut engager des fluctuations non-négligeables du signal d'un spectre mono-tir à l'autre. Il est intéressant de constater que pour cette raison, dans le cas de l'analyse de matériaux hétérogènes (comme le sont les catalyseurs de raffinage) la stratégie qui optimise l'extraction du signal n'est pas nécessairement la même que ce soit sur un spectre mono-tir individuel ou sur le spectre moyen. Pour optimiser la soustraction du fond sur le spectre moyen (et ainsi améliorer l'étalonnage) il convient de choisir une région spectrale qui soit la plus stable possible sur l'ensemble de la séquence. L'étude exploratoire au § IV.1 a montré que le fenêtrage B.2 ne permet pas de soustraire le fond de façon satisfaisante par rapport au fenêtrage B.1. Sur les images élémentaires on enregistre un signal non-négligeable sur des zones ne contenant pas de V. Par souci de rigueur, il est plus pertinent de conserver les mêmes fenêtres spectrales en amont de l'étalonnage qu'en amont des images élémentaires et des profils. C'est pourquoi **dans la thèse on choisit d'employer la stratégie d'extraction A pour construire les courbes d'étalonnage.**

On s'assure en outre que, quelle que soit la stratégie employée, l'incertitude sur la valeur du signal moyen est du même ordre de grandeur et reste négligeable, comme le montre la représentation des barres d'erreur horizontales sur l'exemple de l'étalonnage du V de Safaniya (Figure 133). Cette incertitude dépend essentiellement de l'échantillonnage, c'est-à-dire des hétérogénéités existantes entre les différentes sections de grains d'un même lot de référence.

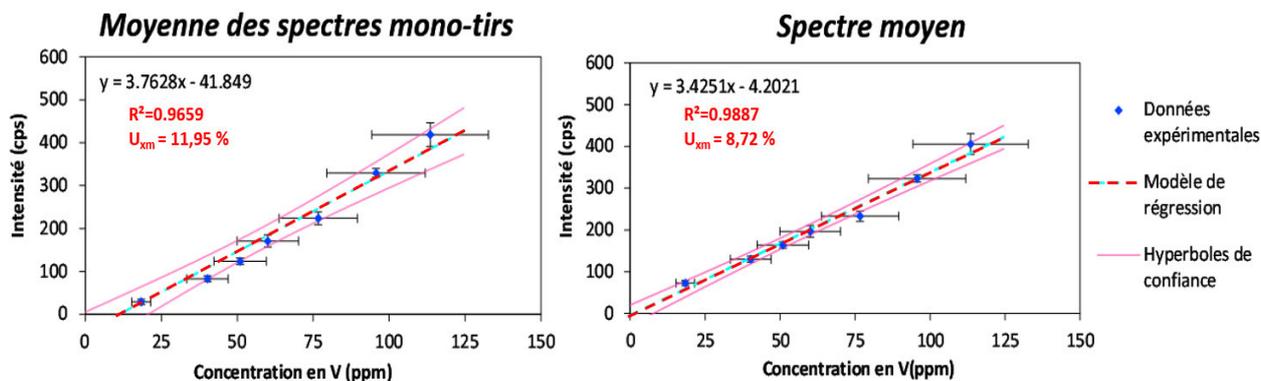


Figure 133 : Barres d'erreur sur l'étalonnage du V (Safaniya) en fonction de la stratégie d'extraction

Dans une future démarche d'analyse quantitative, il pourra être intéressant de reprendre l'ensemble de la méthodologie de traitement des données depuis le début, en modifiant les fenêtres spectrales d'extraction.

IV.2.E Bilan sur l'analyse LIBS quantitative dans la thèse

L'analyse quantitative dans la thèse est basée sur la construction de courbes d'étalonnage **issues d'au moins 4 lots de grains de référence**. Chaque lot de référence correspond à un point de la courbe d'étalonnage. **Il est important que les concentrations élémentaires globales dans les lots de référence soient réparties de façon homogène sur toute la gamme dynamique impliquée dans l'étude afin d'améliorer la précision de l'étalonnage**. En amont de l'analyse, les lots de grains de référence sont préparés rigoureusement selon la même méthode de préparation que les échantillons de grains à analyser (choisie selon les conclusions du chapitre III.1). L'analyse des échantillons de grains de référence est réalisée rigoureusement dans les mêmes conditions d'acquisition que les échantillons de grains à analyser (choisies selon les conclusions du chapitre III.2). **On considère l'information moyenne mesurée sur les sections comme représentative du volume entier des grains**, ce qui permet, pour chaque élément à doser, de tracer l'évolution du signal LIBS moyen extrait sur les sections (pour une raie d'intérêt donnée) en fonction de la concentration élémentaire globale dans le lot de référence.

Lorsque la quantité de grains de référence est suffisante, la concentration élémentaire globale peut être estimée par une technique d'analyse directe et destructive, sur un échantillonnage représentatif du lot, qui doit comporter un nombre suffisant de grains, du fait de la forte hétérogénéité constatée entre les grains de catalyseurs. Dans la thèse, la teneur en C dans les lots de catalyseurs de reformage a été analysée par combustion et par conductivité thermique, et la teneur en Cl a été analysée par XRF et par potentiométrie. A l'inverse, lorsque la quantité de grains dans le lot de référence est faible, les concentrations élémentaires globales dans le lot de référence doivent être estimées de préférence sur l'ensemble du lot, et selon une méthode non destructive. Dans la thèse les teneurs élémentaires dans les lots de grains d'HDT ont été estimées par bilan massique, sur l'ensemble des lots de référence. La méthode s'avère fiable d'après la confrontation avec les résultats de l'analyse ICP-MS et permet d'obtenir un étalonnage convenable, même dans le cas de très faibles teneurs.

Le signal LIBS moyen en ordonnée de l'étalonnage est obtenu en effectuant la moyenne pixel à pixel, sur l'image des sections, du signal extrait sur les spectres mono-tir.

L'étalonnage final est construit pour quantifier uniquement les espèces ajoutées dans les grains qui proviennent de la charge. Les grains initiaux contiennent une teneur en C de l'ordre de la centaine au millier de ppm. C'est pourquoi on soustrait en chaque point des courbes d'étalonnage de l'analyse du C, la teneur résiduelle et le signal extrait sur les grains frais. Cette manière de procéder permet en outre d'optimiser la soustraction du fond car celui-ci est soustrait en deux étapes : une première fois lors de la mise en œuvre de la méthode d'extraction (bruit expérimental) et une seconde fois lors de la soustraction du signal résiduel.

IV.2.E.a Etalonnage du C dans les grains d'HDT et les catalyseurs de reformage

Dans la thèse l'analyse quantitative dans les grains d'HDT est réalisée en deux temps. Lors d'une première étude on s'intéresse au comportement des asphaltènes de type Safaniya en considérant une large gamme de concentrations. Lors d'une deuxième étude, on restreint la gamme de concentrations considérée et on s'intéresse à différentes familles d'asphaltènes (Safaniya, Athabasca, Boscan, Djeno).

L'analyse quantitative du C dans les catalyseurs de reformage permet l'analyse du coke. Dans la thèse, deux types de grains de reformage catalytique sont considérés : d'une part des extrudés de catalyseurs de reformage en lit fixe, et d'autre part des billes de catalyseurs de reformage CCR.

Comme explicité au § II.1.B ces deux catalyseurs sont différents en termes de formulation ou de propriétés texturales. C'est pourquoi on a réalisé deux étalonnages différents.

Les modèles résultants pour l'étalonnage du C sont de type quadratique, d'équation $y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$, ils sont tracés en **annexe 3**. Les caractéristiques des différents étalonnages sont données dans le Tableau 57 (pour les grains d'HDT) et dans le Tableau 58 (pour les catalyseurs de reformage). Les tableaux indiquent les paramètres α , β , γ , R^2 , U_{xm} et N , le nombre de points de mesure expérimentaux utilisés pour construire la courbe d'étalonnage.

	Élément	α	β	γ	N	R^2	U_{xm}
Etude 1 Safaniya	C	-46,649	2350,0	-569,46	7	0,9951	8,8 %
Etude 2 Safaniya	C	-23,562	1962,8	-8,2503	4	0,9973	12,2 %
Etude 2 Athabasca	C	-40,314	2099,4	57,936	4	0,9896	25,1 %
Etude 2 Boscan	C	-101,33	2722,1	41,072	4	0,9928	23,6 %
Etude 2 Djeno	C	-103,19	2583,2	-77,688	4	0,9820	35,9 %

Tableau 57 : Modèles d'étalonnage pour l'analyse du C dans les grains d'HDT

Type de catalyseur	Elément	α	β	γ	N	R^2	U_{xm}
Extrudés procédé lit fixe	C	-10,149	281,98	5,0535	4	0,9999	18,9 %
Billes procédé CCR	C	-36,212	1089,1	150,95	6	0,9926	16,7 %

Tableau 58 : Modèles d'étalonnage pour l'analyse du C dans les catalyseurs de reformage

Tous les modèles d'étalonnage établis pour le C sont très satisfaisants, montrant des coefficients de détermination R^2 supérieurs ou égaux à 0,99 (ce qui représente un critère de qualité admis pour un étalonnage en LIBS [250]) à l'exception de l'étalonnage pour les asphaltènes Athabasca et Djeno, qui montre un R^2 égal à 0,9896 et 0,9820 respectivement. Les modèles établis donnent lieu à des incertitudes comprises entre 1,6 % et 35,9 %.

La validité de l'étalonnage au-delà du dernier étalon peut être sujet à discussion. Le modèle reliant l'intensité à la concentration est une approximation au-delà du dernier étalon. On voit par exemple que les hyperboles de confiance divergent aux hautes concentrations. Il peut donc s'avérer très optimiste de faire une mesure quantitative dans ces conditions. Dans le cas du modèle quadratique, dans la thèse, nous avons considéré le plus optimiste des scénarios, en fixant le seuil d'acceptabilité de l'étalonnage lorsque la dérivée de la fonction quadratique est nulle, comme si on choisissait un seuil d'acceptabilité à l'infini. Une alternative plus réaliste serait de choisir un seuil d'erreur maximale, en fixant, par exemple, un seuil sur U_{xm} (seuil à 50% par exemple) au-delà duquel l'étalonnage sortirait de son domaine de validité. Dans la thèse nous considérons une concentration en C au-delà de laquelle l'étalonnage n'est plus valide, notée C_{MAX} , qui représente l'abscisse du sommet de la parabole de coefficient $\alpha < 0$. L'expression de C_{MAX} est donnée en Équation 20.

$$C_{MAX} = \frac{-\beta}{2\alpha} \quad \text{Équation 20}$$

Le Tableau 59 donne les bornes maximales des différents modèles d'étalonnage construits pour le C.

Cas d'étude	α	β	γ	C_{MAX} (% m)
C des asphaltènes Safaniya – étude 1	-46,649	2350	-569,46	25,19 %m
C des asphaltènes Safaniya – étude 2	-23,562	1962,8	-8,2503	41,65 %m
C des asphaltènes Athabasca – étude 2	-40,314	2099,4	57,936	26,04 %m
C des asphaltènes Boscan – étude 2	-101,33	2722,1	41,072	13,43 %m
C des asphaltènes Djeno – étude 2	-103,19	2583,2	-77,688	12,52 %m
C dans les extrudés de reformage	-10,149	281,98	5,0535	13,89 %m
C dans les billes de reformage	-36,212	1089,1	150,95	15,04 %m

Tableau 59 : Bornes maximales des modèles d'étalonnage pour l'analyse du C

Les modèles quadratiques observés sur l'étalonnage sont liés à l'auto-absorption, qui reste raisonnable pour notre application. L'utilisation d'un modèle de régression quadratique rend moins fiable l'interpolation à hautes concentrations et cela pourrait s'avérer problématique dans le cas de l'analyse d'échantillons très chargés en C, comme par exemple les catalyseurs H-Oil qui peuvent contenir jusqu'à 23-24% de coke. Il est donc envisagé de vérifier les courbes d'étalonnage pour des catalyseurs très concentrés, à condition de disposer d'au-moins 3 catalyseurs de concentration connue et de s'assurer que les points mesurés pour ces échantillons appartiennent bien à la courbe d'étalonnage.

IV.2.E.b Etalonnages du V et du Ni dans les grains d'HDT

Les modèles d'étalonnage pour l'analyse des basses teneurs en V et en Ni sont de type linéaire, d'équation $y = \alpha x + \beta$, ils sont tracés en **annexe 4**. Les caractéristiques des étalonnages sont données dans le Tableau 60, indiquant les paramètres $\alpha, \beta, R^2, U_{xm}$ et N .

	Elément	α	β	N	Ordre de grandeur des teneurs à doser	R^2	U_{xm}
Etude 1 Safaniya	V	3,7628	-41,849	7	< 115 ppm	0,9659	11,9 %
	Ni	8,8792	-33,14	7	< 40 ppm	0,9531	14,2 %
Etude 2 Safaniya	V	2,1089	-7,387	4	< 100 ppm	0,9758	16,4 %
	Ni	9,5197	10,697	4	< 30 ppm	0,9798	14,8 %
Etude 2 Athabasca	V	2,5344	-1,4227	4	< 130 ppm	0,9788	15,2 %
	Ni	12,876	-8,5584	4	< 50 ppm	0,9796	14,8 %
Etude 2 Boscan	V	2,7135	28,212	4	< 530 ppm	0,9923	8,8 %
	Ni	12,254	-0,9029	4	< 50 ppm	0,9834	13,2 %
Etude 2 Djeno	V	2,8566	-0,6727	4	< 8 ppm	0,9436	66,1 %
	Ni	9,2024	4,1155	4	< 55 ppm	0,9893	11,1 %

Tableau 60 : Modèles d'étalonnage pour l'analyse du V et du Ni dans les grains d'HDT

La qualité des modèles d'étalonnage obtenus pour le dosage du V et du Ni n'est pas aussi satisfaisante que pour le cas précédent du C. Plus les gammes de concentration impliquées sont basses et plus l'incertitude du modèle d'étalonnage construit a tendance à augmenter. On constate en effet que l'étalonnage le moins satisfaisant ($R^2 = 0,9436$ et $U_{xm} = 66,1\%$) est celui qui engage les teneurs les plus basses (inférieures à 8 ppm pour le V de Djeno) et que l'étalonnage le plus satisfaisant ($R^2 = 0,9923$ et $U_{xm} = 8,8\%$) est celui qui engage les teneurs les plus importantes (jusqu'à 530 ppm pour le V de Boscan).

Compte tenu du fait que les matrices sont hétérogènes et que les teneurs à doser sont très faibles, les résultats des étalonnages obtenus restent relativement convenables. On construit des modèles d'étalonnage donnant lieu à des R^2 de l'ordre de 0,97 à 0,99 et à une incertitude de l'ordre de 15 % pour doser la dizaine de ppm dans un matériau poreux hétérogène.

IV.2.F Du profil d'intensité au profil de concentration

Ce paragraphe décrit précisément la méthodologie employée pour transformer un profil d'intensité LIBS en profil de concentration élémentaire à partir des étalonnages construits précédemment. Le profil d'intensité a été obtenu à partir d'un algorithme de transformée des distances, combiné aux images LIBS élémentaires, et donne l'évolution de l'intensité du signal extrait, pour un élément d'intérêt, en fonction de la distance au bord des sections de grains. Les modèles d'étalonnage obtenus permettent d'associer une valeur de concentration élémentaire à chaque valeur d'intensité du signal.

La contribution de la matrice (grains frais) a été soustraite sur les modèles d'étalonnage, de sorte à ce qu'ils ne considèrent que la contribution des espèces ajoutées dans les grains frais (asphaltènes, coke). **De la même façon, il convient de soustraire point par point le profil obtenu sur les sections de grains frais à chaque profil d'intensité obtenu sur les sections de grains imprégnés.**

En principe, le signal mesuré pour les éléments d'intérêt sur les sections imprégnées n'est jamais inférieur à celui mesuré sur la matrice d'alumine pure. **Dans le cas exceptionnel où la soustraction du profil de grains frais donne une valeur négative en un point du profil final, ce point est alors ramené à un signal nul.** En d'autres termes, si la soustraction du profil de grain frais donne une valeur négative, alors on considère que l'apport de la charge dans le grain imprégné est nulle en ce point, ou bien qu'elle donne lieu à des concentrations inférieures à la LDD. Ce cas de figure peut se présenter au centre des grains peu imprégnés, lorsque les fluctuations du bruit sont supérieures sur les grains frais (en moyenne) par rapport aux grains imprégnés.

On considère ensuite l'équation du modèle d'étalonnage correspondant. Pour un modèle d'étalonnage linéaire, d'équation $y = \alpha x + \beta$, les données I_i des profils d'intensité sont transformées en concentration élémentaire C_i selon l'Équation 21. Pour un modèle d'étalonnage quadratique, d'équation $y = \alpha x^2 + \beta x + \gamma$, les données I_i des profils d'intensité sont transformées en concentration élémentaire C_i selon l'Équation 22.

$$C_i = \frac{I_i - \beta}{\alpha} \quad \text{Équation 21}$$

$$C_i = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\alpha(\gamma - I_i)}}{2\alpha} \quad \text{Équation 22}$$

Les points pour lesquels $I_i = 0$ ne sont pas représentés sur les profils de concentration, car il n'est pas possible de savoir si la concentration élémentaire en ce point est nulle ou bien inférieure à la LDD.

La Figure 134 résume et illustre la démarche pour obtenir un profil de concentration élémentaire à partir d'un profil d'intensité brute. On considère l'exemple du C dans les extrudés de catalyseurs de reformage.

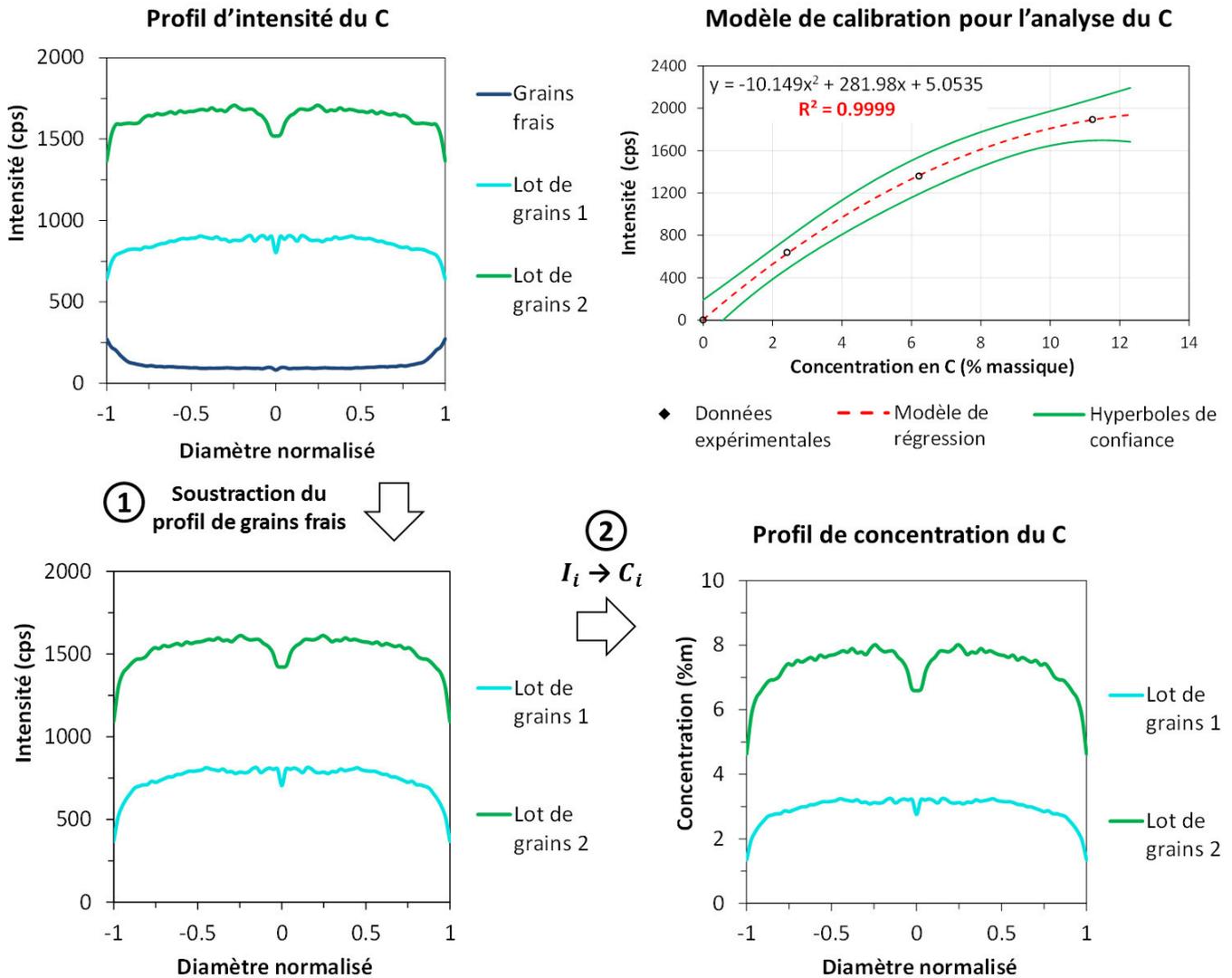


Figure 134 : Transformation d'un profil d'intensité brut en profil de concentration élémentaire (exemple du C)

Il est important de préciser que les profils obtenus sont des profils moyens (tous les pixels de l'image élémentaire des sections de grains sont considérés). Il est donc possible d'évaluer l'erreur statistique associée à l'extraction du profil, en fonction du diamètre des grains. Cette erreur statistique dépend du nombre de spectres (égal au nombre de points) considérés pour le calcul de la moyenne du signal effectif. Elle est de l'ordre de 0,2 % en bord de section, sa valeur devient significative à mesure qu'on se rapproche du centre des sections.

Pour avoir une idée de l'évolution de l'incertitude sur les profils moyens en fonction du diamètre, la Figure 135 montre l'écart-type de la moyenne (sur les pixels situés à iso-distance du bord des sections). L'écart-type est considérable au centre des profils car le nombre de points considérés dans le calcul est égal à 2 ou 3. Ainsi, au centre de la plupart des profils, on observera d'importantes fluctuations, car la forte hétérogénéité des grains de catalyseurs peut donner lieu à la présence de fissures, ou autre altération de surface proche du centre, là où la moyenne sur un très petit nombre de points entraînera des variations aberrantes. **On pourra donc accorder beaucoup plus de crédit aux résultats obtenus aux bords des grains qu'aux résultats obtenus loin des bords.**

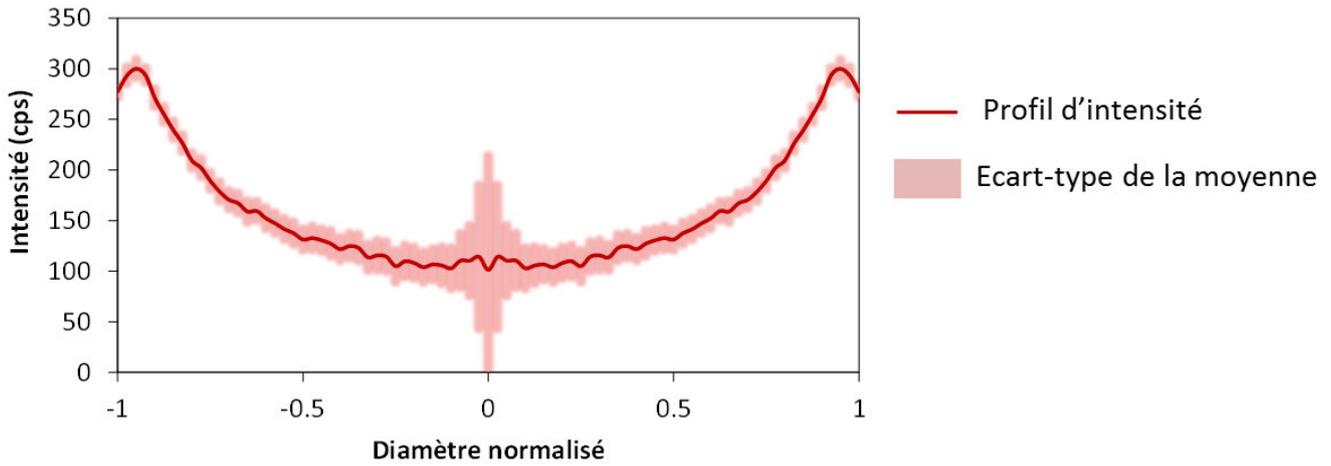


Figure 135 : Ecart-type de la moyenne en fonction du diamètre sur un profil élémentaire

IV.2.G Evaluation de la sensibilité de l'analyse quantitative du C, V et Ni

La sensibilité d'une mesure analytique peut être associée graphiquement à la pente d'une droite d'étalonnage. Sa valeur peut être évaluée en considérant la notion de limite de détection (LDD), dont la définition a été introduite lors de l'étude bibliographique et est donnée en Équation 12 [252]. La LDD se définit comme la concentration minimale qu'il est possible de détecter dans un échantillon donné. En d'autres termes, dans le cas de la mesure LIBS, ce n'est qu'au-delà de cette valeur que le signal peut être considéré comme significativement différent du bruit de fond. Dans la thèse nous adaptons l'expression de la LDD (à partir de sa définition usuelle statistique) en Équation 23 afin d'obtenir des estimations de la sensibilité de nos mesures relatives aux différents éléments d'intérêt.

$$LDD = \frac{3 \times \sigma}{I_{MAX} - I_{bg}} \times C_{moy} \quad \text{Équation 23}$$

Dans cette expression, σ est l'écart-type de la moyenne du signal de fond (ligne de base), C_{moy} est la concentration élémentaire globale dans le lot de grains considéré, I_{MAX} est l'intensité maximale de la raie d'émission de référence ciblée, et enfin I_{bg} est l'intensité moyenne du signal de fond.

La façon dont nous estimons la LDD dans la thèse n'est pas exactement identique à la définition usuelle, toutefois cette stratégie nous permet d'obtenir une bonne estimation de la sensibilité de nos analyses. Afin d'estimer l'intensité nette, donnée par la soustraction $I_{MAX} - I_{bg}$, on utilise le spectre moyen. Cette valeur n'est pas estimée sur les spectres mono-tirs à partir desquels l'intensité obtenue ne correspondrait pas tout à fait à la valeur nominale. En revanche on ne peut pas retirer une estimation raisonnable du bruit sur le spectre moyen, c'est pourquoi nous pensons qu'il n'est pas judicieux d'estimer le paramètre σ à partir du spectre moyen dans notre cas (le bruit est lissé en raison du grand nombre de spectres considérés dans le calcul de la moyenne). L'écart-type σ est ainsi estimé à partir des spectres mono-tir. Concrètement, on choisit trois spectres mono-tir pour lesquels l'intensité de la raie d'intérêt est équivalente à I_{MAX} lue sur le spectre moyen.

Sur les trois spectres mono-tir, on mesure la fluctuation du bruit sur la ligne de base avec un fit polynomial, en considérant une fenêtre spectrale qui ne contient aucune raie. La valeur de σ finalement considérée est la moyenne des fluctuations mesurées sur les trois spectres.

Nous précisons que, pour une série d'échantillons donnés, les LDD pour un élément sont estimées à partir de l'échantillon le moins concentré. Afin d'évaluer la sensibilité de l'analyse quantitative dans la thèse, nous estimons la LDD pour chaque élément d'intérêt **dans les conditions expérimentales définies au chapitre III.2**. Le Tableau 61 ci-dessous développe les différents paramètres utilisés pour le calcul des LDD, respectivement pour le C, le Ni et le V dans le cadre de l'analyse des grains d'HDT, et pour le C dans les catalyseurs de reformage.

Elément d'étude	C_{moy}	σ	I_{MAX} (cps)	I_{bg} (cps)	LDD estimée
C dans les grains d'HDT	2,16 ‰m	33,6	$14,6 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$	163 ppm
C dans les grains de reformage en lit fixe	2,57 ‰m	15,6	$2,54 \cdot 10^3$	$0,66 \cdot 10^3$	640 ppm
C dans les billes de reformage CCR	1,48 ‰m	37,1	$8,22 \cdot 10^3$	$0,94 \cdot 10^3$	226 ppm
Ni	5,84 ppm	59,8	$1,97 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^3$	7,0 ppm
V	18,4 ppm	33,6	$2,06 \cdot 10^3$	$1,26 \cdot 10^3$	2,3 ppm
Cl	0,94 ‰m	65,7	$2,40 \cdot 10^3$	$0,93 \cdot 10^3$	0,13 ‰m

Tableau 61 : Estimation des LDDs dans les conditions d'analyse définies dans la thèse

Pour le Ni, la LDD estimée est supérieure à la concentration globale. Ceci ne constitue pas une contradiction : la concentration globale est estimée par bilan massique et le Ni, souvent en forte surconcentration sur les bords de grain, pourra être détecté localement. En outre, on donne ici les LDD en configuration mono-tir. Des petites raies sur la ligne de base auront une contribution importante sur le paramètre σ , d'où une surestimation de la LDD. **En pratique, la sensibilité de l'analyse peut être jusqu'à 3 fois inférieure aux valeurs estimées à partir des spectres mono-tir** (lorsqu'on récupère l'intégrale du fond, on considère une dizaine de points (N points) et cette valeur est définie à σ/\sqrt{N} donc, si on moyenne une dizaine de spectres on réduit l'influence du bruit d'un facteur $\sqrt{10}$). A titre d'exemple, la LDD estimée dans les billes de reformage est supérieure à la teneur résiduelle en C mesurée par combustion dans ces grains (200 ppm), mais le C est pourtant détecté dans ces conditions d'acquisition sur les sections de billes non cokées (nous l'illustrons au chapitre V.2).

Les LDDs estimées témoignent de la performance de la LIBS vis-à-vis de l'analyse des dépôts en trace dans les grains de catalyseurs, **les LDDs estimées étant inférieures à la dizaine de ppm pour les métaux**, ainsi que de sa performance pour l'analyse du Cl (qui engage des teneurs de l'ordre du pourcent massique dans les catalyseurs) **la LDD pour le Cl atteignant 0,13 ‰m**.

Il est intéressant d'observer comment varie la LDD pour le C, en fonction des conditions d'acquisition d'une part (différentes sur les grains d'HDT et sur les grains de reformage) et en fonction du type d'échantillon d'autre part (entre les billes et les extrudés de reformage, analysés dans les mêmes conditions). Comme l'a souligné la phase d'étude bibliographique, la sensibilité d'une mesure LIBS dépend de l'ablation, de la quantité de matière ablatée et de la capacité d'excitation de l'impulsion laser. Ces paramètres varient en fonction des conditions d'acquisition, mais aussi en fonction de l'échantillon considéré.

Toujours est-il que quels que soient les conditions d'acquisition ou le type de grain considérés, les LDDs estimées sont bien en deçà de ce que requiert l'analyse du C dans les grains de catalyseurs hétérogènes de raffinage (teneurs locales en C variant entre le millier de ppm et plusieurs dizaines de pourcent massique).

Dans la partie suivante, on appliquera la méthodologie développée dans cette partie, de la préparation des échantillons, à leur analyse dans les conditions optimales, et au traitement des données pour obtenir les profils quantitatifs. Les profils de concentration seront donnés pour chaque type d'échantillon d'étude et mis en parallèle avec les résultats de l'imagerie LIBS. Ces résultats seront interprétés pour évaluer l'apport de la LIBS en réponse aux différentes problématiques de la catalyse de raffinage abordés dans cette thèse.

**V - RESULTATS – PARTIE 3 –
IMAGERIE ET PROFILS LIBS DE
CATALYSEURS**

CHAPITRE V.1 - Asphaltènes dans les supports HDT

V.1.A Rappel des objectifs du chapitre

La maîtrise des procédés de purification des charges pétrolières est une nécessité actuelle. L'enjeu de ce chapitre est d'apporter de nouvelles données expérimentales dédiées à la compréhension des phénomènes de transfert de matière intragranulaires des asphaltènes intervenant au cours de ces procédés. Le cadre de notre étude est le procédé d'hydrotraitement (HDT) de charges lourdes, dont les catalyseurs impliqués possèdent de faibles durées de vie. Le déroulement d'un tel procédé est entravé par les dépôts de carbone et de sulfures de métaux au sein des catalyseurs, qui limitent l'accès de la charge aux sites actifs. Une grande majorité de ces limitations diffusionnelles internes peuvent être attribuées aux asphaltènes, qui représentent la fraction la plus chargée en éléments métalliques et en hydrocarbures lourds.

Dans le but de se concentrer uniquement sur les phénomènes d'adsorption et de diffusion liés aux asphaltènes dans les grains, de manière découplée des mécanismes de réaction, l'étude présentée dans ce chapitre se restreint à l'étude des dépôts **dans le grain de support** catalytique (sans phase active). Le système considéré est donc un grain de support en alumine- γ , monomodal et mésoporeux, dont la taille moyenne des pores est de 14 nm.

Afin d'étudier les mécanismes de transport en conditions de procédé, les grains de support sont plongés dans une solution d'asphaltènes à haute température (à 250°C) selon le test décrit au § II.1.A.c. Les solutions sont préparées à partir d'asphaltènes issus de différents RSV.

Notre approche s'effectue en deux étapes. Dans une première étude, on s'intéresse au comportement d'une famille d'asphaltènes donnée (les asphaltènes Safaniya) en considérant une large gamme dynamique de temps de contact entre les grains et la solution d'asphaltènes (de 30 minutes à 6 semaines). Dans une deuxième étude, on restreint la gamme dynamique considérée et on cherche à comparer le comportement à la diffusion et à l'adsorption dans les grains de différentes familles d'asphaltènes, entre 3 h et 96 h de temps de contact.

Afin d'analyser le transport des asphaltènes au sein des grains catalytiques d'HDT, la stratégie est de s'intéresser à la répartition spatiale élémentaire à l'échelle du grain du C, ainsi qu'à celles des impuretés métalliques de Ni et de V en traces. La capacité d'analyse multi-élémentaire de la LIBS, et sa compatibilité pour l'analyse du carbone élémentaire, nous permet d'obtenir des images élémentaires d'une part, ainsi que des profils de concentration d'autre part, pour les trois éléments d'intérêt cités. Ces données nous fournissent deux angles de vues différents sur les phénomènes de transport à l'échelle du grain de catalyseur, et nous confèrent une approche inédite pour pouvoir les interpréter.

V.1.B Etude 1 : transport des asphaltènes Safaniya en fonction du temps

Dans ce paragraphe nous souhaitons étudier la diffusion et l'adsorption des asphaltènes d'origine Safaniya en fonction du temps de contact entre les grains et la solution. Nous avons préparé sept échantillons correspondant à sept temps de contact compris entre 30 min et 6 semaines (i.e. 1000 h), selon la méthode du revêtement-barrière au PTFE illustrée en Figure 55 au § III.1.B.a. La Figure 136 donne les images optiques des sections de grains en fonction du temps de contact entre les grains et la solution d'asphaltènes Safaniya.

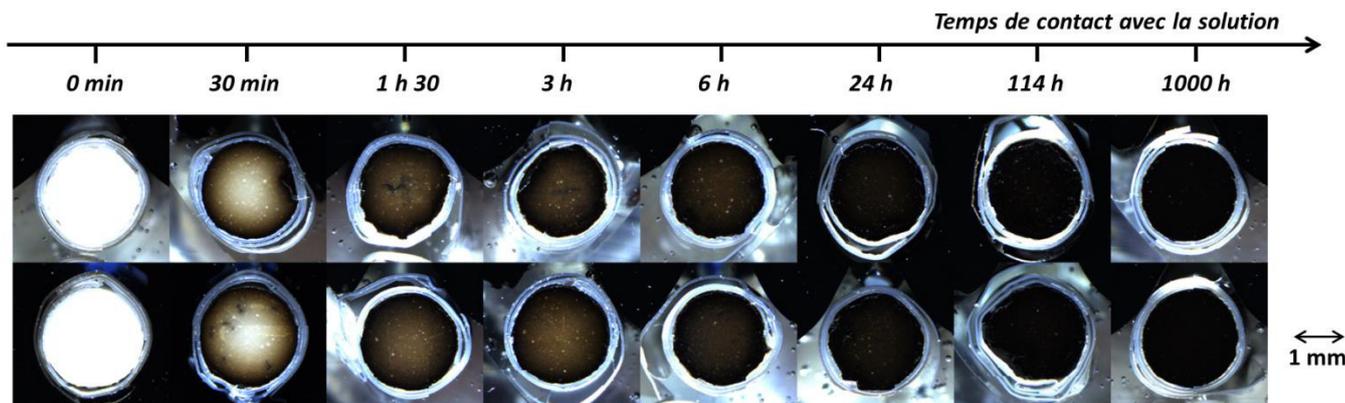


Figure 136 : Images optiques des sections imprégnées en fonction du temps de contact avec les asphaltènes

Les images optiques permettent d'observer des gradients de noir, qui rendent compte de la diffusion des molécules d'asphaltènes dans les grains de catalyseurs. Les gradients de noir observés peuvent être assimilés à des gradients de concentration, pour lesquels plus la couleur noire est intense, et plus la concentration en asphaltènes dans le grain est importante.

Cependant, les images optiques ne permettent plus de distinguer des gradients de concentration ou des différences de contraste sur les sections au-delà d'un temps de contact avec la solution égal à 24 h. Il n'est alors pas possible de savoir si un éventuel état d'équilibre est atteint, ni à quel moment celui-ci est atteint, le cas échéant. En outre ces images ne permettent pas de connaître la nature des gradients observés ici : s'agit-il de gradients de C ? de V ? de Ni ? Quels sont les comportements à la diffusion et à l'adsorption des différentes espèces impliquées, et existe-t-il des différences ? Ces questions sont motrices de l'intérêt d'appliquer la LIBS à la problématique du transport intragranulaire des asphaltènes.

V.1.B.a Images élémentaires du C, du V et du Ni dans les grains

Les images élémentaires obtenues par analyses LIBS des sections illustrées en Figure 136 sont données en Figure 137. Cinq sections ont été analysées sur chacun des 8 échantillons (correspondant aux sept temps de contact considérés et aux grains vierges avant imprégnation, soit 160 images élémentaires). Les cinq sections sont utilisées pour construire les profils de concentration qui seront présentés dans un deuxième temps. La figure ne présente qu'une seule section par échantillon pour faciliter la lisibilité et la confrontation entre les images. Les sections affichées ont été sélectionnées parce qu'elles sont représentatives du lot.

Les images présentées permettent d'observer la répartition du C et des traces des éléments V et Ni sur les sections de grains, en fonction du temps de contact avec la solution d'asphaltènes Safaniya. Les images LIBS d'Al sont également présentées. Les images d'Al sont représentatives de la matrice (alumine- γ) et permettent ainsi de mettre en évidence la morphologie du grain, et notamment les éventuelles fissures et les trous. Ce qui est intéressant de remarquer ici est la stabilité du signal de l'Al, en fonction de la teneur en asphaltènes (et donc de la couleur du grain), entre les différents échantillons. Ce constat nous permet de considérer les effets de matrice comme négligeables, et ce sur l'ensemble de la gamme de concentration considérée.

Contrairement à ce qu'il est possible d'observer à partir des images optiques, les gradients de concentration sont clairement visibles sur les images LIBS du C, du V et du Ni, sur toute la gamme analysée.

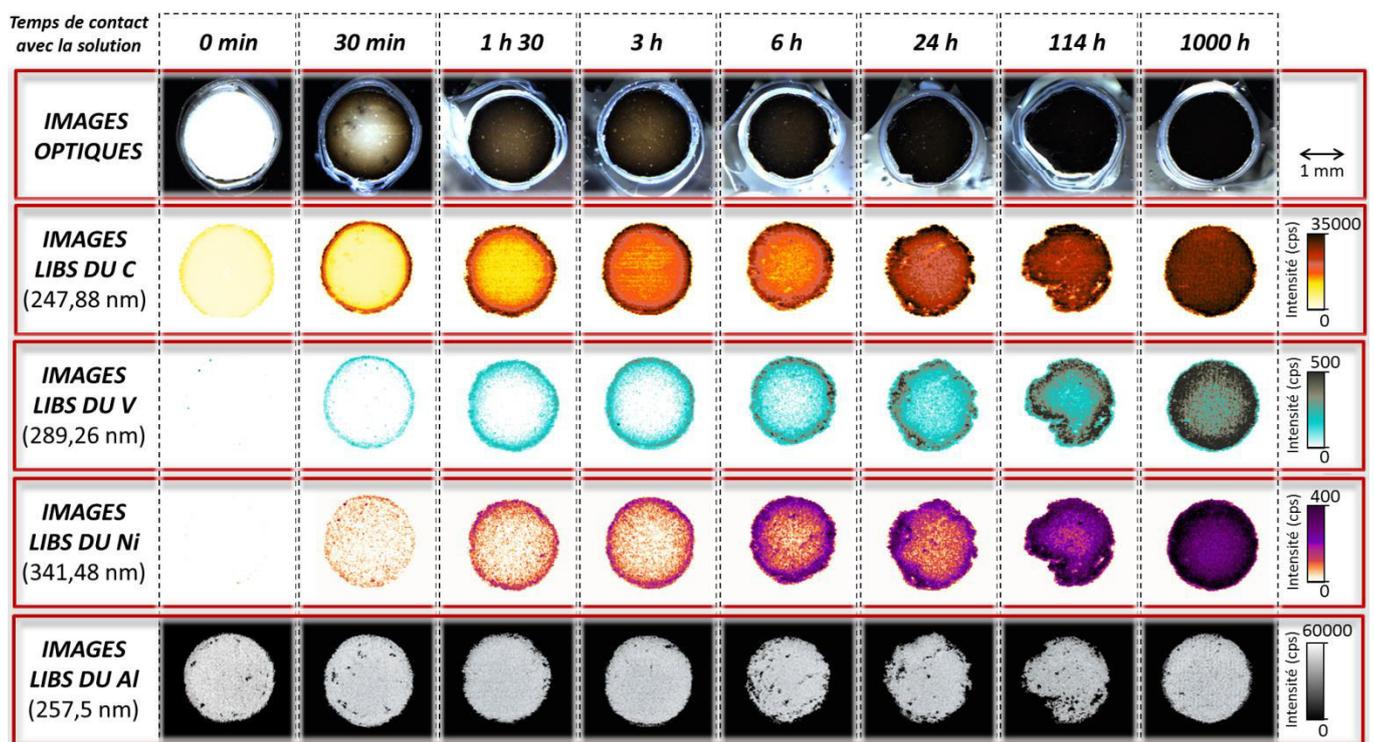


Figure 137 : Images élémentaires du C, du V, du Ni et de l'Al issues de l'analyse LIBS des sections imprégnées

Les images LIBS du C, V et Ni confirment la symétrie radiale attendue du processus de diffusion des asphaltènes. En outre les observations sont en accord avec le consensus, tiré de la littérature, attribuant à la diffusion des asphaltènes une cinétique très lente. En effet, qualitativement, les espèces contenant du V et du Ni ne semblent pas atteindre le cœur du grain pour des temps de contact inférieurs à 3 h, ou bien, elles l'atteignent en quantité inférieure à la LDD. De plus, même après 1000 h de temps de contact en conditions de procédés (haute pression et haute température) il est encore possible de distinguer des gradients sur les images du V et du Ni. Néanmoins, la répartition du C semble être relativement homogène au bout de 1000 h de diffusion.

Les images du C montrent un signal non nul sur les sections initiales (supports frais non-imprégnés). Il s'agit ici du C résiduel, mesuré par combustion et de l'ordre de 120 ppm (vu au chapitre précédent).

Cette teneur résiduelle de C peut provenir d'impuretés contenues dans le minerai d'alumine natif, ou éventuellement introduites lors des procédés de mise en forme. Ce signal est supposé être homogène. Les images du C acquises dans les conditions optimales (définies au chapitre III.2) montrent en réalité une légère hausse de signal du C en périphérie du grain (indiqué par une couronne perceptible en jaune foncé). Cette périphérie de grain est au contact de son environnement depuis sa fabrication. Nous proposons comme première hypothèse d'attribuer la hausse de signal observée en périphérie à l'adsorption du CO₂ de l'air ambiant sur la surface interne des grains (formation de carbonates). La deuxième hypothèse proposée est une contamination de surface inévitable liée aux divers procédés et opérations de manipulation des grains (de la fabrication à la préparation). Une pollution même légère est détectable en LIBS, du fait de la sensibilité de la méthode, malgré les précautions prises pour limiter le phénomène (méthode de préparation au revêtement-barrière, protégeant les grains de la diffusion de la résine d'enrobage). Cette contamination en C sur le support vierge est négligeable par rapport aux concentrations en C apportées par l'imprégnation des solutions d'asphaltènes.

Si on se penche sur les images du C acquises sur les sections imprégnées d'asphaltènes, il semble possible de distinguer deux régimes distincts, dont les cinétiques sont sensiblement différentes. Nous pouvons associer un premier régime au signal du C observé à cœur du grain.

Contrairement aux cas du Ni et du V, une hausse du signal du C (par rapport au grain initial) peut être observée relativement tôt à cœur, dès les premiers temps de contact considérés. Cette observation pourrait traduire la diffusion de petites entités moléculaires d'hydrocarbures s'acheminant rapidement vers le cœur de la section. Indépendamment, on peut noter la présence d'un net gradient en périphérie de section caractérisé par un signal très intense et une largeur de front étroite. Ce gradient s'étend à mesure que le temps de contact augmente. Nous attribuons cette observation à un second régime, qui pourrait correspondre aux hydrocarbures de plus grande taille qui s'accumulent en bord de section, et dont la cinétique de diffusion est plus lente. Ce mécanisme bivalent serait en accord avec le caractère polydispersé et avec la tendance à l'agrégation attribués aux asphaltènes dans la littérature, ainsi qu'avec le phénomène de ségrégation en taille proposé par Gaulier et al. pour justifier d'une cinétique de diffusion lente dans les supports de catalyseurs d'HDT [42].

La LIBS permet donc d'obtenir des images inédites de répartition des éléments d'intérêt sur toute la gamme de concentration impliquée, représentant cinq ordres de grandeur, de la ppm à la dizaine de pourcent massique. Sa vitesse d'acquisition a permis l'analyse d'un grand nombre d'échantillons dans ce cas d'étude (130 grains). L'obtention de tels résultats confirment la pertinence du recours à l'imagerie LIBS pour l'analyse de grains de catalyseurs dans le cadre des procédés de raffinage. Ils permettent d'observer la diffusion du carbone élémentaire en faible teneur à l'échelle du grain, ainsi que les traces d'éléments métalliques, pour interpréter le transport de la charge au sein des grains de catalyseurs. Toutefois ce type de représentation peut être complétée, et précisée, en traçant les profils de concentration associés.

V.1.B.b Profils moyens de concentration de C, de V et de Ni

Les profils de concentration traduisent les phénomènes de transferts de matière des molécules d'asphaltènes du bord jusqu'au cœur du grain. Ils offrent une représentation complémentaire aux images LIBS, parce qu'ils rendent compte des propriétés moyennes locales. Chaque profil obtenu correspond à une « moyenne de moyennes ». En effet, pour un temps de contact donné avec la solution d'asphaltènes, le profil trace l'évolution de la teneur élémentaire (du C, du V ou du Ni) **moyennée sur cinq sections**, en fonction du diamètre du grain à partir de la **moyenne des points à iso-distance du bord de chaque section**. Ce faisant, les profils de concentration obtenus prennent en compte chacun des pixels des images et permettent de s'affranchir, à la fois des hétérogénéités **intergranulaires** (en moyennant les sections) et des hétérogénéités **intragranulaires** (en moyennant les points à iso-distance du bord d'une section).

Les profils de concentration constituent une représentation parfaitement adaptée à l'analyse de catalyseurs qui sont des matériaux hétérogènes. Ce type de représentation à une dimension s'avère en outre totalement compatible avec un modèle de diffusion à l'échelle du grain. Les profils présentés dans la suite seront ainsi utilisés comme données d'entrée dans le modèle développé dans la thèse, pour servir à l'optimisation des différents paramètres régissant le transport des asphaltènes.

Les profils obtenus sont associés à une très forte incertitude au centre qui donne lieu à d'importantes fluctuations comme cela a été illustré en Figure 135 au § IV.2.B. Les interprétations données dans ce chapitre tiennent compte des incertitudes sur les profils expérimentaux, mais elles ne sont pas représentées par souci de lisibilité des figures.

La Figure 138 donne les profils de concentration du C, du V et du Ni pour les 7 échantillons imprégnés d'asphaltènes Safaniya, confrontés aux concentrations globales massiques élémentaires estimées par bilan massique dans les lots de grains correspondant. Ces résultats confirment tout d'abord la cinétique de transport globalement lente attribuée aux entités asphalténiques dans les grains de catalyseurs d'HDT, avec des profils de concentration qui ne cessent d'évoluer jusqu'à 1000 h de contact (correspondant à la fin du test) entre les grains et la solution.

Les profils LIBS de concentration élémentaire obtenus s'avèrent cohérents avec les résultats de l'analyse quantitative élémentaire globale des lots de grains (par ailleurs rappelés sur la figure à droite des profils). Ces profils permettent de confirmer que les éléments métalliques mettent en jeu de très faibles teneurs locales dans les grains de catalyseurs. **Ces teneurs locales varient de l'unité de ppm aux temps courts, jusqu'à la centaine de ppm pour le V au bout de 1000 h de contact, et jusqu'à une quarantaine de ppm pour le Ni.**

L'observation de la Figure 138 amène à faire une distinction entre les profils de concentration du C et les profils de concentration du Ni et du V. **Le C donne lieu à des profils de concentration relativement plats à cœur, alors que le Ni et le V sont à l'origine de profils plutôt creux au centre du grain.**

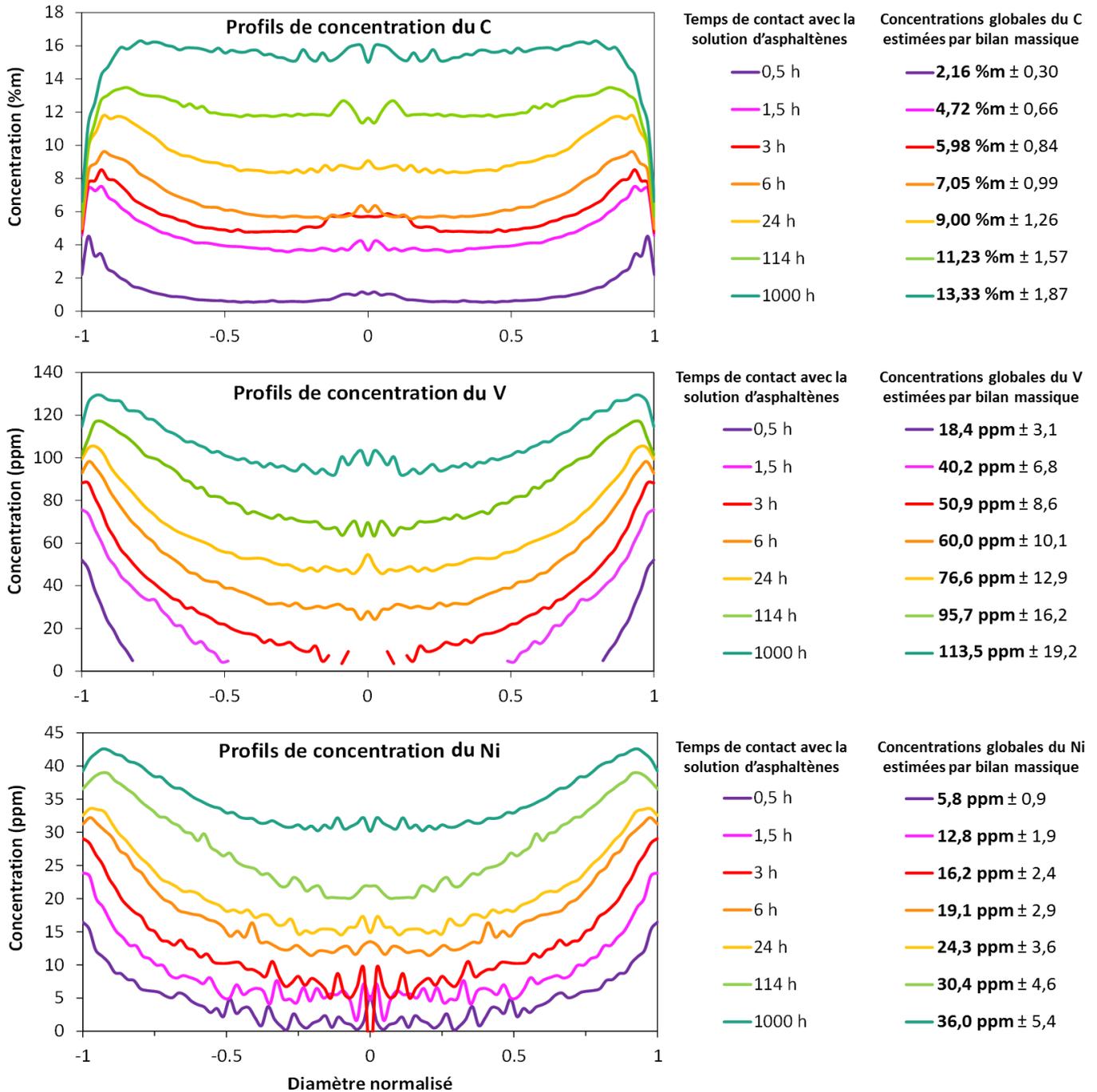


Figure 138 : Profils de concentration du C, du V et du Ni issus de l'analyse LIBS des sections imprégnées

D'après la Figure 139 illustrant les différents types de profils qu'il est possible d'observer dans les catalyseurs usés, le V et le Ni donnent lieu à des profils en U, aux courts temps de diffusion, qui se transforment progressivement jusqu'à devenir des profils en M, aux temps de contact supérieurs à 6 h. Les profils de concentration en U ainsi qu'en M rendent compte de fortes limitations diffusionnelles (diffusion plus lente que l'adsorption partiellement irréversible), indiquant que la majorité des métaux sont contenus dans les structures de haut poids moléculaire libérant le métal proche du bord de l'extrudé. Nous avons vu que la diffusion des asphaltènes était très dépendante de la taille des pores. Or, les grains de catalyseurs analysés ici engagent des pores étroits associés à un rayon moyen de 14 nm. Il s'avère donc cohérent que le processus de transport observé pour les éléments métalliques soit associé à de fortes limitations diffusionnelles.

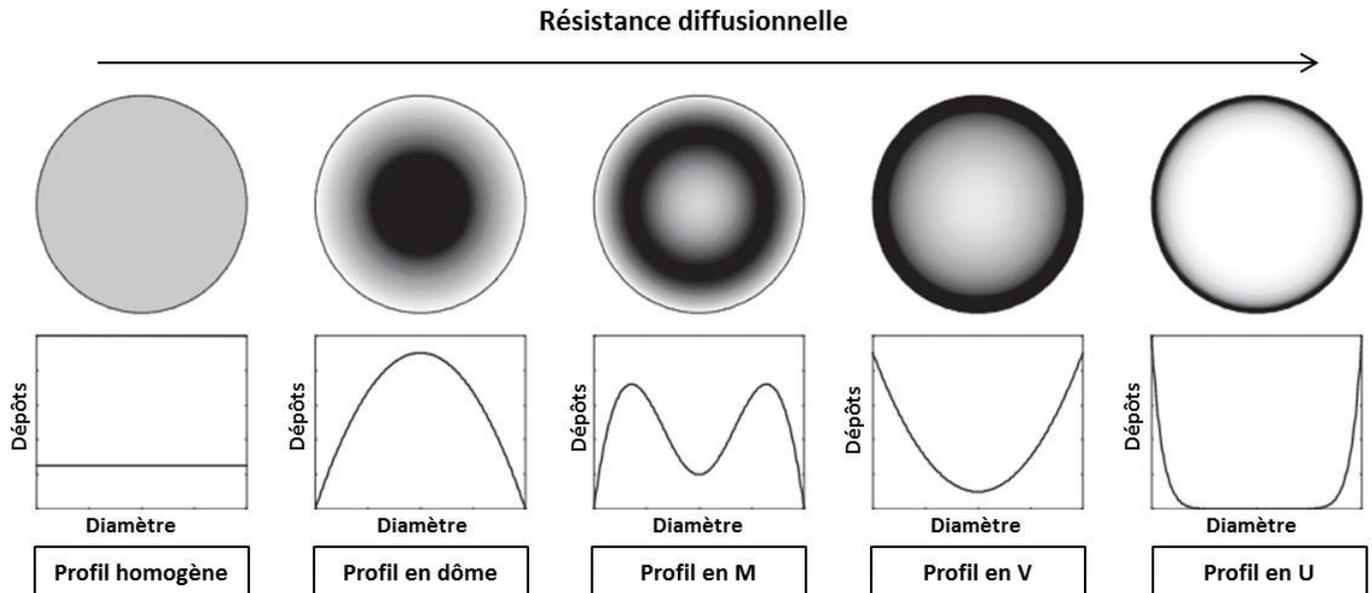


Figure 139 : Profils caractéristiques de dépôts dans les catalyseurs en fonction de la résistance diffusionnelle [270]

La similitude entre les profils du V et les profils du Ni n'est pas surprenante puisque ces deux éléments métalliques se trouvent au cœur du même type de composés contenant les porphyrines, mais dont les tailles et les structures peuvent être variées.

Les profils de concentration du C rendent compte, quant à eux, des transferts de matière globaux du mélange d'asphaltènes, car on trouve le C dans chaque type d'entités asphalténiques (mélange d'hydrocarbures). L'allure des profils obtenus est proche de celle d'un profil en M aux temps inférieurs à 24 h, et aux temps supérieurs elle rappelle celle d'un profil en dôme, avec la particularité de montrer un palier au centre. **De tels profils s'avèrent en accord avec le mécanisme de diffusion bivalent proposé précédemment lors de l'interprétation des images élémentaires.** Ce mécanisme suppose deux classes de molécules, dont les plus petites diffusent rapidement à cœur et entraînent l'augmentation du palier observé au centre des profils du C à mesure que le temps de diffusion augmente. Les plus grosses molécules, associées à des cinétiques de diffusion plus lentes, atteignent moins facilement le cœur des grains et sont responsables de la forte teneur en C accumulée aux bords du grain, surtout importante aux temps courts, et responsables des maxima locaux observés aux bords des profils en M. Aux temps longs, les profils du C tendent à s'homogénéiser, jusqu'à la disparition des maxima locaux après 1000 h (transformation en profil en dôme). L'obtention de profils de plus en plus plats à mesure que le temps d'imprégnation augmente pourrait révéler des mécanismes de diffusion-adsorption simples avec l'atteinte d'un équilibre au-delà de 1000 h de diffusion, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas des éléments métalliques.

Les profils du Ni et du V montrent une augmentation continue de l'intensité aux bords avec des gradients raides même aux longs temps d'imprégnation, ce qui n'est pas en accord avec des modèles simples de diffusion-adsorption qui supposent des profils de concentration plats à l'équilibre.

Bien que les deux éléments métalliques étudiés soient concernés par les mêmes types de profils de concentration, il existe des différences aux temps de diffusion courts qui méritent d'être remarquées. **Les espèces contenant le Ni sont détectées plus tôt, au centre du grain, que les espèces contenant le V.** En effet les profils indiquent la présence de Ni au centre du grain à partir de 30 minutes de diffusion, alors que la présence de V au centre du grain n'est observée qu'après un temps de contact entre 3 et 6 h. Néanmoins, nous attirons l'attention du lecteur sur le fait qu'il est possible que des espèces contenant le V soient présentes au centre des grains à temps de diffusion inférieurs à 6h **mais en concentration inférieure à la LDD** de la LIBS. Sur ce point il n'est pas possible de conclure.

Pour aller plus loin nous avons tracé, en Figure 140 l'évolution du ratio entre la concentration de V et la concentration de Ni, en fonction de la position dans le grain et du temps de contact.

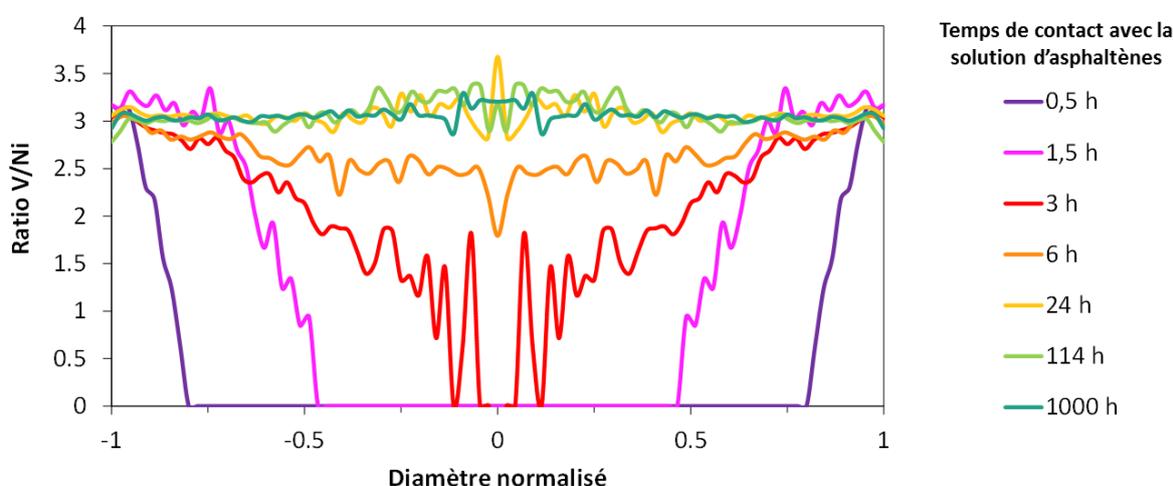


Figure 140 : Ratio de concentration V/Ni dans les grains en fonction du temps de diffusion

Pour rappel, le ratio de la concentration élémentaire en V par rapport à la concentration élémentaire en Ni dans la solution d'asphaltènes est de $708,5/225 \approx 3,15$. Aux temps courts, la Figure 140 montre que le ratio V/Ni dans le grain est égal à celui de la solution ($\approx 3,15$) uniquement proche des bords, et que ce ratio diminue à mesure qu'on se rapproche du centre du grain. **Ce résultat indique qu'aux temps courts, les entités à base de Ni diffusent plus facilement et plus profondément dans le grain que les entités à base de V, et que ces dernières sont associées à de fortes limitations diffusionnelles aux temps courts.** Cette déduction rejoint celle de Callejas et al. [271] qui concluent que le V pénètre moins facilement que le Ni dans des catalyseurs d'HDT NiMo/ γ -Al₂O₃ au contact d'un RSV de type Maya.

Nos tracés montrent aussi que la profondeur de grain, pour laquelle le ratio V/Ni est égal à celui dans la solution, se fait plus large quand le temps de diffusion augmente. En outre, à mesure que le temps augmente, le ratio V/Ni tend à atteindre un palier égal à 3,15 (qui représente le ratio V/Ni dans la solution). Au-delà de 24 h de contact, le ratio V/Ni dans le grain est constant, quelle que soit la position dans le grain, et quel que soit le temps de contact, sans jamais franchir la valeur du palier. **Ce constat signifie qu'au-delà de 24 h de contact, il n'existe plus de régime de diffusion favorisé entre les espèces contenant le Ni et celles contenant le V.**

Nous avons vu lors de la phase d'étude bibliographique que les agrégats d'asphaltènes sont amenés à évoluer au cours des procédés, que ce soit en termes de taille moléculaire ou de caractéristiques chimiques, ce qui peut amener leurs propriétés de transport et d'interaction avec le support de catalyseur à se modifier elles aussi. **Les différences observées entre le comportement des composés de V à temps courts (< 24 h) et à temps longs laissent supposer que la structure de ces entités se modifie à mesure du test de diffusion. Une première hypothèse pour expliquer ces résultats serait que la taille moyenne des composés de V est progressivement réduite sous l'effet de la montée en température par une cinétique de désagrégation lente, ce qui améliore progressivement la cinétique de pénétration des espèces de V dans le grain. Une autre hypothèse est de supposer une cinétique de désagrégation rapide mais pas totale (autrement dit de supposer qu'il reste toujours des agrégats associés à un transport lent).**

Enfin, un phénomène observé sur les profils en Figure 138 mérite qu'on lui porte une attention particulière. Il s'agit de la présence de gradients inversés en bords de sections, observés à la fois sur les profils en M du V et du Ni (à temps longs) et sur les profils du C (même à l'équilibre). **Ces gradients contre-intuitifs sont caractérisés par une teneur élémentaire inférieure à l'interface grain/solution par rapport à l'intérieur du grain.** La teneur élémentaire augmente, depuis l'interface grain/solution, jusqu'à un maximum de concentration local, situé de plusieurs dizaines de microns du bord du grain. Le même type de phénomène peut être observé sur les profils de dépôt de Ni ou de V obtenus usuellement par analyse EPMA (méthode présentée au § I.3.C.c) sur des catalyseurs usés. Ce phénomène a parfois été interprété à tort comme un artefact instrumental lié au traitement des données en EPMA. Le fait de retrouver un phénomène similaire sur les profils LIBS à ce qu'on avait l'habitude de voir sur les profils EPMA nous permet de réfuter l'hypothèse d'une origine instrumentale attribuée à ce phénomène, car les procédures de traitements de données utilisées en LIBS sont foncièrement différentes de celles utilisées en microsonde.

Toutefois il est possible d'apporter une autre explication à un tel phénomène, provenant du protocole de déchargement de l'autoclave. En effet la mise à l'étuve à 150°C qui suit le test d'imprégnation (et permet d'évaporer le toluène) pourrait altérer les échantillons en surface, du fait des hautes températures impliquées. Afin de vérifier ou d'écarter cette hypothèse nous avons analysé individuellement 4 grains de catalyseurs, suite à un test de contact de 6 h, immédiatement en sortie d'autoclave, sans mettre en œuvre aucune étape de séchage ou d'exposition prolongée à l'air ambiant. La procédure d'analyse LIBS employée est alors la même que celle développée pour l'analyse du procédé de maturation : on analyse les grains sans aucune préparation et de façon individuelle, en les fixant à la plateforme échantillon au moyen d'une pâte adhésive (§ III.1.E.c). Les résultats issus de cette expérience sont donnés en Figure 141.

Sur les profils obtenus, nous observons toujours le phénomène de profil en M en bord de grain, avec une teneur élémentaire qui augmente jusqu'à atteindre un maximum local de concentration situé à quelques dizaines de microns du bord du grain. **A la lumière de ces résultats nous écartons l'hypothèse d'une origine du déchargement pour expliquer les maxima de concentration locaux dans le grain.**

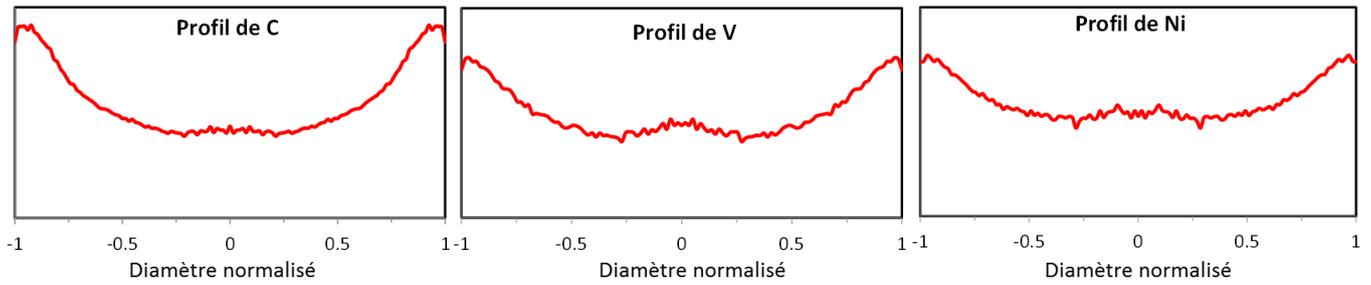


Figure 141 : Allure qualitative des profils issus de l'analyse LIBS de grains imprégnés non-séchés à l'étuve

Si le phénomène possède une origine physique liées aux propriétés de transport des asphaltènes, nous nous intéressons à comparer les trois éléments étudiés. Le Tableau 62 donne la position des maxima locaux par rapport au bord du grain en fonction du temps de contact (sur les profils en Figure 138) pour le C, le V et le Ni. A noter que les profils sont tracés à partir d'une série de points tous les 20 μm . Les valeurs du tableau ne sont donc pas données avec davantage de précision, mais permettent cependant d'observer la tendance du phénomène.

Position relative au bord du grain du maximum de concentration local (en μm du bord du grain)							
	0,5 h	1 h 30	3 h	6 h	24 h	114 h	1000 h
C	20	60	60	60	60	140	180
V	0	0	0	20	40	60	60
Ni	0	0	0	20	40	60	60

Tableau 62 : Position des maxima locaux sur les profils élémentaires en fonction du temps de contact

Pour les trois éléments, le maximum de concentration (lorsqu'il existe) est décalé vers le centre du grain, à mesure que le temps de diffusion augmente. Tous ces échantillons ayant été déchargés et séchés dans les mêmes conditions, ce déplacement du maximum de concentration apporte la preuve supplémentaire que ce phénomène n'est pas un biais dû à la préparation.

Ici encore il est possible de constater la distinction entre le comportement du C et celui des éléments métalliques. Alors que le V et le Ni donnent lieu à des maxima de concentration locaux à 60 microns du bord du grain aux longs temps de diffusion, l'analyse du C montre des maxima de concentration locaux jusqu'à trois fois plus loin du bord du grain.

Ces résultats pourraient être la traduction d'un phénomène d'adsorption réversible et compétitive.

Une adsorption réversible associée à un mécanisme supposé de rétrodiffusion expliquerait que certaines espèces adsorbées au bord regagneraient la solution lorsque la concentration élémentaire dans la solution diminue. Une adsorption compétitive justifierait d'une part que les maxima de concentration pour le C et pour les métaux ne soient pas confondus et expliquerait la migration progressive des maxima locaux de concentration des métaux à mesure de la migration des maxima locaux de concentration du C.

Ces résultats mettent en lumière tout l'intérêt du recours à la modélisation pour progresser dans l'interprétation des phénomènes complexes de diffusion et d'adsorption observés pour les molécules d'asphaltènes dans les grains de catalyseurs mésoporeux.

V.1.C Etude 2 : transport des asphaltènes en fonction de leur origine

Nous avons vu que chaque brut pétrolier possède des caractéristiques uniques en termes de compositions élémentaires et de masses molaires, en fonction de son origine géographique. Alors si la structure chimique des espèces diffusantes est modifiée, les propriétés de transport ainsi que la réactivité des molécules avec la surface des supports de catalyseurs sont supposées être modifiées également.

L'étude réalisée dans cette partie consiste à confronter les transferts de matière des espèces contenant du C, du V et du Ni dans des grains de supports de catalyseurs plongés dans quatre solutions d'asphaltènes issues de RSV différents, respectivement de la famille Safaniya, Athabasca, Boscan et Djeno, présentés au § II.1.A.b et dont les différences en termes de composition élémentaire sont rappelées dans le Tableau 63.

Asphaltènes	Safaniya	Athabasca	Boscan	Djeno
Teneur en C (%m)	83,2	80,2	81,1	87,6
Teneur en V (ppm)	708,5	1090	4970	54,4
Teneur en Ni (ppm)	225	403,5	471,5	490
Ratio V/Ni	3,1	2,7	10,5	0,1

Tableau 63 : Teneurs élémentaires en fonction de l'origine des asphaltènes

Les quatre familles d'asphaltènes possèdent une teneur en C similaire, mais diffèrent catégoriquement par leur teneur en métaux. C'est pourquoi il est d'usage de caractériser un brut par son ratio V/Ni (ratio de sa teneur élémentaire en V par sa teneur élémentaire en Ni), donné en dernière ligne du tableau. En considérant ce ratio, nous pouvons scinder les asphaltènes étudiés en trois classes. La première regroupe les asphaltènes Safaniya et Athabasca, qui contiennent plus de V que de Ni avec un ratio V/Ni très similaire et proche de 3. La deuxième classe est celle des asphaltènes Boscan, caractérisés par une très forte teneur en V par rapport à sa teneur en Ni qui donne lieu à un ratio V/Ni élevé (de l'ordre de 10). Enfin, la classe des asphaltènes Djeno se caractérise par une très faible teneur en V et par la particularité d'être plus riche en Ni qu'en V, contrairement à la majorité des autres familles d'asphaltènes.

D'après l'art antérieur [94] les cinétiques de diffusion des différents asphaltènes sont foncièrement différentes lorsqu'on s'intéresse à la diffusion dans les grains de catalyseurs à température ambiante. En revanche, lorsqu'on considère la diffusion à haute température (de l'ordre de celles impliquées au cours des procédés), les différences entre les vitesses de diffusion des familles asphaltènes s'estompent, pour laisser place à une cinétique homogène indépendamment du ratio V/Ni.

Pour le vérifier, nous avons appliqué le test de diffusion aux quatre familles d'asphaltènes présentées, pour quatre temps de diffusion, respectivement 3 h, 24 h, 48 h et 96 h. L'étude réalisée consiste à analyser 5 sections de grains pour chaque échantillon (chaque échantillon étant caractérisé par une famille d'asphaltènes et un temps de diffusion donné) représentant au total 80 sections analysées soit 320 images élémentaires, pour produire les résultats. La Figure 142 présente les résultats d'imagerie LIBS du C, du V et du Ni obtenus sur les sections de grains imprégnés en fonction de l'origine des asphaltènes.

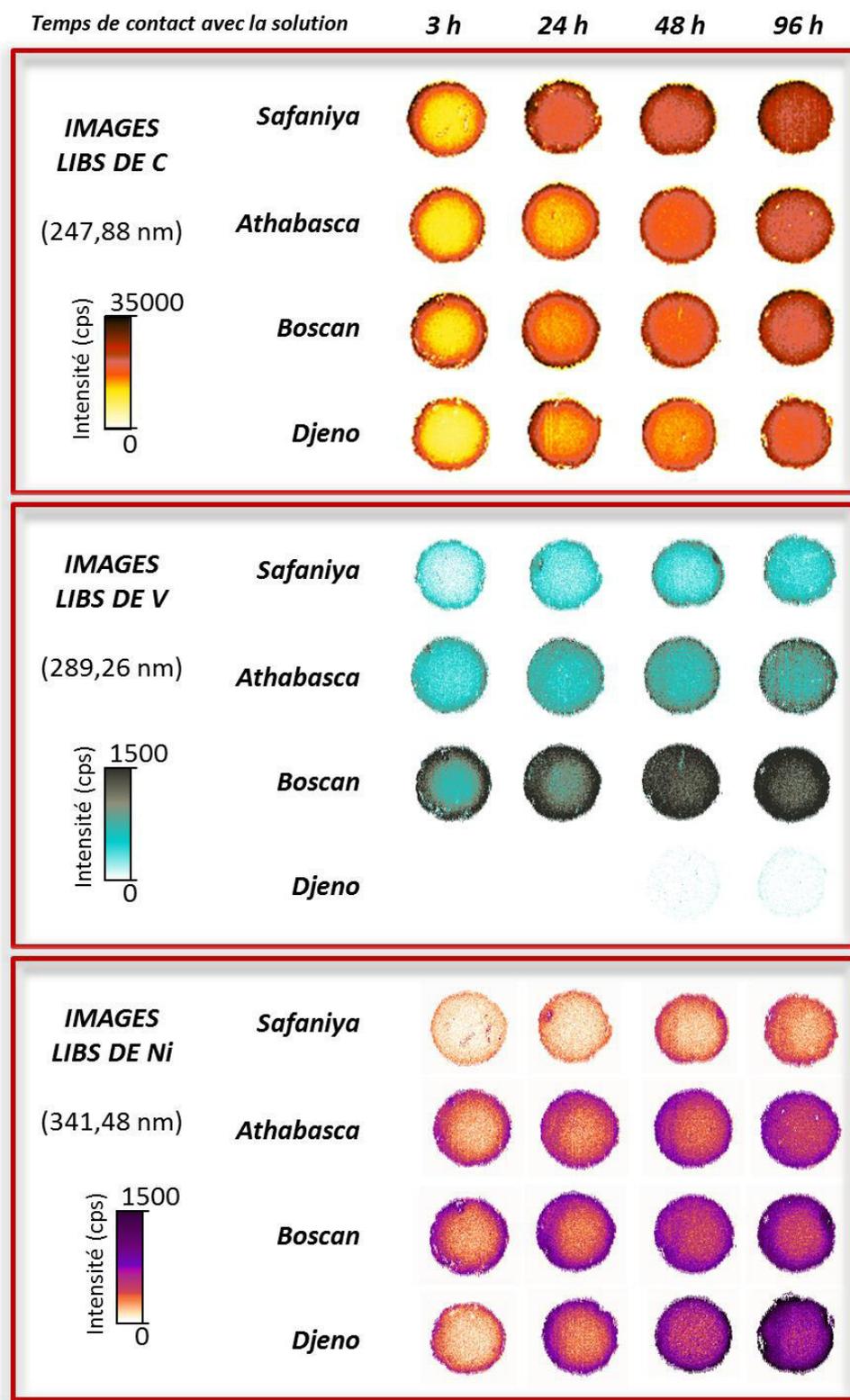


Figure 142 : Images élémentaires du C, du V et du Ni en fonction de l'origine des asphaltènes

Afin de faciliter la confrontation entre les résultats, la Figure 142 ne donne l'image LIBS du C, du V et du Ni que d'une seule section de grain représentative du lot d'échantillon. Les échelles d'intensités des différentes images représentées ont été rigoureusement accordées, de façon à pouvoir comparer qualitativement les résultats. Les raies de référence utilisées pour construire les images LIBS de C, de V et de Ni sont les mêmes que pour l'étude précédente, respectivement 247,86 nm, 289,26 nm et 341,48 nm.

Les résultats de l'imagerie LIBS des sections imprégnées mettent immédiatement en évidence les différences entre les familles d'asphaltènes sur les dépôts résultants dans le grain. **Il est intéressant de constater à quel point les dépôts dans les grains de catalyseurs sont dépendants de l'origine des asphaltènes, toutes autres conditions identiques.** Les asphaltènes Djeno, par exemple, donnent lieu à un dépôt de V à peine détectable mais sont à l'origine d'importants dépôts de Ni, alors que les asphaltènes Boscan mettent en jeu de considérables dépôts de V.

La quantité de dépôts engagés dans les grains, mis au contact d'une famille d'asphaltènes donnés, est corrélée de façon évidente à la composition élémentaire de l'asphaltène considéré, mais pas seulement. En effet, en observant les images LIBS de C, on peut constater des différences significatives sur les dépôts de C dans les grains, en fonction de l'origine de l'asphaltène, quand bien même les teneurs en C entre les quatre familles sont similaires. De tels résultats montrent bien que les dépôts d'impuretés dans les grains de catalyseurs ne vont pas uniquement dépendre de la composition élémentaire de la charge, mais également de paramètres plus complexes tels que l'affinité des molécules avec la surface des grains, la taille des molécules, et que ces différentes propriétés sont propres à chaque famille d'asphaltène, fonction de son origine.

La Figure 143 donne les profils de concentration du C résultants des images LIBS pour les quatre familles d'asphaltènes. De même que lors de l'étude précédente, chaque profil atteste d'un comportement moyen, considérant tous les pixels des images obtenues sur cinq sections de grain.

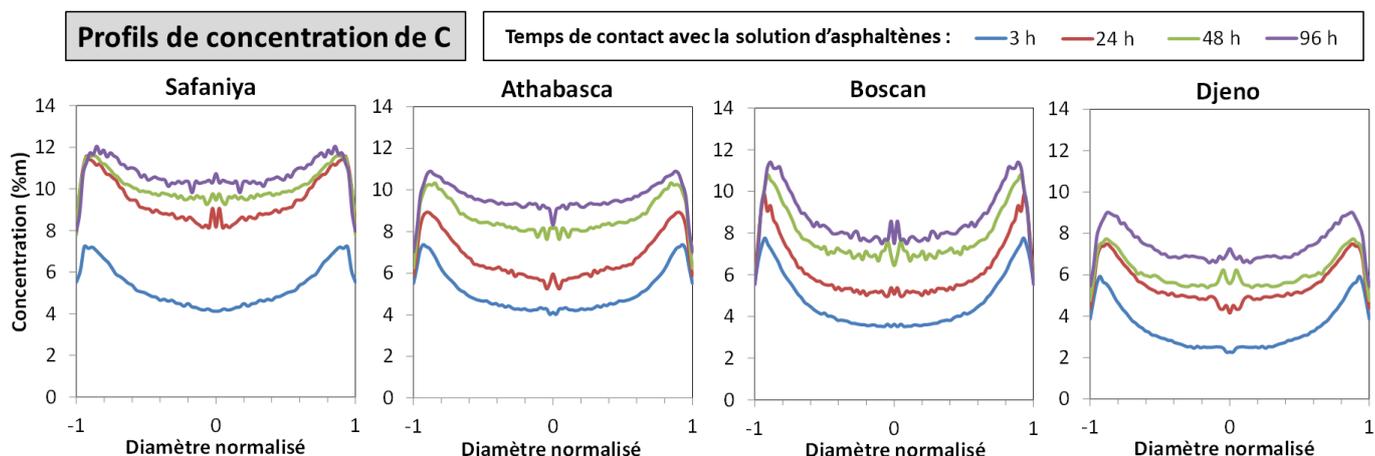


Figure 143 : Profils de concentration du C en fonction de l'origine des asphaltènes

La confrontation des profils du C est très révélatrice des disparités entre les cinétiques et les mécanismes de diffusion des différents asphaltènes. Dans la suite des interprétations nous distinguerons les notions de cinétique et de mécanisme des transferts de matière.

Du point de vue de la cinétique, les hydrocarbures d'asphaltènes Athabasca et Boscan sont globalement similaires, comme en atteste l'équivalence de la hauteur des profils du C. **Les hydrocarbures Djeno sont associés à un transport plus lent dans les grains** : un profil de concentration Djeno au bout de 96 h de diffusion est équivalent à un profil de concentration Athabasca au bout de 24 h de diffusion. **Les hydrocarbures Safaniya semblent montrer en revanche la cinétique de transport la plus rapide**, affichant au bout de 96 h de diffusion des profils de concentration du C de 1 à 4 %m supérieurs aux profils du C des autres familles d'asphaltènes. Ces résultats sont par ailleurs en cohérence avec ceux de l'étude d'A. Cataldi [94] qui, à partir de test de diffusion mené sur le même système (grain de supports catalyseurs mésoporeux en alumine) concluait à un coefficient de diffusion des asphaltènes Safaniya supérieur à ceux des asphaltènes Boscan et Djeno.

Il est intéressant de constater par ailleurs qu'au bout de 3 h de diffusion les hauteurs des profils du C des Safaniya, Athabasca et Boscan sont confondues et qu'au-delà de 3 h les hydrocarbures d'asphaltènes Safaniya pénètrent et se déposent beaucoup plus rapidement dans le grain que les autres asphaltènes. **Cette remarque dénote d'une vitesse de transport qui ne reste pas constante au cours du temps de diffusion.** Ceci pourrait s'expliquer par l'hypothèse de modifications de structures moléculaires et de propriétés des asphaltènes au cours du temps (liées à la désagrégation) ou bien par la modification de l'interaction entre les molécules d'asphaltènes et la surface du grain au cours du temps (liée aux dépôts).

En termes de mécanismes de transport, quelle que soit la famille d'asphaltènes, on obtient le même type de profil du C, caractérisé par une allure en M, avec des maxima locaux de concentration proches des bords du grain et un plateau au centre du grain, et cela sur l'intégralité de la gamme dynamique considérée (entre 3 h et 96 h de diffusion). En dépit de ces similitudes, on peut observer des distinctions significatives, notamment en bord de profils, entre les différents asphaltènes. On peut considérer par exemple l'écart de concentration entre les maxima locaux et le plateau comme critère de comparaison. Bien que les différences entre les asphaltènes soient identifiables à vue d'œil sur les profils du C, le Tableau 64 donne les valeurs expérimentales de l'écart entre le maximum de concentration et la moyenne du plateau sur les profils du C.

Nous constatons que les asphaltènes Boscan sont caractérisés par un écart plus important entre le maximum de concentration de C en bord de grain et le plateau de concentration de C au centre du grain. **Cela traduit une importante proportion de molécules accumulées en bord de grains relativement aux molécules qui atteignent le cœur du grain.** Ce résultat laisse penser que les molécules hydrocarbonées d'asphaltènes Boscan sont associées à des limitations diffusionnelles plus importantes que celles issues des autres familles d'asphaltènes. D'autres part les profils du C des asphaltènes Athabasca et Safaniya sont presque superposables, de sorte qu'on puisse leur attribuer des mécanismes de transport similaires. Ces profils du C sont moins creux que ceux des asphaltènes Boscan ou Djeno. **Ces résultats semblent indiquer que les molécules hydrocarbonées de type Athabasca ou Safaniya entraînent moins de limitations diffusionnelles dans les grains de catalyseurs d'HDT que les asphaltènes Boscan ou Djeno.**

Position du maximum de concentration de C (en μm du bord du grain)				
Temps de diffusion	3 h	24 h	48 h	96 h
Safaniya	40	60	100	120
Athabasca	60	80	100	100
Boscan	60	60	80	100
Djeno	60	100	100	100
Ecart entre le maximum et le plateau de concentration de C (en %m de C)				
Temps de diffusion	3 h	24 h	48 h	96 h
Safaniya	2,8	2,5	1,8	1,5
Athabasca	2,9	2,7	1,9	1,6
Boscan	4,2	4,7	3,6	3,4
Djeno	3,2	2,5	2,1	1,9

Tableau 64 : Position du maximum de concentration de C et écart entre le maximum et le plateau

Les profils de concentration du V et du Ni sont donnés en Figure 144. Les échelles de concentrations sur les différents profils d'un même élément sont identiques dans les représentations (à l'exception du profil du V des asphaltènes Boscan pour lesquels l'ordre de grandeur des concentrations impliquées est différent).

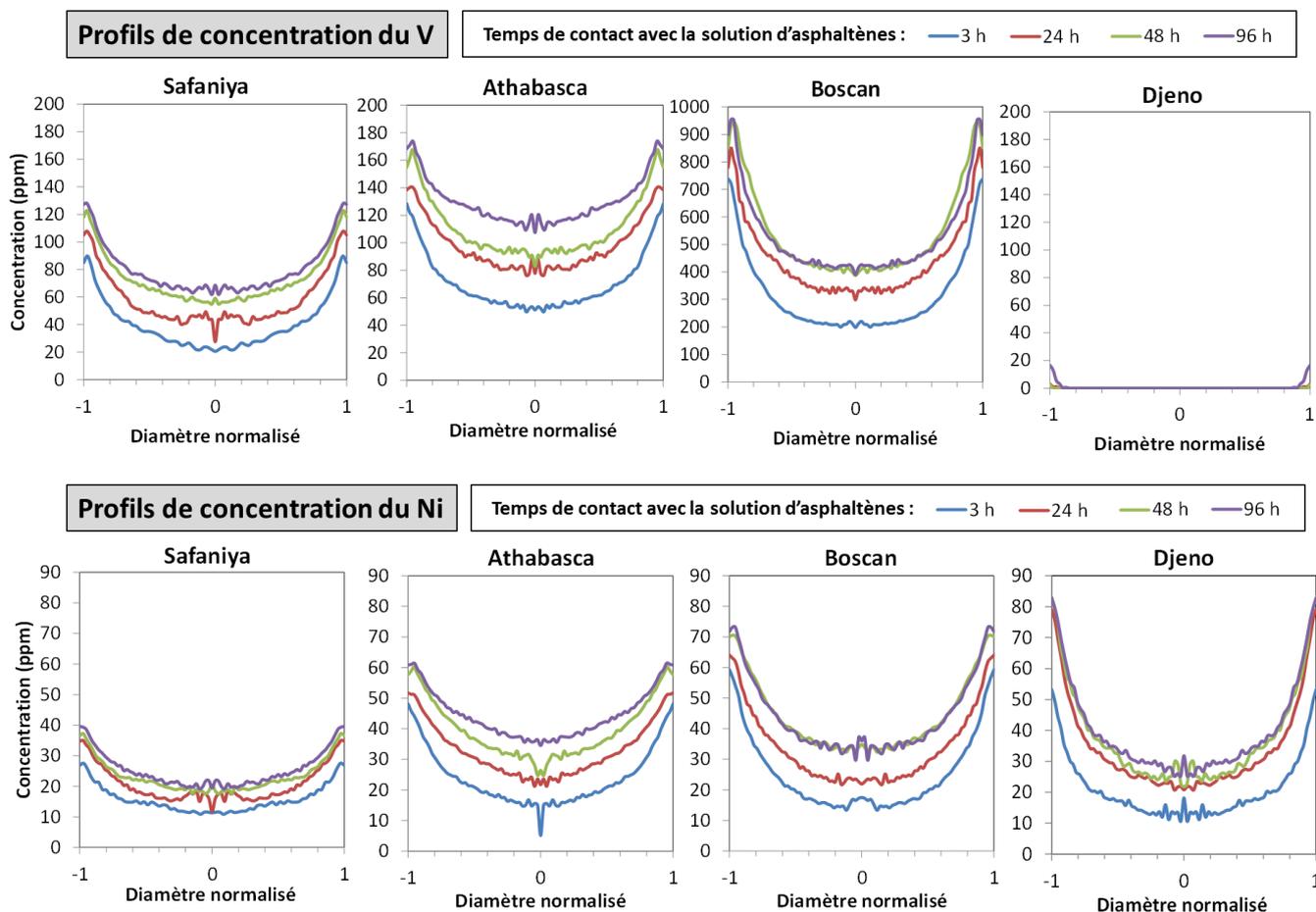


Figure 144 : Profils de concentration du Ni et du V en fonction de l'origine des asphaltènes

Il convient de préciser que, dans le cas du V et du Ni, la confrontation quantitative entre les profils de concentration des différents asphaltènes n'est pas pertinente, du fait des teneurs élémentaires en V et en Ni différentes dans chaque asphaltène initial. Il est néanmoins possible de constater que pour tous les asphaltènes, à temps court de diffusion (i.e. 3 h) les concentrations massiques des éléments métalliques dans le grain donnent lieu à des profils en U, attestant de fortes limitations diffusionnelles, comme observé lors de l'étude précédente. Aux temps plus longs les profils se transforment progressivement en profils en M (sauf dans le cas des asphaltènes Djeno), plus ou moins creux en fonction de l'asphaltène considéré.

De même que dans le cas des profils du C, les profils du V des asphaltènes Boscan sont les plus creusés (ils donnent lieu au plus grand écart de concentration entre les maxima locaux et la concentration au centre du grain) indiquant que les espèces contenant le V dans les asphaltènes Boscan sont associées à davantage de limitations diffusionnelles que les autres familles.

Les positions des maxima locaux relatives aux bords du grain sont données dans le Tableau 65 en fonction du temps de diffusion pour les quatre asphaltènes.

Position du maximum de concentration de V (en μm du bord du grain)				
Temps de diffusion	3 h	24 h	48 h	96 h
Safaniya	20	20	20	40
Athabasca	0	40	40	40
Boscan	0	20	20	40
Djeno	/	/	0	0
Position du maximum de concentration de Ni (en μm du bord du grain)				
Temps de diffusion	3 h	24 h	48 h	96 h
Safaniya	20	20	20	40
Athabasca	0	0	40	40
Boscan	0	0	20	40
Djeno	0	0	0	0

Tableau 65 : Position des maxima de concentration du V et du Ni

Les profils du Ni des asphaltènes Djeno ne donnent pas lieu à des maxima de concentration locaux en bord de grain, même au temps de diffusion maximal, contrairement aux trois autres asphaltènes considérés. Ce constat pourrait confirmer le mécanisme de diffusion compétitif attribué à l'existence de ces maxima locaux, car les asphaltènes Djeno ne contiennent que très peu de V (54,4 ppm). **Ainsi on pourrait imaginer que l'existence des maxima locaux en bord de grain pourrait s'expliquer par une compétition à l'adsorption, par exemple entre les espèces contenant du V et celles contenant du Ni.** Dans le cas des asphaltènes Djeno, dont les composés métalliques sont (très majoritairement) des composés de Ni, ceux-ci sont libres d'occuper l'intégralité des sites disponibles du bord au centre du grain, sans rentrer en compétition avec les espèces contenant du V.

Afin de permettre une comparaison quantitative, entre les profils obtenus à partir de solutions d'asphaltènes de concentrations différentes, nous avons choisi de normaliser les profils de concentration du V et du Ni de la Figure 144. Pour cela nous traçons l'évolution du ratio $X_{LOCAL} / X_{SOLUTION}$ en fonction du diamètre du grain, où X_{LOCAL} est la concentration massique de l'élément X dans le grain (pour un diamètre donné) et $X_{SOLUTION}$ est la concentration de l'élément X dans l'asphaltène (donc constante pour un asphaltène donné). Cette représentation est donnée en Figure 145. Elle ne change pas l'allure des profils, mais elle nous permet une comparaison quantitative entre les différents asphaltènes.

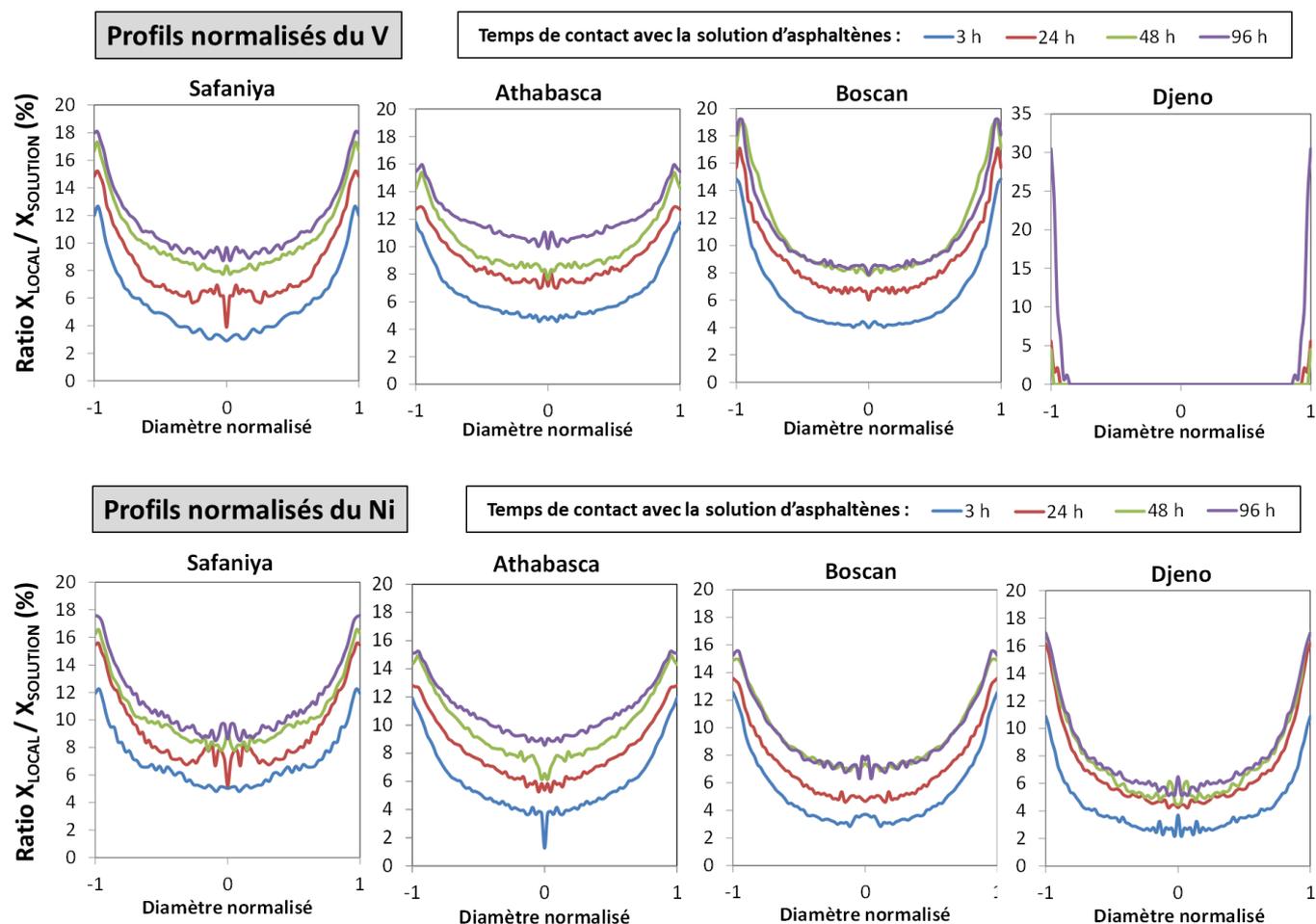


Figure 145 : Evolution de $X_{LOCAL} / X_{SOLUTION}$ pour le Ni et le V en fonction du diamètre selon l'origine de l'asphaltène

Les résultats permettent d'observer les différences liées au transport dans les grains en fonction de l'origine des asphaltènes, en indiquant la proportion d'espèces chimiques ayant pénétrées le grain par rapport à celles contenues dans les asphaltènes en solution.

A la lumière de cette représentation on constate que les limitations diffusionnelles internes associées à la diffusion du Ni et du V d'Athabasca sont moins importantes que celles concernant les familles Safaniya et Boscan (indiqué par des profils normalisés de V plus plats dans le cas Athabasca que dans le cas des autres asphaltènes). Nous observons par ailleurs une forte similitude entre les profils normalisés du V de Safaniya et de Boscan, bien que l'accumulation en bord de grain soit plus importante dans le cas du V de Boscan (indiqué par la hauteur des maxima locaux).

Pour ce qui est des composés à base de Ni, les profils normalisés peuvent sembler assez similaires entre les trois asphaltènes Athabasca, Boscan et Djeno à temps de diffusion courts (≤ 24 h) mais les écarts s'accroissent aux temps de diffusion plus longs. En effet une faible proportion du Ni de Djeno pénètre le grain entre 24 h et 96 h de diffusion. Cette proportion est doublée pour les asphaltènes Boscan au-delà de 24 h de diffusion, mais après 48 h de diffusion on n'observe plus aucune espèce pénétrant le grain. En revanche pour la famille Athabasca, la proportion d'espèces contenant du Ni pénétrant le grain évolue de manière quasiment constante avec le temps de diffusion. Enfin le Ni de Safaniya pénètre le grain en proportion plus importante que pour les autres asphaltènes. Ce type de normalisation des profils nous permet, en outre, de confronter le transport dans le grain entre les différents éléments d'une même famille d'asphaltènes. Ainsi les profils normalisés de V et de Ni sont confrontés en Figure 146 pour les asphaltènes Safaniya, Athabasca et Boscan. Afin de faciliter la comparaison nous n'avons considéré que deux temps de diffusion pour la représentation : 3 h et 96 h.

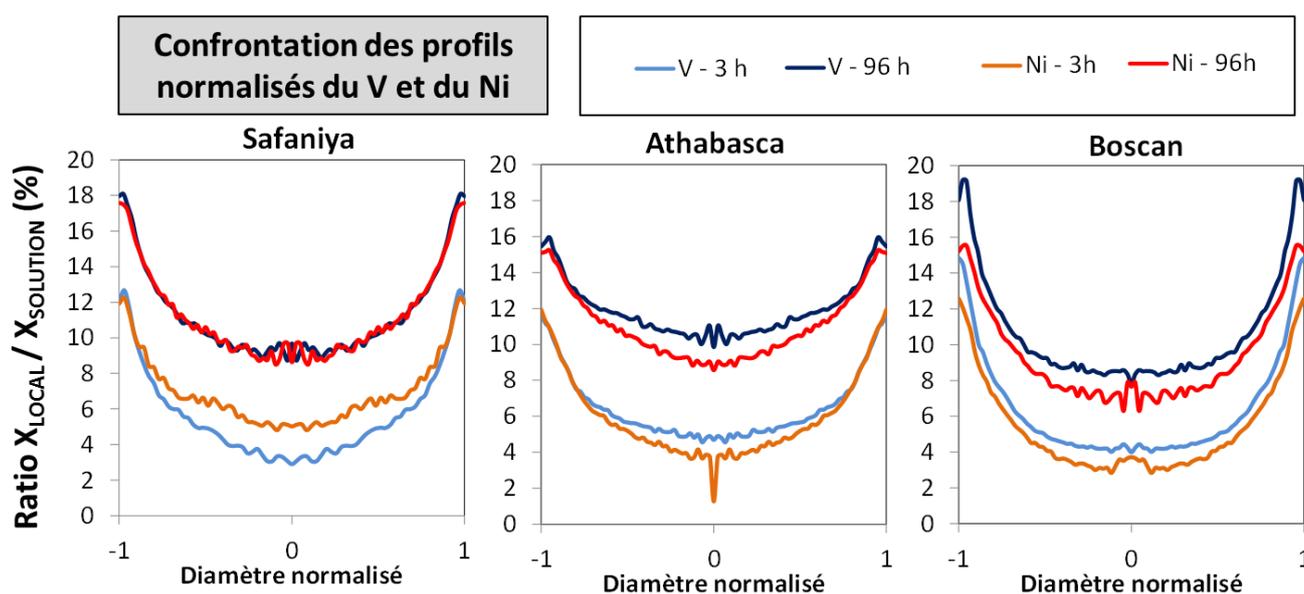


Figure 146 : Confrontation des profils normalisés du V et du Ni pour 3 h et 96 h de diffusion

Les résultats permettent d'observer qualitativement la différence de comportement entre les espèces à base de V et de Ni à temps court et à temps long en fonction de l'origine des asphaltènes. Si on considère les asphaltènes Safaniya, on remarque une proportion plus importante de Ni que de V qui pénètre le grain à temps court. En revanche lorsqu'on compare les comportements au bout de 96 h de contact, on constate que pour les asphaltènes Safaniya il y a la même proportion de V que de Ni qui pénètre le grain. Ce résultat s'avère cohérent avec ce qui a été observé précédemment en Figure 140. A cette étape nous avons conclu que le Ni diffusait plus facilement et plus profondément que le V aux temps courts, mais qu'au-delà de 24 h de contact il n'existait plus de régime de diffusion favorisé entre les espèces contenant le Ni et celles contenant le V. Dans le cas des asphaltènes Athabasca et Boscan nous observons l'inverse exact : les composés à base de V semblent diffuser plus rapidement dans le grain que les composés de Ni, mais cela est toujours le cas au bout de 96 h de contact. Pour ces familles d'asphaltènes la proportion de V dans le grain est plus importante que la proportion de Ni, à temps long comme à temps court.

V.1.D Conclusions du chapitre

La combinaison d'une bonne résolution spatiale, de l'excellente sensibilité et de la rapidité de la LIBS a permis d'aborder l'analyse du carbone élémentaire et des traces d'éléments métalliques à l'échelle du grain sur de très nombreux systèmes. Les données expérimentales obtenues selon la méthodologie développée dans la thèse possèdent l'avantage de traduire des comportements moyens, englobant à la fois la diffusion et l'adsorption des molécules d'asphaltènes dans des grains d'un lot de supports de catalyseurs peu homogène.

Cette représentation inédite des données de transport dans les grains a permis d'aborder quelques aspects fondamentaux liés à la diffusion et à l'adsorption des asphaltènes en milieu confiné, et notamment en fonction de leur origine. Les profils de concentration obtenus pour différentes espèces à différents instants du processus de transport dans les grains, nous permettent de comparer les espèces en termes de temps caractéristique de transport. Ce temps caractéristique de transport dans le grain est la somme d'un temps caractéristique de diffusion et d'un temps caractéristique d'adsorption. Un temps caractéristique court engendre un profil plus plat qu'un temps caractéristique long. **On note τ_X^i le temps caractéristique de transport en milieu mésoporeux à haute température des espèces contenant l'élément X dans les asphaltènes de la famille i .** Les temps caractéristiques τ_X^i des espèces considérées dans notre étude sont comparés ci-dessous en fonction des interprétations tirées des profils.

D'un point de vue global,

$$\tau_C^{Safaniya} < \tau_C^{Athabasca} < \tau_C^{Boscan} < \tau_C^{Djeno}$$

$$\tau_V^{Athabasca} < \tau_V^{Safaniya} \cong \tau_V^{Boscan}$$

$$\tau_{Ni}^{Safaniya} < \tau_{Ni}^{Athabasca} < \tau_{Ni}^{Boscan} < \tau_{Ni}^{Djeno}$$

A temps court de diffusion,

$$\tau_{Ni}^{Safaniya} < \tau_V^{Safaniya}$$

$$\tau_V^{Athabasca} < \tau_{Ni}^{Athabasca}$$

$$\tau_V^{Boscan} < \tau_{Ni}^{Boscan}$$

A temps long de diffusion,

$$\tau_{Ni}^{Safaniya} \cong \tau_V^{Safaniya}$$

$$\tau_V^{Athabasca} < \tau_{Ni}^{Athabasca}$$

$$\tau_V^{Boscan} < \tau_{Ni}^{Boscan}$$

L'ensemble de l'étude converge vers une cinétique de transport lente des asphaltènes dans les catalyseurs, qui ne peuvent pas être modélisés par des lois simples. L'observation des profils nous permet de comparer les temps caractéristiques globaux mais pas de découpler les phénomènes de diffusion et d'adsorption.

Outre leur apparente complexité nous avons vu que les processus de transport étaient dépendants de l'origine des asphaltènes, mêmes à haute température de l'ordre de celles impliquées dans les procédés. L'observation des profils de concentrations massiques élémentaires dans les grains de catalyseurs est en accord avec l'hypothèse d'une polydispersité et d'un phénomène de ségrégation en taille des asphaltènes lors du transport en milieu poreux. L'allure des profils obtenus pourrait justifier également d'une adsorption réversible et compétitive des différentes molécules d'asphaltènes.

En dépit de la richesse d'information apportée par les profils LIBS élémentaires, certaines questions restent en suspens, tels que la nature des lois physiques auxquelles obéissent la diffusion des asphaltènes en milieu confiné, la valeur de leurs coefficients de diffusion effectifs, mais aussi la cinétique de l'adsorption ainsi que la description de la polydispersité des asphaltènes en termes de structures chimiques, masses molaires et en tailles.

Nous sommes désormais en mesure de nous intéresser à ces questions, grâce à la modélisation combinée à nos données expérimentales. **Le recours à la modélisation pourra permettre de découpler les phénomènes de diffusion et d'adsorption. Les résultats exposés dans ce chapitre constituent des données expérimentales précises et quantitatives appropriées pour alimenter un modèle de diffusion-adsorption et permettre d'identifier de nouveaux descripteurs du transport intragranulaires des asphaltènes dans le but de progresser dans l'interprétation des phénomènes complexes mis en jeu.**

CHAPITRE V.2 - Catalyseurs de reformage

V.2.A Rappel des objectifs du chapitre

Au chapitre précédent, la LIBS a permis d'aborder la problématique des dépôts de C et de métaux dans les grains de catalyseurs d'HDT. Les images élémentaires et les profils de concentration ont permis d'apporter des réponses inédites à cette problématique. Dans ce chapitre, les potentialités de la technique LIBS et de la méthodologie développée dans la thèse sont de nouveau explorées, vis-à-vis d'une autre problématique fondamentale de la catalyse : le procédé de reformage de naphthas et la formation du coke dans les catalyseurs.

La formation du coke (assemblage de macromolécules poly-aromatiques) au sein des catalyseurs résulte de la forte proportion d'hydrocarbures aromatiques contenus dans les charges. Ces dépôts sont favorisés dans certaines conditions de procédé telles que les hautes températures et les basses pressions.

L'exploration du contexte du reformage de naphthas, lors de l'étude bibliographique, a révélé deux conséquences indésirables des dépôts de coke dans les catalyseurs hétérogènes. La première conséquence est l'empoisonnement des sites catalytiques actifs métalliques (composés de métaux nobles tels que Pt, Pd ou Rh) auxquels l'accès (de la charge) est limité à cause des dépôts de coke. La deuxième conséquence est l'altération de la fonction acide du catalyseur (assurée par le Cl dans le cas d'un support en alumine). L'issue de telles conséquences est la dégradation inévitable des performances catalytiques, et ainsi du rendement du procédé, dus à la désactivation partielle ou totale du catalyseur. La désactivation catalytique est inévitable mais peut être considérablement ralentie dans le cas où les propriétés physico-chimiques du catalyseur sont optimisées. **L'un des enjeux des procédés de reformage de naphthas est donc de développer des catalyseurs qui possèdent des propriétés physico-chimiques optimales, qui permettent de résister à l'impact des dépôts de coke et de lutter contre la désactivation.** Pour cela, l'étude de la répartition spatiale des dépôts de coke à l'intérieur des supports catalytiques se révèle être un véritable outil de diagnostic de la qualité des catalyseurs mis au point. La quantité de coke dans les grains de catalyseurs varie généralement entre 1 et 14 % massique dans les catalyseurs « cokés » (catalyseurs empoisonnés) et cette teneur est ramenée à 0,2 % massique, au maximum, à l'issue du procédé de régénération (procédé qui consiste à éliminer par combustion les dépôts de coke dans les catalyseurs). L'analyse du coke au sein des catalyseurs de reformage nécessite donc une technique sensible, adaptée à l'analyse du carbone élémentaire et à l'analyse de surface « large » de l'ordre du mm^2 ou du cm^2 .

Le travail exploratoire mené au chapitre I.3 a montré que l'analyse du carbone élémentaire, à l'échelle du grain, était un réel défi analytique. Parmi les techniques d'analyses usuelles, l'EPMA et le TOF-SIMS sont les seules capables d'aborder spatialement l'analyse du C élémentaire sur sections de catalyseurs millimétriques, avec une sensibilité ou une précision qui ne permettent pas de répondre entièrement aux problématiques du domaine de la catalyse hétérogène.

L'analyse de la répartition spatiale du Cl élémentaire dans les catalyseurs peut être faite par microsonde électronique EPMA. L'inconvénient est le manque de fiabilité des profils obtenus, du fait d'un phénomène de migration du Cl sous le faisceau d'électrons, ou encore de désorption de celui-ci lors des traitements thermiques (calcination) réalisés en amont de l'analyse.

Dans ce chapitre, on souhaite montrer que la LIBS est adaptée à l'imagerie et à la mesure de profil quantitatif du carbone et du chlore élémentaire à l'échelle du grain de catalyseur. On souhaite obtenir de nouvelles données expérimentales pour analyser le coke et le promoteur d'acidité tel que le Cl dans les catalyseurs de reformage, grâce à la méthodologie développée dans la thèse, puis les interpréter comme indicateur de qualité des catalyseurs.

L'étude est réalisée sur deux types de catalyseurs. D'une part, on s'intéresse à des extrudés issus d'un procédé de reformage en lit fixe, et d'autre part on s'intéresse à des billes issues d'un procédé de reformage catalytique en continu (CCR).

V.2.B Analyse de la répartition du coke

La répartition du coke a fait l'objet de deux phases d'étude :

- Dans la première phase on analyse la répartition du coke en fonction du taux de cokage (qui dépend des conditions de procédés) dans plusieurs lots du même grain de catalyseur ne différant que par la teneur en coke (les propriétés physico-chimiques du support catalytique sont fixées) ;
- Dans la seconde phase, on compare les profils du C obtenus pour différents supports catalytiques dont les propriétés physico-chimiques varient.

Les deux familles de catalyseurs sont considérées dans cette étude. Les extrudés de reformage en lit fixe et les billes de reformage CCR portent respectivement un index de type Ei et Bi. La répartition du coke sur les sections des différents grains de catalyseurs est suivie par l'analyse du carbone élémentaire, par extraction du signal de la raie du C à 247,86 nm.

V.2.B.a Phase 1 : répartition du C en fonction du taux de cokage

Dans cette première phase d'étude on considère 4 lots d'extrudés et 6 lots de billes. Le Tableau 66 rappelle les teneurs en C globales mesurées dans chaque lot de grains considéré. Les grains E1 et B1 correspondent aux lots de grains frais, pour respectivement les extrudés et les billes, et ne contiennent aucun coke mais une teneur en carbone résiduelle.

Index	E1	E2	E3	E4	B1	B2	B3	B4	B5	B6
%m C	0,08	2,5	6,3	11,3	0,02	1,5	6,6	7,3	10,9	12,1

Tableau 66 : Teneur globale en C dans les lots de grains considérés pour la 1^{ère} phase d'analyse du coke

Dans les extrudés considérés, la teneur en C varie de 0,08 % (dans le grain frais) à 11,3 % massique pour les catalyseurs les plus cokés. Dans les billes, la teneur en C varie entre 0,02 % (dans le grain frais) et 12,1 % massique.

Les 4 lots d'extrudés sont préparés sur un seul et même plot, selon la méthode d'enrobage au métal de Wood, en considérant 5 sections issues de chaque lot, donnant un plot final composé de 20 sections d'extrudés. Il en va de même pour les 6 lots de billes, donnant un plot final composé de 30 sections de billes. Cette précaution permet d'analyser simultanément tous les lots d'un même type de grain au cours de la même acquisition, ce qui nous assure d'obtenir une analyse comparable d'un lot de grains à l'autre.

Les acquisitions sont réalisées dans les conditions définies dans le Tableau 39 du chapitre III.2. La région analysée sur le plot d'extrudés correspond à une séquence de 820×660 pixels correspondant à 541 200 spectres d'émission pour une durée d'acquisition totale d'environ 1 h 30. La région analysée sur le plot de billes correspond à une séquence de 810×530 pixels correspondant à 429 300 spectres pour une durée d'acquisition totale d'environ 1 h 10. Pour les deux séquences d'analyse, les spectres moyens obtenus dans la gamme 237 à 269 nm ont été extraits sur chaque région correspondant aux différents lots. On donne l'évolution de l'intensité de la raie du C sur les spectres moyens en fonction de la teneur en C globale dans les lots, respectivement en Figure 147 pour le plot d'extrudés (lots de grains E1 à E4) et en Figure 148 pour le plot de billes (lots de grains B1 à B6).

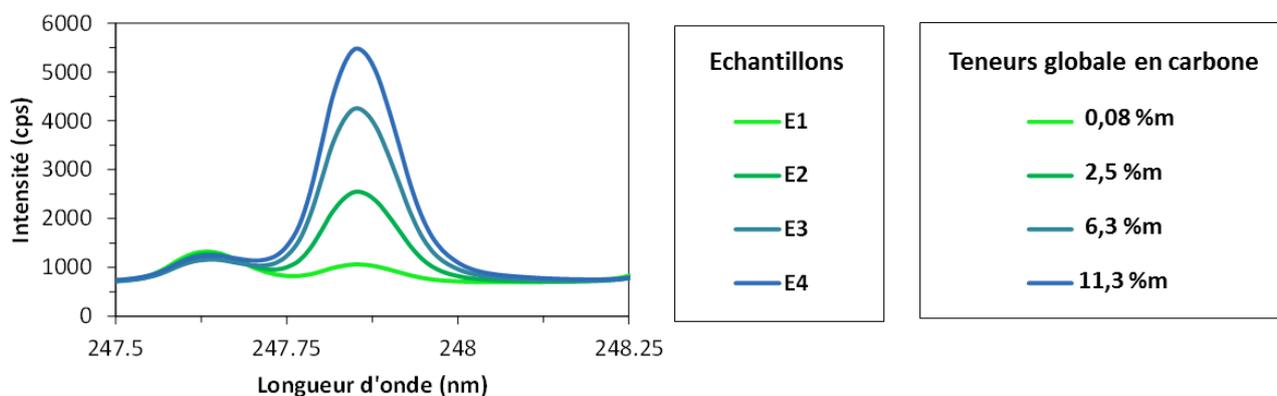


Figure 147 : Raie du C à 247,86 nm détectée sur le spectre moyen pour les lots E1 à E4

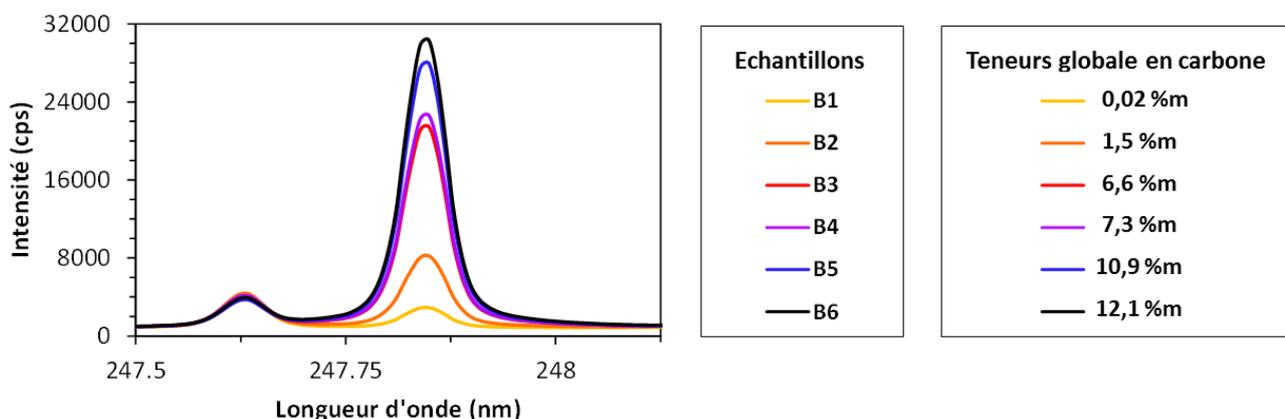


Figure 148 : Raie du C à 247,86 nm détectée sur le spectre moyen pour les lots B1 à B6

La Figure 147 et la Figure 148 illustrent toute l'ampleur de la gamme dynamique considérée. Dans les conditions de l'acquisition le C est détecté sur trois ordres de grandeur, jusque sur les sections de grains frais (lots E1 et B1) qui contiennent respectivement 200 et 800 ppm de C.

On constate que les spectres obtenus dans le cas des extrudés et dans le cas des billes ne sont pas comparables, bien que les échantillons contiennent à peu de choses près les mêmes gammes de concentration de C. Les intensités respectives ne possèdent pas les mêmes ordres de grandeur et on constate également que les phénomènes d'élargissement de raies mis en jeu ne sont pas les mêmes. En effet les deux types de matrices, extrudés et billes, ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques (composition et texture poreuse) et par conséquent pas non plus les mêmes propriétés mécaniques ou optiques. L'ablation mise en jeu sur nos deux types de catalyseur n'a donc aucune raison d'être similaire. Ces observations démontrent bien la nécessité d'établir deux étalonnages différents pour chaque type de catalyseur, comme on l'évoquait lorsqu'on abordait la question de l'analyse quantitative.

Les images LIBS du C et de l'Al sur les 50 sections de grains ont été obtenues (5 sections pour chaque lot étudié) avec une résolution de 20 μm en suivant la méthodologie développée au chapitre IV.1. On observe la même tendance sur chaque section d'un même lot. C'est pourquoi on a choisi de représenter seulement deux sections pour chaque lot dans les figures. Les images correspondantes pour les lots E1 à E4 sont données en Figure 149 et sont confrontées aux images optiques.

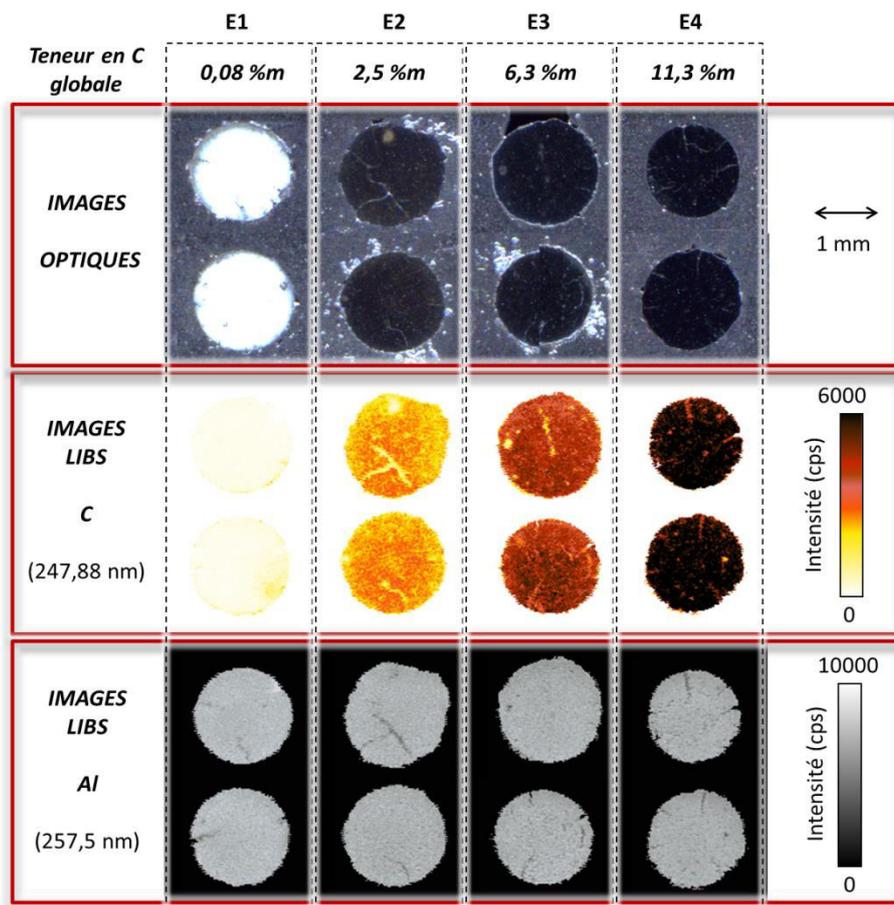


Figure 149 : Images élémentaires du C et de l'Al issues de l'analyse LIBS des extrudés de reformage en lit fixe

Les images LIBS révèlent les hétérogénéités grains à grains invisibles sur les clichés optiques.

Les images de l'Al montrent la présence de quelques fissures et craquelures en périphérie des grains, que l'observation de l'ensemble des images obtenues montre aussi bien présentes sur les grains frais que sur les grains cokés. La stabilité du signal extrait pour la raie d'Al d'un grain à l'autre est un témoin de la stabilité de l'analyse, indiquant qu'il est sensé de comparer qualitativement les images du C entre chaque lot et entre chaque grain d'un même lot.

Les images LIBS du C élémentaire permettent d'étudier la répartition du C résiduel sur les grains frais, ainsi que les dépôts de coke et les éventuelles hétérogénéités de leur répartition spatiale sur les grains cokés pour les différents taux de cokage.

L'observation générale est une répartition du coke qui semble relativement homogène sur l'ensemble des sections, quel que soit le lot de grains considéré.

Les résultats obtenus sur les lots de billes, B1 à B6, sont donnés en Figure 150.

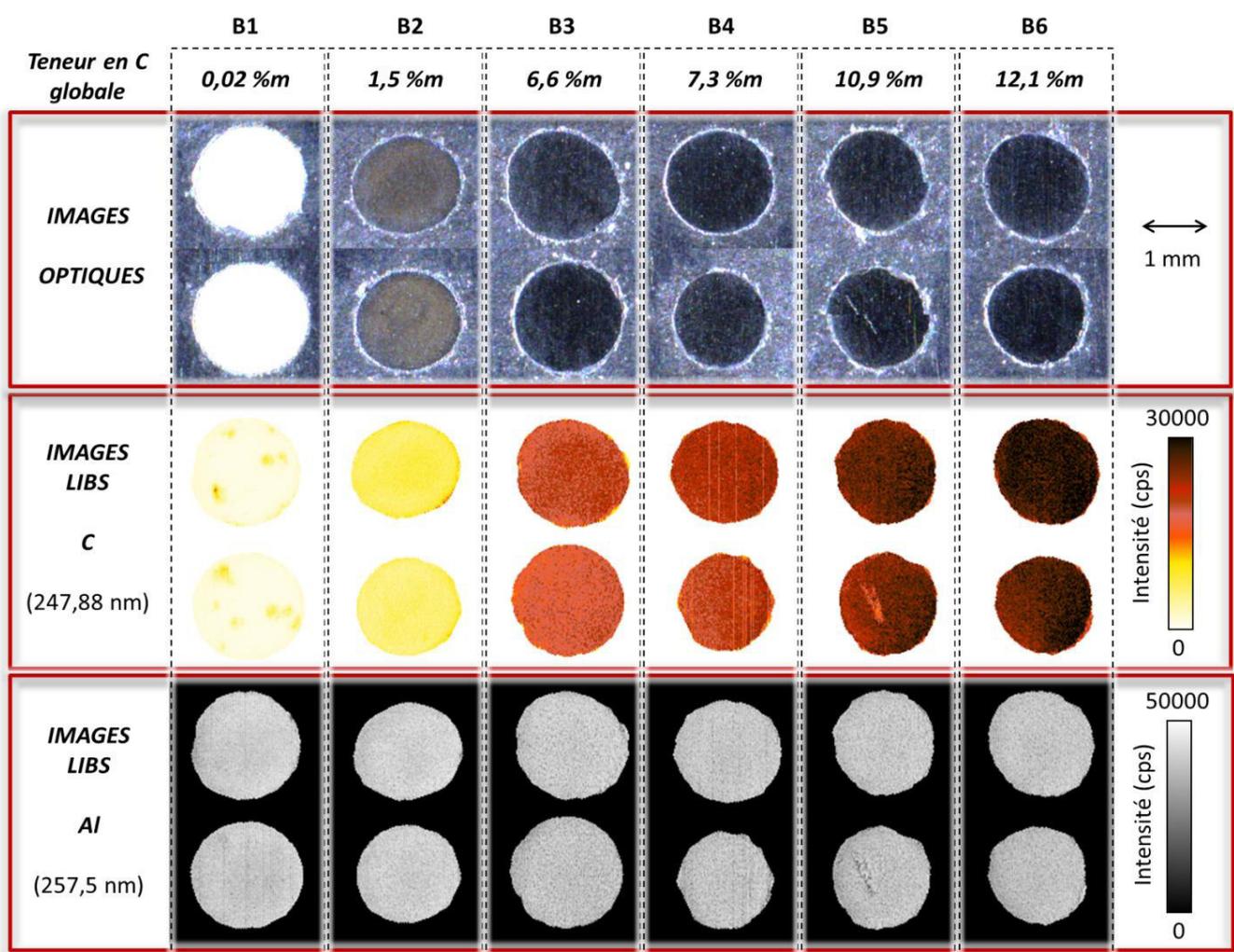


Figure 150 : Images élémentaires du C et de l'Al issues de l'analyse LIBS des billes de reformage CCR

Les images LIBS de l'Al montrent une bonne stabilité de l'analyse pour cet échantillon comme pour le précédent. Ce qui est différent ici c'est qu'on n'observe pas de fissure ou de défaut notable sur la morphologie des billes. Comme précédemment, l'analyse du C élémentaire permet d'observer la répartition du coke déposé dans les grains sur l'ensemble de la gamme de concentration considérée. La répartition du coke semble globalement aussi homogène dans les billes que dans les extrudés. Les quelques légères hétérogénéités de répartition du coke, invisibles sur les clichés optiques, sont révélées par l'imagerie LIBS.

Que ce soit pour les extrudés de reformage en lit fixe ou pour les billes de CCR, la répartition du C apparaît plus homogène à haute teneur en coke (images du C plus uniformes) qu'à faible teneur en coke (signal apparemment plus intense à cœur, un effet plus marqué sur les extrudés que sur les billes). Le tracé des profils de concentration va permettre de porter un regard plus critique sur la répartition des dépôts de coke dans les grains de catalyseurs. Les profils permettent d'interpréter quantitativement la contribution des hétérogénéités de C observées sur les images d'intensité et de conclure si elles sont ou non significatives.

La Figure 151 donne les profils moyens d'intensité (de la raie du C à 247,86 nm) ainsi que les profils moyens de concentration correspondants, issus de l'analyse des lots d'extrudés. Pour rappel, les profils de concentration finaux sont obtenus après soustraction du profil de grains frais (ici E1) et donc soustraction du C résiduel. Il s'agit donc des profils de concentration du C provenant du coke uniquement. C'est pourquoi, en légende, on indique la teneur globale en coke dans les lots de grains (égale à la teneur globale en C à laquelle on a soustrait la teneur globale du C résiduel mesurée dans les grains frais).

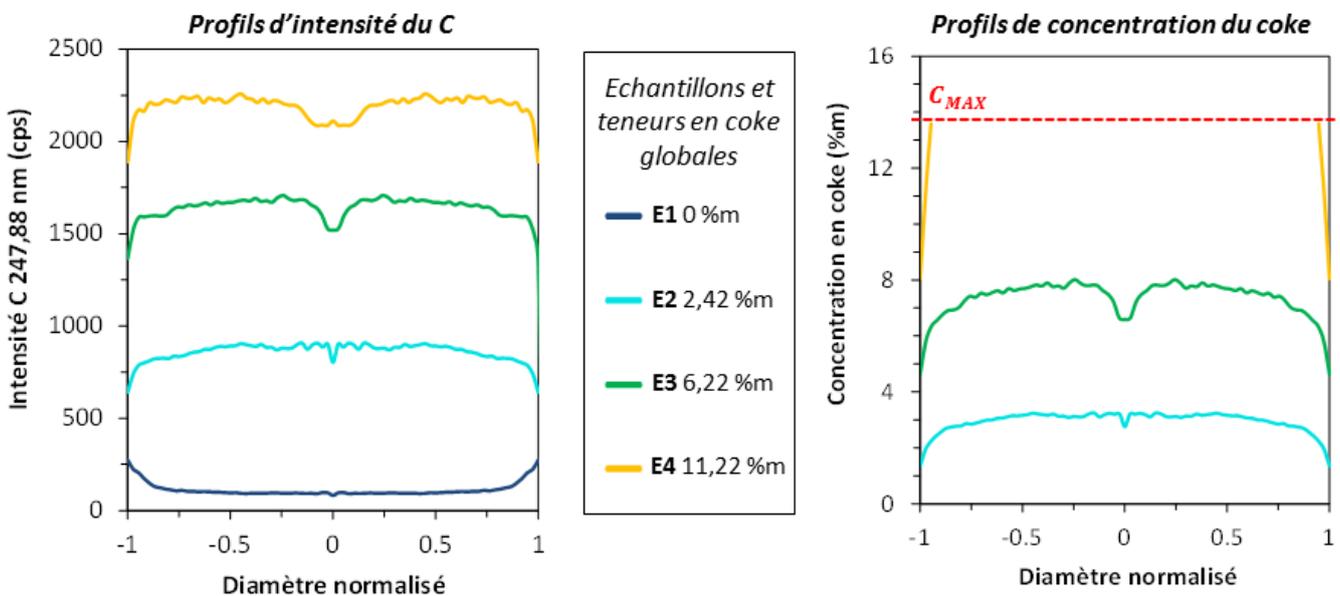


Figure 151 : Profils LIBS d'intensité de C et de concentration du coke dans les extrudés de reformage en lit fixe

A droite on observe les profils de concentration du coke dans les trois lots d'extrudés cokés. Dans le cas des grains E4, au-delà d'une profondeur égale à 60 μm dans les grains, la teneur en coke locale moyenne franchit la borne supérieure C_{MAX} du modèle d'étalonnage (calculée dans le Tableau 59 au chapitre IV.2 et qui vaut 13,89 %m de C). Ce profil n'a donc pas pu être tracé au-delà de cette limite.

Pour les grains E2, on observe une très bonne cohérence entre l'estimation de la teneur globale en coke et le profil de concentration du coke. Ce constat est plus discutable pour le lot E3 dont le profil moyen semble plutôt au-dessus des concentrations attendues en regard de l'estimation globale. Cette observation est à considérer avec la remarque suivante : les grains étant cylindriques, les concentrations aux bords contribuent davantage à la moyenne car le nombre de points considérés augmente avec la distance au centre.

Dans le lot d'extrudés E2, on obtient des profils du coke en dôme, plutôt inhomogènes et caractérisés par une teneur en coke supérieure au centre qu'en périphérie des grains. A ce stade, il semble qu'on puisse exclure l'hypothèse des hétérogénéités de texture poreuse pour expliquer la perte de signal du C entre les bords et le centre des grains. En effet, sur les profils d'intensité du C des grains frais, on constate que le phénomène d'affaissement du signal aux bords n'existe pas. C'est même le phénomène inverse qui est observé : le signal du C dans un grain non coké est plus important au bord qu'au centre du grain. Cela peut s'expliquer, comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, par une contamination résiduelle de la surface externe suite aux divers procédés et opérations de manipulations depuis la fabrication des grains. Cela indique que la perte de signal mesurée au bord des grains est plutôt liée à la teneur en coke.

Un profil de dépôts qui possède une allure en dôme est caractéristique d'une faible résistance diffusionnelle interne, comme le rappelle la Figure 139 issue des travaux de B.M. Vogelaar et al. [270]. Le fait que le coke soit détecté au centre des grains peut signifier, d'une part, que l'architecture poreuse des catalyseurs est favorable au transport des hydrocarbures précurseurs de coke du bord au cœur du grain, et d'autre part, que les précurseurs qui sont produits de réaction au cœur du grain ne sont pas transportés vers la surface. Lorsque le taux de coke augmente, la répartition du coke semble conserver une répartition en dôme dans le grain, à condition de prendre en compte les incertitudes de construction des profils. **Pour le lot E3, le profil moyen de concentration montre une diminution de la teneur en coke au centre du grain** (rappelant l'allure d'un profil en M). Toutefois, comme l'a illustré la Figure 135 au chapitre IV.2, l'incertitude au centre du profil est importante, si bien qu'en l'absence de données supplémentaires cette diminution ne peut pas être interprétée comme la preuve d'une réelle variation de la teneur en coke au centre. En revanche si on observe ce qui se passe en bord de grains, là où l'incertitude sur le profil moyen est minimale, on remarque que plus la teneur globale de coke est importante, et plus l'écart se creuse entre la concentration de coke minimale en bord de grain et la concentration en coke maximale dans le grain. **Cette observation illustre le fait que la résistance diffusionnelle interne au grain augmente avec la teneur en coke dans le grain. Plus le grain contient de coke et plus la proportion poreuse obstruée par les dépôts augmente, ce qui mène à des profils du coke de moins en moins homogènes à mesure que le cokage augmente.**

La Figure 152 donne les profils moyens d'intensité (de la raie du C à 247,86 nm) ainsi que les profils moyens de concentration de coke issus de l'analyse des lots de billes. La cohérence entre l'estimation des teneurs globales en coke et les profils de concentration moyens est meilleure que dans le cas précédent. Ce constat pourrait venir du fait que les billes portent moins d'hétérogénéités grains à grains que les extrudés.

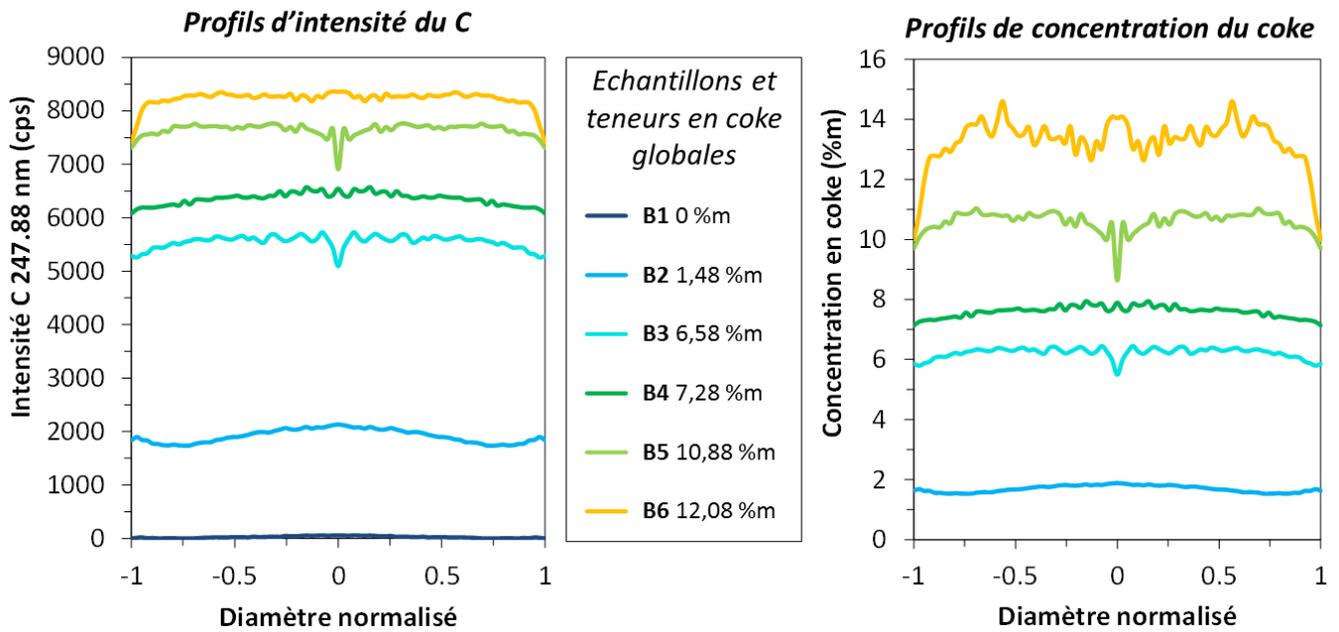


Figure 152 : Profils LIBS d'intensité de C et de concentration du coke dans les billes de reformage CCR

A basse teneur globale en coke, la répartition du coke dans les grains est totalement homogène, comme dans les grains B2 pour une teneur globale de 1,48 %m. Aux teneurs intermédiaires inférieures à 10 %m, la répartition du coke dans les grains tend vers un profil intermédiaire entre profil homogène et profil en dôme, comme dans les grains B3 et B4 pour lesquels on observe que la teneur en coke est légèrement plus faible au bord qu'au cœur des grains. A forte teneur globale en coke, de l'ordre de 10 %m à 12 %m, la répartition du coke dans les grains tend vers un profil intermédiaire entre profil en dôme et profil en M, comme dans les grains B5 et B6 pour lesquels on observe une teneur en coke minimale aux bords des grains, maximale à l'intérieur du grain (entre environ 200 et 500 μm du bord) et qui diminue depuis ce maximum jusqu'à cœur, bien que l'interprétation concernant les points situés tout à fait au centre soit à nuancer. L'observation générale est la même que pour les lots d'extrudés. Les profils moyen quantitatifs de répartition du coke dans les grains rendent compte d'un transport intragranulaire des précurseurs de coke qui est favorisé en direction du cœur du grain et défavorisé du cœur vers la surface du grain. Les profils semblent illustrer l'apparition progressive de limitations diffusionnelles internes, à mesure que le taux de coke augmente, par la transformation progressive des profils homogènes en profils en dôme et en M. On peut ainsi imaginer que pour des teneurs en coke supérieures les profils du coke se transformeraient progressivement en profils en V puis en U en suivant le cheminement illustré en Figure 139.

Pour la première fois, la répartition du coke dans les catalyseurs hétérogènes a pu être étudiée par LIBS sur des sections de grains préparés à partir d'une méthodologie adaptée à l'analyse du C. Néanmoins, du fait du caractère inédit des données, on peut se demander à quel point le signal LIBS du C dépend des caractéristiques physico-chimiques du grain (présomption d'effets de matrice). C'est pourquoi la seconde étude proposée s'intéresse à la comparaison des profils du C obtenus dans différents types de supports catalytiques.

V.2.B.b Phase 2 : profil du C en fonction du support de catalyseur

Dans cette partie, les interprétations seront faites sur les profils d'intensité. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre IV.2, on construit une courbe d'étalonnage pour un type de support de catalyseurs donné. On ne peut donc pas appliquer les étalonnages établis précédemment aux lots de grains considérés ici et nous n'avons pu entreprendre une étude quantitative pour cette phase 2 faute d'échantillons de référence pour construire une courbe d'étalonnage. Nous nous intéressons à l'allure générale du profil d'intensité du C, et à la façon dont celle-ci est éventuellement modifiée en fonction du support catalytique considéré.

Trois supports de catalyseurs de type extrudés de reformage en lit fixe et trois supports de type billes de CCR sont considérés et présentés dans le Tableau 67 et le Tableau 68 respectivement.

Index	E5	E6	E7	E8
%m C	0,05	8,7	8,5	8,5
Type de support	S1	S1	S2	S3

Tableau 67 : Lots d'extrudés considérés pour l'analyse LIBS du C en fonction du support catalytique

Index	B7	B8	B9
%m C	6,6	6,1	5,4
Type de support	S4	S5	S6
Surface spécifique du support (m ² /g)	199	197	185

Tableau 68 : Lots de bille considérés pour l'analyse LIBS du C en fonction du support catalytique

On analyse 20 sections d'extrudés (5 sections par lot) au cours de la même séquence, sur une zone correspondant à 950×530 pixels donnant lieu à 503 500 spectres d'émission pour une durée d'acquisition de 1 h 24. On analyse de la même façon 15 sections de billes sur une zone correspondant à 870×420 pixels donnant lieu à 365 400 spectres pour une durée d'acquisition de 1 h. La Figure 153 donne les profils moyens d'intensité de la raie du C à 247,86 nm issus de l'analyse des lots d'extrudés E5 à E8, et la Figure 154 donne les profils moyens d'intensité du C issus de l'analyse des lots de billes B7 à B9.

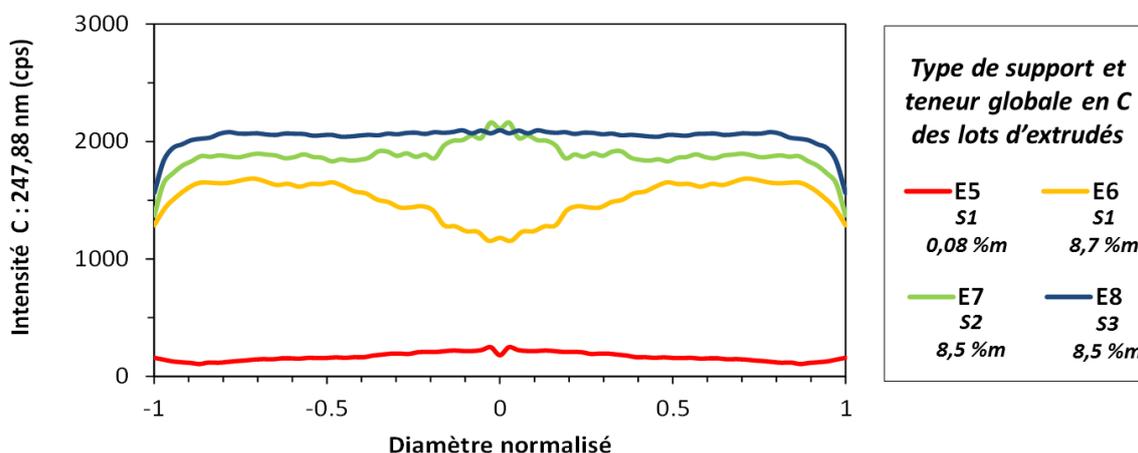


Figure 153 : Profils LIBS d'intensité de C (raie à 247,86 nm) dans les lots E5 à E8

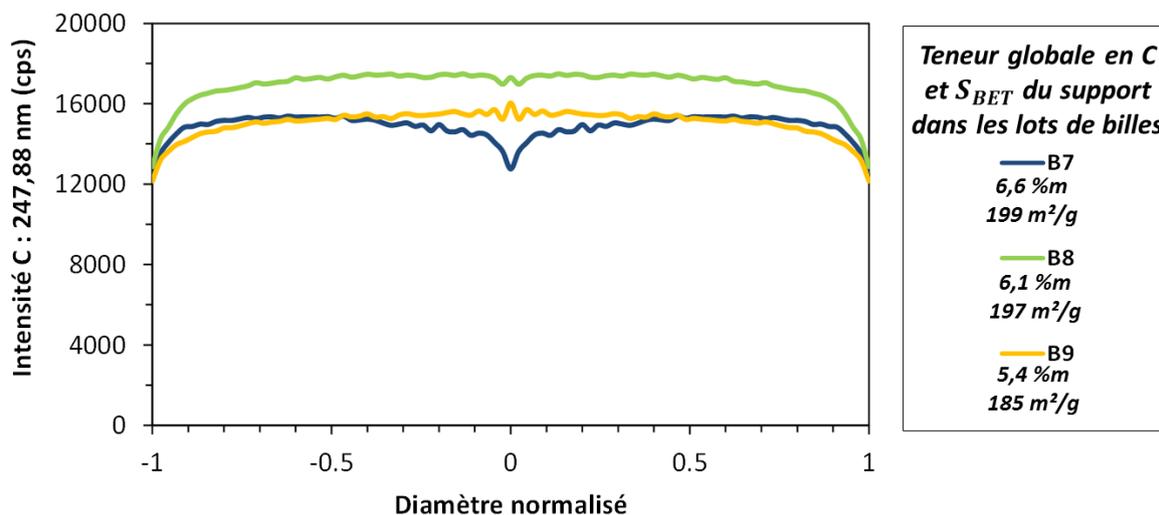


Figure 154 : Profils LIBS d'intensité de C (raie à 247,86 nm) dans les lots B7 à B9

Dans le cas des extrudés comme dans celui des billes, les profils d'intensité du C montrent une allure similaire à l'étude précédente, caractérisée par un signal du C relativement plat à l'intérieur du grain (aux incertitudes près, les points du centre étant les moins fiables) et par un affaissement du signal du C aux bords. On remarque à nouveau que le profil du C mesuré sur les sections de grains frais (E5) est homogène, attestant de la bonne qualité de la préparation de l'échantillon (pas de contaminations aux bords).

Les profils obtenus montrent effectivement une influence du type de support sur l'intensité du signal du C. Le phénomène est flagrant dans le cas des extrudés E6 à E8 (Figure 153). La teneur en C globale est similaire d'un lot à l'autre (respectivement 8,7 %m, 8,5 %m et 8,5 %m) mais on observe pourtant que l'intensité du signal du C augmente d'environ 25 % entre les lots E6 et E8.

L'interprétation des profils obtenus dans le cas des billes (Figure 154) est moins directe, du fait que la teneur en C globale dans les différents lots de grains B7 à B9 n'est pas tout à fait similaire. En effet il existe une certaine difficulté à prédire la teneur en coke des catalyseurs en sortie de procédé, et il s'avère souvent délicat d'obtenir un taux de cokage identique dans plusieurs lots de supports aux propriétés physico-chimiques différentes. Malgré tout, l'effet du support sur le signal du C est visible. Le profil moyen obtenu sur les billes B7 (teneur en C globale : 6,6 %m) se situe au même niveau d'intensité que le profil obtenu sur les billes B9 (teneur en C globale : 5,4 %m). Dans ces deux lots de billes la surface spécifique S_{BET} du lot B7 est plus importante que celle du lot B9. Autrement dit, on observe que l'intensité moyenne du signal du C est plus importante lorsque la surface spécifique du grain diminue.

V.2.B.c Conclusions relatives à l'analyse LIBS de la répartition du coke

La méthodologie d'analyses LIBS de catalyseurs mise au point dans la thèse a été appliquée à la répartition spatiale du coke dans les catalyseurs de reformage. L'imagerie LIBS de sections de grains a permis d'obtenir de nouvelles données des profils quantitatifs et moyens de la répartition du coke par la détection du C élémentaire, avec une LDD de quelques centaines de ppm.

Les résultats obtenus au cours de ce travail exploratoire ont mis en avant les observations suivantes :

- Pour des teneurs en coke inférieures à 2% massique, la répartition du coke est totalement homogène dans les grains ;
- Pour des teneurs en coke intermédiaires comprises entre 2% et 10% massique, la répartition du coke est homogène à l'intérieur des grains et plus basse aux bords des grains sur une profondeur de l'ordre de 500 μm ;
- Pour des teneurs en coke élevées et supérieures à 10% massique, les catalyseurs commencent à montrer quelques limitations diffusionnelles internes avec une répartition du coke qui prend progressivement une allure en M, du fait qu'une certaine part de la porosité est bouchée par les dépôts de coke et n'est plus disponible pour les nouvelles espèces pénétrant le grain.

L'empoisonnement du catalyseur par les dépôts de coke est inévitable, mais peut être retardé lorsque les propriétés des catalyseurs sont optimisées. Globalement, l'analyse LIBS de la répartition du coke a révélé une bonne performance des catalyseurs de reformage étudiés, qui favorisent le transport intergranulaire des précurseurs de coke jusqu'au cœur des grains sans favoriser le transport de précurseurs produits de réaction jusqu'à la surface du grain. Les profils de concentration du coke n'ont révélé des limitations diffusionnelles internes que pour des taux de cokage élevés au-delà de 10% massique.

L'intérêt d'analyser le coke par analyse du C élémentaire permet de s'intéresser à l'ensemble des dépôts du coke, simultanément, et indépendamment de leur nature chimique. En LIBS, il n'est pas nécessaire que le coke soit homogène chimiquement sur l'ensemble de la surface des grains pour en analyser la répartition spatiale (contrairement au cas de la NMR ou du Raman qui permettent d'analyser le coke en s'intéressant aux liaisons et aux groupes fonctionnels).

Au cours d'une seconde étude exploratoire, s'intéressant à la répartition du C au sein de plusieurs types de supports catalytiques différents, nous avons pu observer une dépendance de l'intensité du signal LIBS du C vis-à-vis des caractéristiques physico-chimiques des grains. Cette observation met en avant la nécessité de vérifier l'homogénéité des caractéristiques d'un même grain, de son bord jusqu'à son centre, avant de pouvoir interpréter les profils du C. Dans la thèse, la précaution prise vis-à-vis de cette remarque est d'analyser le C sur des catalyseurs frais (dans lesquels la teneur en C résiduelle est homogène). Ces analyses renvoient des profils homogènes du C du bord jusqu'au centre, ce qui nous permet de poser l'hypothèse de l'homogénéité des grains étudiés.

Le second enjeu de l'analyse LIBS de catalyseurs de reformage est l'étude de la répartition spatiale du promoteur d'acidité par l'analyse du Cl élémentaire.

V.2.C Analyse de la répartition du chlore

La teneur en Cl globale a été évaluée par analyse XRF. Dans cette partie nous souhaitons analyser par imagerie LIBS la répartition du Cl dans les catalyseurs de reformage frais.

On considère 3 lots d'extrudés et 2 lots de billes. Tous les grains considérés dans cette étude sont des catalyseurs frais (ne contenant pas de coke). Le Tableau 69 rappelle les teneurs en Cl globales mesurées dans les lots de grains considérés. L'ordre de grandeur de ces teneurs globales dans les grains est le pourcent massique.

Index	E9	E10	E11	B10	B11
%m Cl	0,94	1,12	1,3	0,41	1,24

Tableau 69 : Teneur globale en Cl dans les lots de grains considérés pour l'analyse de la répartition du chlore

On considère 5 sections pour chaque lot de catalyseurs, préparés selon la méthode d'enrobage au métal de Wood. Comme précédemment tous les lots d'un même type de grain (extrudés ou billes) sont analysés simultanément au cours d'une même acquisition, réalisée dans les conditions définies dans le Tableau 39 du chapitre III.2. Sur le plot d'extrudés on analyse une région de 800×540 pixels correspondant à 432 000 spectres d'émission pour une durée d'acquisition totale d'environ 1 h 10, et sur le plot de billes, une région de billes correspond à une séquence de 620×350 pixels correspondant à 217 000 spectres pour une durée d'acquisition totale de 36 minutes. Les Figure 155.a et Figure 155.b illustrent l'évolution de la raie d'étude choisie pour le Cl, à 837,59 nm, sur les spectres moyens obtenus pour chacun des lots de catalyseurs étudiés.

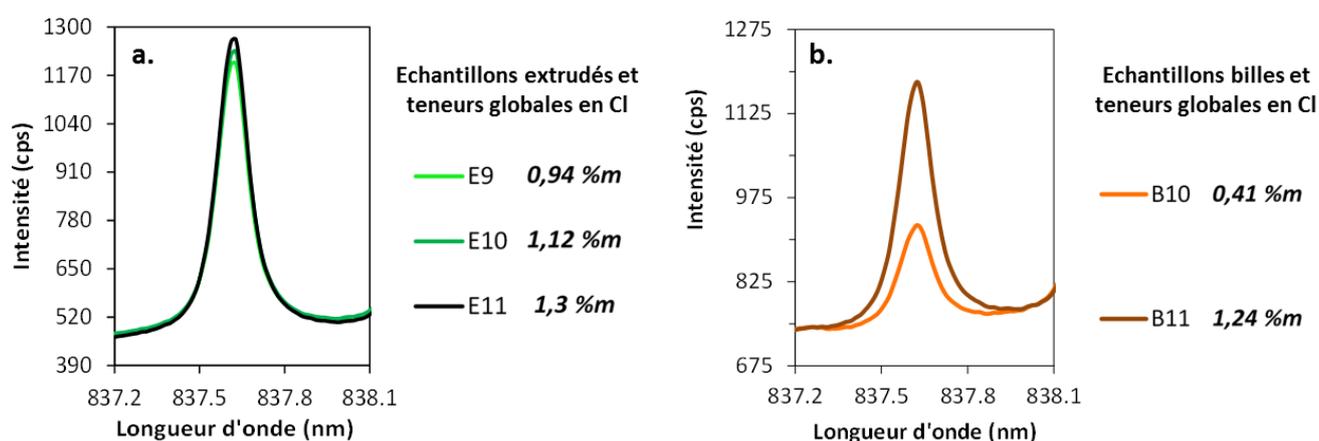


Figure 155 : Evolution de la raie du Cl à 837,59 nm sur le spectre moyen sur les extrudés (a) et les billes (b)

La Figure 156 donne les images LIBS de Cl dans les extrudés des lots E9, E10 et E11 et la Figure 157 donne les images LIBS de Cl dans les billes des lots B10 et B11. Les images montrent une répartition inhomogène et plutôt aléatoire du Cl, tant sur la surface d'un même grain qu'entre les différents grains d'un même lot. **Nous suspectons la méthode de préparation (ici, enrobage au métal de Wood), et en l'occurrence l'étape de polissage à l'eau, d'entraîner une migration des espèces chlorées à la surface des grains.**

Pour le vérifier, nous avons une nouvelle fois analysé des grains d'extrudés, issus des lots E9, E10 et E11, préparés à partir des différentes méthodes mises au point dans la thèse (chapitre III.1).

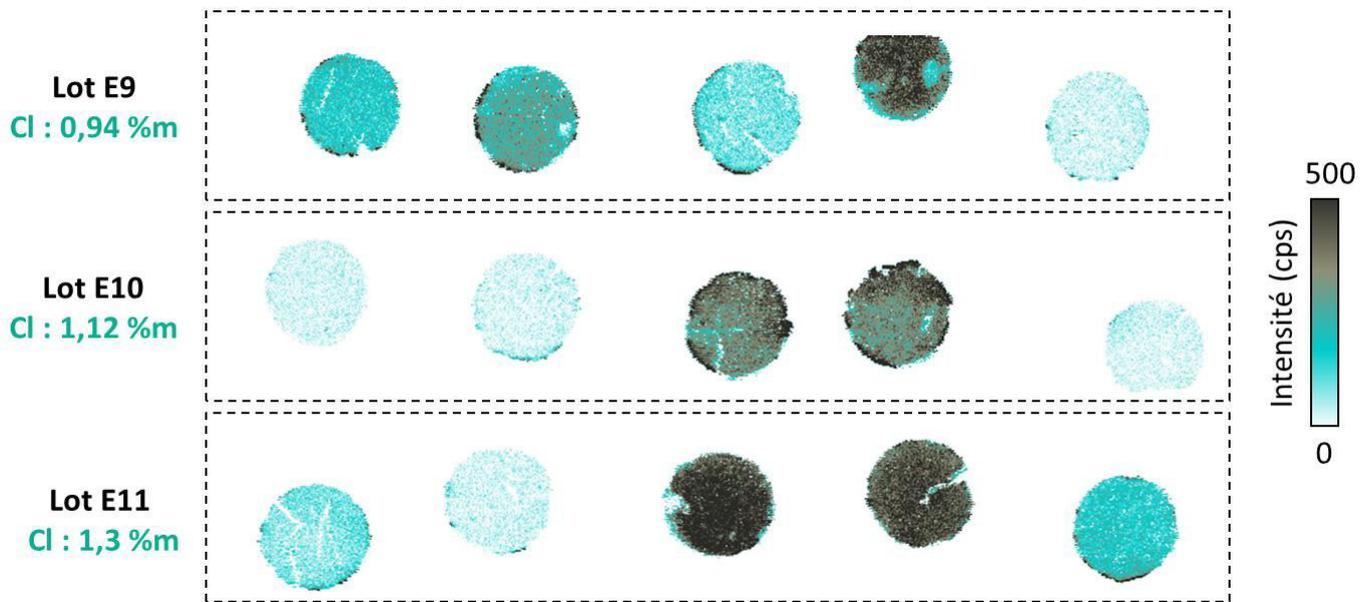


Figure 156 : Répartition du Cl dans les extrudés préparés par enrobage métal de Wood

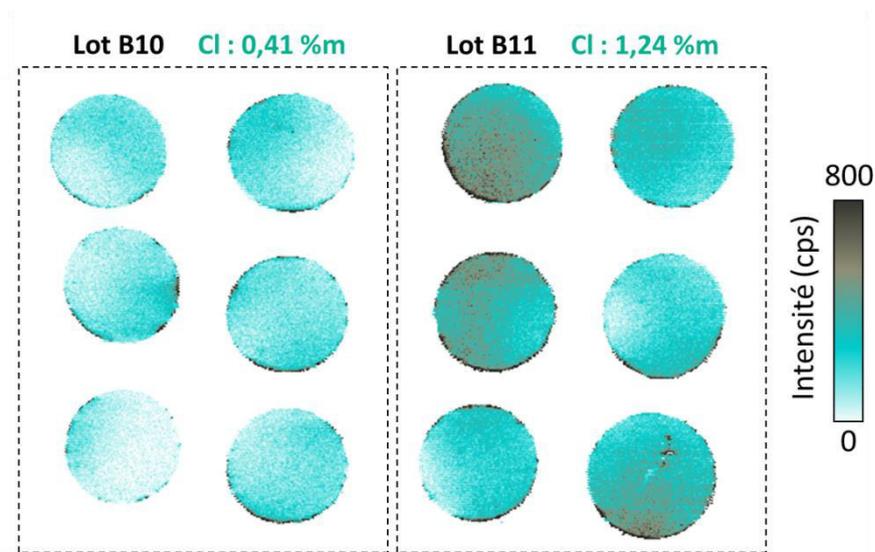


Figure 157 : Répartition du Cl dans les billes préparées par enrobage métal de Wood

Les deux méthodes utilisées pour les nouvelles analyses du Cl dans les extrudés sont :

- préparation par enrobage à la résine époxy, suivi d'un polissage à l'eau ;
- analyse de grains individuels, non-polis, maintenus sur plateforme échantillons par pâte adhésive.

A l'exception de la méthode de préparation, les analyses supplémentaires ont été réalisées dans les mêmes conditions d'acquisition que les précédentes.

La Figure 158 donne les images LIBS du Cl dans les extrudés enrobés par une résine époxy et polis à l'eau.

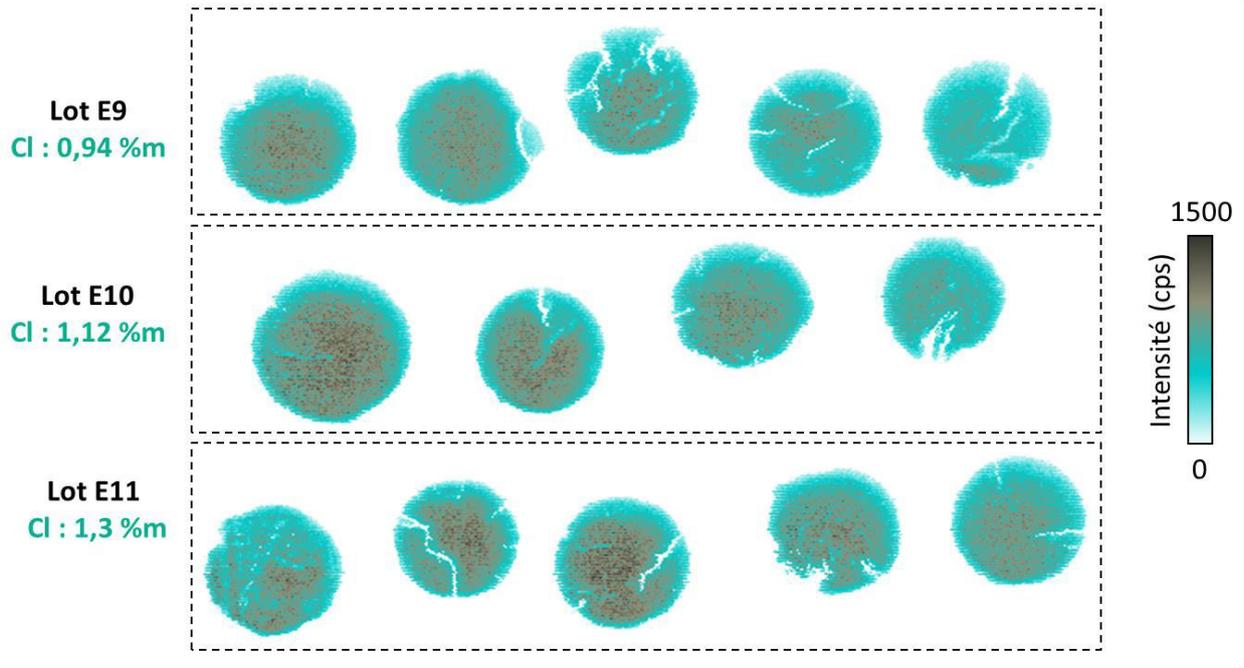


Figure 158 : Répartition du Cl dans les extrudés préparés par enrobage résine époxy

Les résultats montrent une concentration en Cl plus importante au centre qu'aux bords des grains. On remarque que la répartition du Cl est plutôt homogène grain à grain, au sein d'un même lot, contrairement aux observations faites en Figure 156. Le polissage à l'eau a été réalisé dans les deux cas (Figure 156 et Figure 158). Ainsi, même si on soupçonne cette étape d'être responsable de la migration des espèces chlorées dans les grains, l'enrobage au métal de Wood semble dénaturer encore davantage les catalyseurs chlorés, par rapport à l'enrobage à la résine époxy. L'élévation de température lors de l'enrobage au métal de Wood (100 °C) est peut-être la cause de l'altération des échantillons.

La Figure 159 donne les images LIBS du Cl issues de l'analyse individuelle des extrudés maintenus à la pâte adhésive sous le faisceau laser.

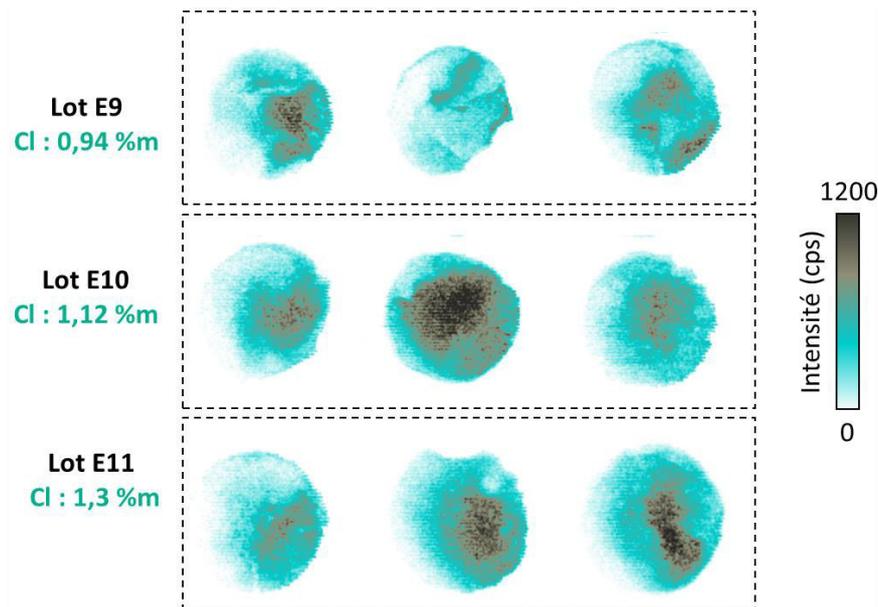


Figure 159 : Répartition du Cl dans les extrudés sans préparation (maintien pâte adhésive)

Le premier constat est que la raie du Cl semble plutôt sensible à la défocalisation du spot laser. Cela se traduit par des fluctuations non-négligeables de son intensité d'émission en fonction des bosselures ou des inclinaisons de la section de grain sous le faisceau. Les images en Figure 159 sont donc difficilement interprétables. Toutefois, la même tendance que précédemment se distingue : une répartition « en dôme » des espèces chlorées dans les grains de reformage caractérisée par une teneur en Cl qui semble plus importante au centre des grains qu'aux bords. L'hypothèse du polissage à l'eau comme la cause de la migration des espèces chlorées vers le cœur des grains pourrait donc être réfutée (car dans ce cas, les sections de grains n'ont pas été polies et n'ont pas été au contact d'un quelconque solvant).

L'observation des résultats montre que la mesure de la répartition spatiale du Cl est sensible à la méthode de préparation. A l'issue de ce travail exploratoire, la méthode de préparation la plus adaptée à l'analyse du Cl dans les grains de catalyseurs semble être la méthode classique d'enrobage à la résine époxy. Les résultats obtenus permettent d'observer une teneur en Cl plus importante au centre des grains qu'aux bords.

Les hétérogénéités grains à grains qui peuvent être observées sont cohérentes avec la mise en œuvre du processus de chloration, qui traite les grains par étages. **Toutefois, les résultats de cette étude exploratoire ne sauraient suffire à tirer des conclusions définitives sur le cas du Cl dans les catalyseurs de reformage. Une hypothèse à ne pas écarter est la désorption ou la migration des espèces chlorées sous le faisceau laser, lors de l'acquisition LIBS. Il est possible qu'une perte en Cl ait lieu par effet thermique.**

V.2.D Conclusions du chapitre

La question de transport de matière dans les catalyseurs au cours du procédé de reformage catalytique pose encore de nombreuses questions. La seule espèce en présence au sein des catalyseurs de reformage usés est le coke et nous avons vu à quel point l'analyse du C dans les grains est fastidieuse. La LIBS s'est révélée un outil précieux pour évaluer la répartition du coke au sein des catalyseurs de reformage par l'analyse du C élémentaire. Les profils LIBS de concentration du C permettent d'observer la répartition du coke dans les grains en fonction de la teneur en coke globale des lots de grains.

En outre la LIBS a démontré sa capacité à détecter le Cl, à des teneurs de l'ordre du pourcent massique, dans les catalyseurs hétérogènes de raffinage. La LIBS permet d'obtenir, de manière inédite des cartographies de répartition spatiale du Cl sur des surfaces de catalyseurs. Il reste à confirmer le choix de la méthode de préparation idéale pour aboutir à une analyse quantitative du Cl.

CHAPITRE V.3 - Cinétique du procédé de maturation

V.3.A Rappel des objectifs du chapitre

Les caractéristiques des catalyseurs sont étroitement liées aux performances des procédés. L'optimisation des propriétés du support (mécaniques, texturales, physico-chimiques) est essentielle, et la répartition des éléments de la phase active dans le support l'est tout autant. Ces caractéristiques sont déterminées lors des procédés de fabrication des catalyseurs. Les catalyseurs d'HDT sont fabriqués par imprégnation à sec de solutions contenant les précurseurs des phases actives. Pour rappel, les premières étapes de ce procédé de fabrication sont les étapes d'imprégnation et de maturation. L'étape d'imprégnation consiste à dissoudre le précurseur (initialement sous forme de sels métalliques ou d'oxydes) en solution aqueuse, en présence d'éventuels additifs permettant d'ajuster les propriétés physico-chimiques de la solution. La solution est alors introduite dans le support poreux. L'étape de maturation correspond à la transformation progressive du système vers son état d'équilibre. Elle a lieu suite à une phase d'imbibition très rapide (de l'ordre de la seconde) de la solution dans le support. Le temps caractéristique de la maturation est de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. La compréhension des procédés d'imprégnation et de maturation est essentielle car ces étapes sont déterminantes pour la quantité de précurseurs métalliques et la répartition des sites actifs dans les grains. La problématique de l'étape de maturation est le transport du précurseur métallique à l'intérieur du support poreux (incluant les processus de diffusion et d'interaction avec le solide). Le transport du précurseur dépend à la fois des caractéristiques du support de catalyseur et des caractéristiques de la solution d'imprégnation.

Les techniques usuellement employées pour analyser les dépôts du précurseur s'utilisent a posteriori et ne permettent pas de réaliser un suivi cinétique du procédé. D'autres techniques permettent de s'intéresser à la cinétique de la maturation (MRI et Raman) mais possèdent des temps d'acquisition longs, de l'ordre de plusieurs heures, et sont souvent mono-élémentaire. La distribution des espèces métalliques sur une section de grain peut être analysée par EPMA, avec des LDD variant entre 100 et 500 ppm. L'inconvénient est que ce type d'analyse requiert une étape de calcination (prétraitement thermique) qui peut modifier la spéciation chimique des grains, en induisant plusieurs transformations à la surface du catalyseur (telles que la décomposition du précurseur métallique ou la formation de nouvelles espèces de surface). L'objectif dans ce chapitre est d'évaluer le potentiel de la technique LIBS pour caractériser la cinétique de l'étape de maturation, notamment aux temps courts (de l'ordre de la minute) et jusqu'à l'équilibre, à partir de grains imprégnés sans traitement thermique préalable. Dans notre étude, on s'intéresse à des supports de catalyseurs modèles d'HDT de type extrudés trilobes d'alumine mésoporeuse. On compare la cinétique du procédé de maturation pour deux solutions d'imprégnation monométalliques différentes, composées de nitrate de nickel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) (précurseur) et d'acide citrique (additif). Entre les différentes solutions, c'est la concentration en acide citrique (soit le ratio des concentrations additif/précurseur) qui varie. On dispose de résultats d'analyses effectuées par imagerie Raman et MRI sur ces mêmes échantillons.

Le travail réalisé dans ce chapitre a été effectué en collaboration avec L. Catita [150]. La préparation des solutions, la mise en œuvre de l'imprégnation (de la façon décrite au § II.1.C.c) ainsi que les résultats obtenus par MRI et Raman, sont issus de ses travaux de thèse soutenus en décembre 2017.

On réalisera l'étude de la répartition du précurseur et de l'additif sur des sections de grains, respectivement par l'analyse LIBS du Ni et du C, pour plusieurs temps de maturation, afin de suivre la cinétique du processus. Le premier objectif est de retrouver des résultats cohérents avec ceux obtenus par analyses Raman et MRI. Le second objectif est d'évaluer la pertinence des données supplémentaires obtenues par rapport aux résultats des techniques de référence. Nous verrons dans quelle mesure l'emploi de la LIBS permet de progresser dans la compréhension des procédés de fabrication dans le but d'améliorer la maîtrise des caractéristiques et des performances des catalyseurs hétérogènes.

V.3.B Imagerie LIBS du Ni et du C dans les grains au cours de la maturation

Le Tableau 70 rappelle les caractéristiques des solutions d'imprégnation utilisées ainsi que les différents temps de maturation considérés.

Solution	Temps de maturation étudiés
$[\text{Ni}^{2+}] = 0,05 \text{ M} - [\text{AC}]/[\text{Ni}] = 1,2$	30 sec, 5 min, 17 min, 3 h, 23 h
$[\text{Ni}^{2+}] = 0,05 \text{ M} - [\text{AC}]/[\text{Ni}] = 4$	30 sec, 5 min, 17 min, 3 h, 23 h

Tableau 70 : Echantillons préparés pour l'étude du procédé de maturation

Les supports catalytiques sont plongés dans la solution, grain à grain, durant 30 secondes (imprégnation en excès) puis sont prélevés à l'aide d'une pince. L'excès de solution est retiré sur un papier absorbant. Les supports imprégnés sont laissés à reposer durant un temps donné, le temps que se déroule la maturation. Lorsque le temps de maturation désiré est atteint, le support est découpé en deux au moyen d'une lame de scalpel (découpe orthogonale à la direction d'extrusion, approximativement au milieu de la longueur). Cette opération stoppe le processus de maturation (interruption de la migration des précurseurs métalliques et des additifs au sein du support sur la section) mais ne modifie pas la spéciation chimique sur la section découpée [37]. Par conséquent, le système analysé est représentatif du système in-situ du processus de maturation.

Suite à la découpe, le grain est positionné sur la plateforme-échantillons du système LIBS, maintenu verticalement au moyen d'une pâte adhésive, avec la section tranchée dans le plan focal du faisceau laser. On ne réalise aucun polissage préalable, afin d'éviter de dénaturer la section. Chaque grain fait l'objet d'une analyse LIBS individuelle dans les conditions d'acquisition précisées dans le Tableau 40. Chaque imprégnation (solution et temps de maturation fixés) a été répétée pour trois grains, représentant un total de 36 grains analysés individuellement. Pour chaque grain on procède à plusieurs balayages successifs avec le faisceau laser sur la section en profondeur, de façon à compenser les imperfections de planéité dues à l'absence de polissage.

On compare les résultats obtenus par MRI et Raman avec les résultats obtenus par LIBS de la répartition élémentaire du Ni (précurseur de la phase active) et du C (traceur de l'acide citrique utilisé en tant qu'additif), en fonction du temps de maturation.

Les deux solutions d'imprégnation considérées contiennent 0,05 mol/L de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, avec des ratios de concentrations molaires $[\text{AC}]/[\text{Ni}]$ (où AC = acide citrique) respectivement égaux à 1,2 (concentration en acide citrique fixée à 0,06 mol/L) et à 4 (concentration en acide citrique fixée à 0,2 mol/L). Les résultats sont donnés respectivement en Figure 160 et en Figure 161.

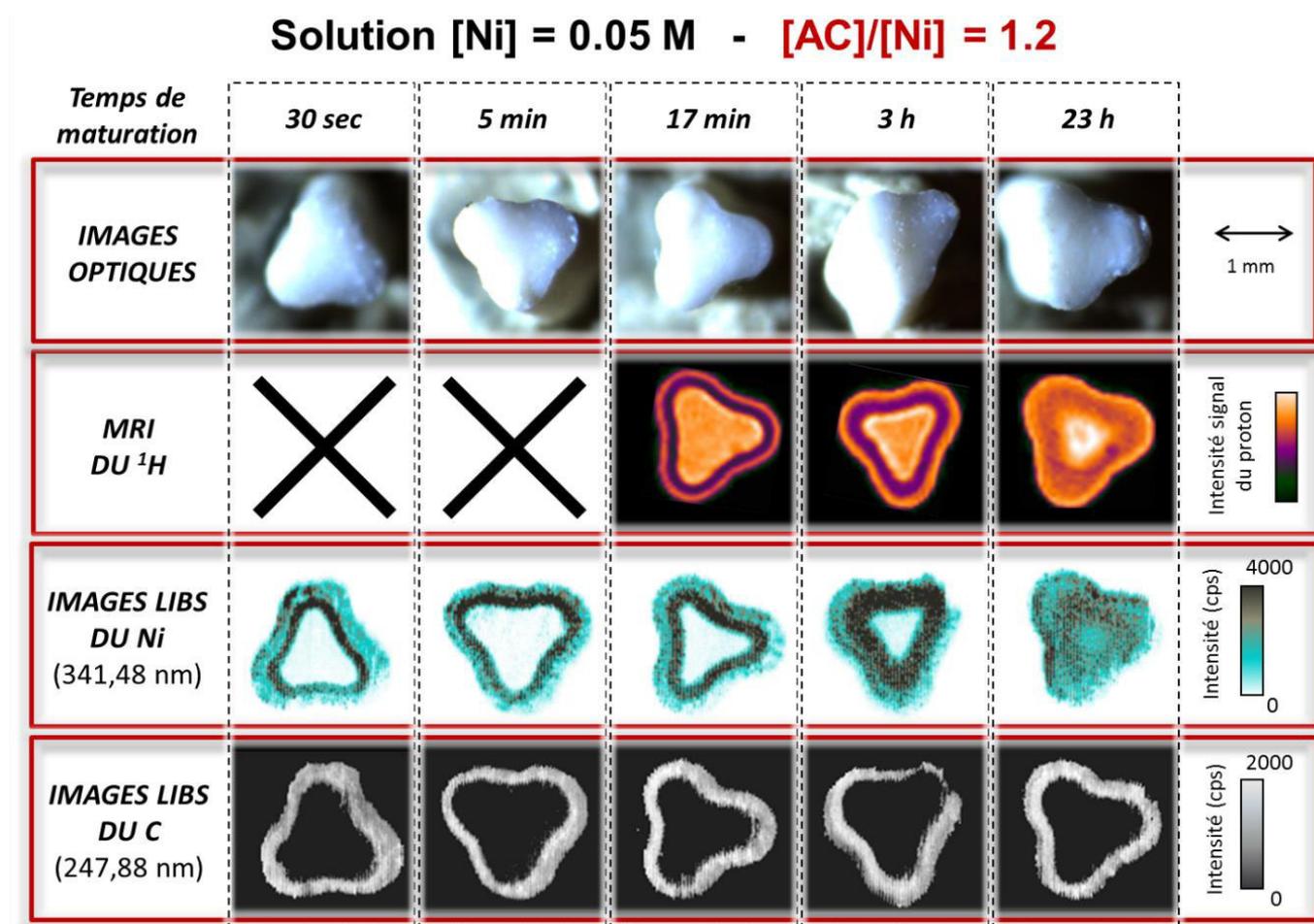


Figure 160 : Analyses MRI et LIBS de la maturation ($[\text{Ni}] = 0,05 \text{ M}$ et $[\text{AC}]/[\text{Ni}] = 1,2$)

Sur les résultats de MRI, conformément aux conclusions de la thèse de L. Catita [150], un faible signal du proton (^1H) est corrélé à la présence de Ni (régions en violet sur les images). A l'inverse, un signal ^1H plus intense caractérise des régions pauvres en Ni, et donc plus riches en citrates (AC) (régions en orange foncé). Les régions dans lesquelles le signal ^1H est le plus intense (régions les plus claires) correspondent aux régions supposées pauvres en Ni comme en citrates. Le suivi de l'imprégnation-maturation par la technique de MRI repose sur l'utilisation des précurseurs métalliques (présents dans la solution d'imprégnation) comme agents de contraste du signal MRI du ^1H , c'est-à-dire qu'elle est basée sur une mesure indirecte de la distribution de la phase active au sein du support catalytique. **La résolution spatiale des images présentées est de $39 \mu\text{m}$ pour un temps d'acquisition de 17 minutes par section de grain.**

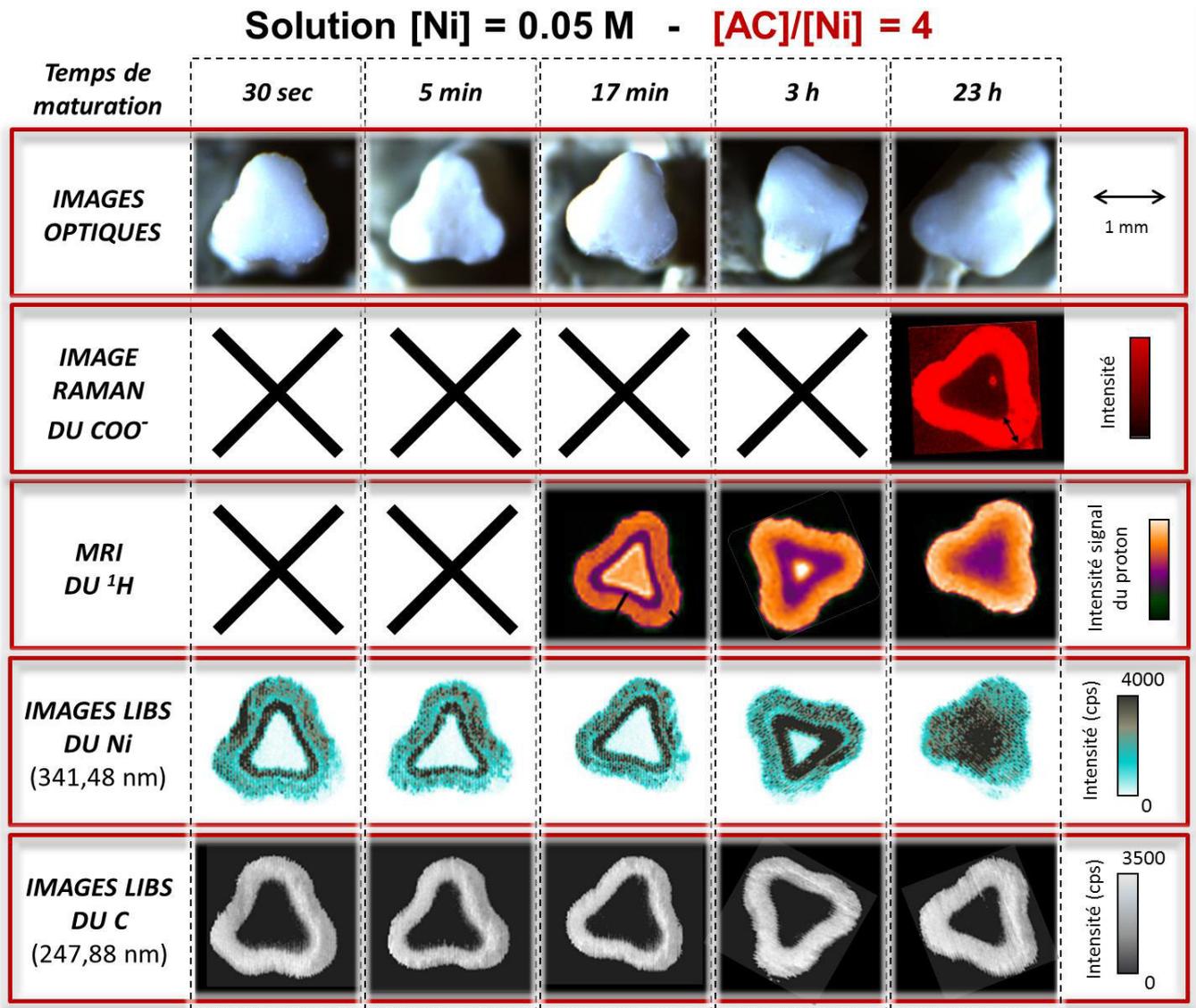


Figure 161 : Analyses Raman, MRI et LIBS de la maturation ([Ni] = 0,05 M et [AC]/[Ni] = 4)

Sur les images Raman, l'intensité du signal est corrélée à la présence du groupe COO⁻ sur la section, traceur de l'AC, et les zones sombres correspondent à l'absence d'AC. L'image observée montre une répartition en croûte des citrates. **Cette image possède une résolution spatiale de 16 µm et correspond à un temps d'acquisition total d'environ 10h.**

Les images LIBS observées possèdent une résolution spatiale de 20 µm pour un temps d'acquisition de 1 à 2 minutes par section de grains. Les résultats obtenus par LIBS permettent une analyse directe et sans ambiguïté de la répartition élémentaire du Ni et du C (traceur de l'AC) dans les sections imprégnées. Le temps d'acquisition très court du LIBS permet de caractériser le système aux plus faibles temps de maturation (30 secondes), le premier temps de maturation accessible par analyse MRI étant de 17 minutes, et la technique Raman ne permet de caractériser que les grains à l'équilibre, du fait des temps d'acquisition très longs.

Les observations tirées de l'imagerie LIBS s'avèrent en outre cohérentes avec les observations tirées des analyses Raman et MRI.

Après 17 minutes de maturation, on retrouve bien un liseré de surconcentration de Ni sur les images LIBS, à quelques centaines de microns du bord du grain, comme observé en MRI. En outre, l'importante sensibilité de la LIBS permet de faire une observation supplémentaire : la périphérie du grain, du bord de la section et jusqu'au liseré, contient également du Ni, mais en teneur plus faible que sur le liseré. Ce résultat n'était pas visible sur les images MRI. Les images LIBS confirment l'absence de Ni (supposée par les résultats de MRI) au cœur du grain (là où le signal ^1H est le plus intense). A l'équilibre (atteint au bout de 23 h) les résultats LIBS permettent d'observer que le Ni tend à être homogène sur l'ensemble de la section du grain. L'imagerie LIBS de la répartition du C (traceur de l'AC) est en parfaite cohérence avec les résultats de l'imagerie Raman à l'équilibre montrant une répartition en croûte des citrates. En outre, la possibilité de caractériser la maturation à temps courts et jusqu'à l'équilibre nous permet de constater qu'en réalité le front d'AC n'évolue pas, durant l'ensemble du processus de maturation, au contraire du Ni dont le transport obéit à une cinétique clairement mise en évidence par les images LIBS.

La Figure 160 s'intéresse au cas d'une solution d'imprégnation à 0,05 mol/L de Ni^{2+} avec un ratio $[\text{AC}]/[\text{Ni}]$ égal à 1,2. Les images LIBS permettent d'observer qu'à temps de maturation très court (30 secondes), le Ni est présent sur une croûte d'environ 250 μm d'épaisseur, avec une surconcentration entre 160 μm et 250 μm du bord, et non détecté au centre de l'extrudé. Quand le temps de maturation augmente, la répartition du Ni s'homogénéise et tend à devenir uniforme pour 23 h. Le C issu de l'AC reste réparti sur une croûte d'épaisseur 160 μm quel que soit le temps de maturation.

La Figure 161 s'intéresse au cas d'une solution d'imprégnation à 0,05 mol/L de Ni^{2+} avec un ratio $[\text{AC}]/[\text{Ni}]$ égal à 4. Après 30 secondes de maturation, le Ni est présent sur une croûte d'environ 330 μm d'épaisseur, avec une surconcentration entre 240 μm et 330 μm du bord, et toujours non détecté au centre. Après 23 h de maturation, la répartition du Ni tend à devenir uniforme. Le C reste réparti sur une croûte d'épaisseur 240 μm quel que soit le temps de maturation.

V.3.C Répartition des éléments en trace au cours de la maturation

Les capacités d'analyse multi-élémentaire et de détection à l'échelle de la ppm de la LIBS ont permis de s'intéresser à la répartition des éléments en traces dans les grains, en fonction du temps de maturation. Ainsi, des phénomènes de migration de certaines impuretés en traces dans le minerai d'alumine, tels que le Mg ou le Ca, ont pu être mis en évidence pour la première fois. La cinétique de ces phénomènes de migration est corrélée à la diffusion du précurseur de la phase active, le Ni. D'autres éléments en traces, comme le Na, ne migrent pas, et montrent une répartition homogène sur les sections de grains durant l'ensemble du processus de maturation. Les résultats de l'imagerie LIBS du Mg, du Ca et du Na dans les grains en fonction de la solution d'imprégnation et du temps de maturation sont donnés en Figure 162 et en Figure 163, respectivement pour un ratio de concentrations molaires $[\text{AC}]/[\text{Ni}] = 1,2$ et pour un ratio $[\text{AC}]/[\text{Ni}] = 4$. Les résultats sont confrontés aux images LIBS de la répartition du Ni discutés précédemment.

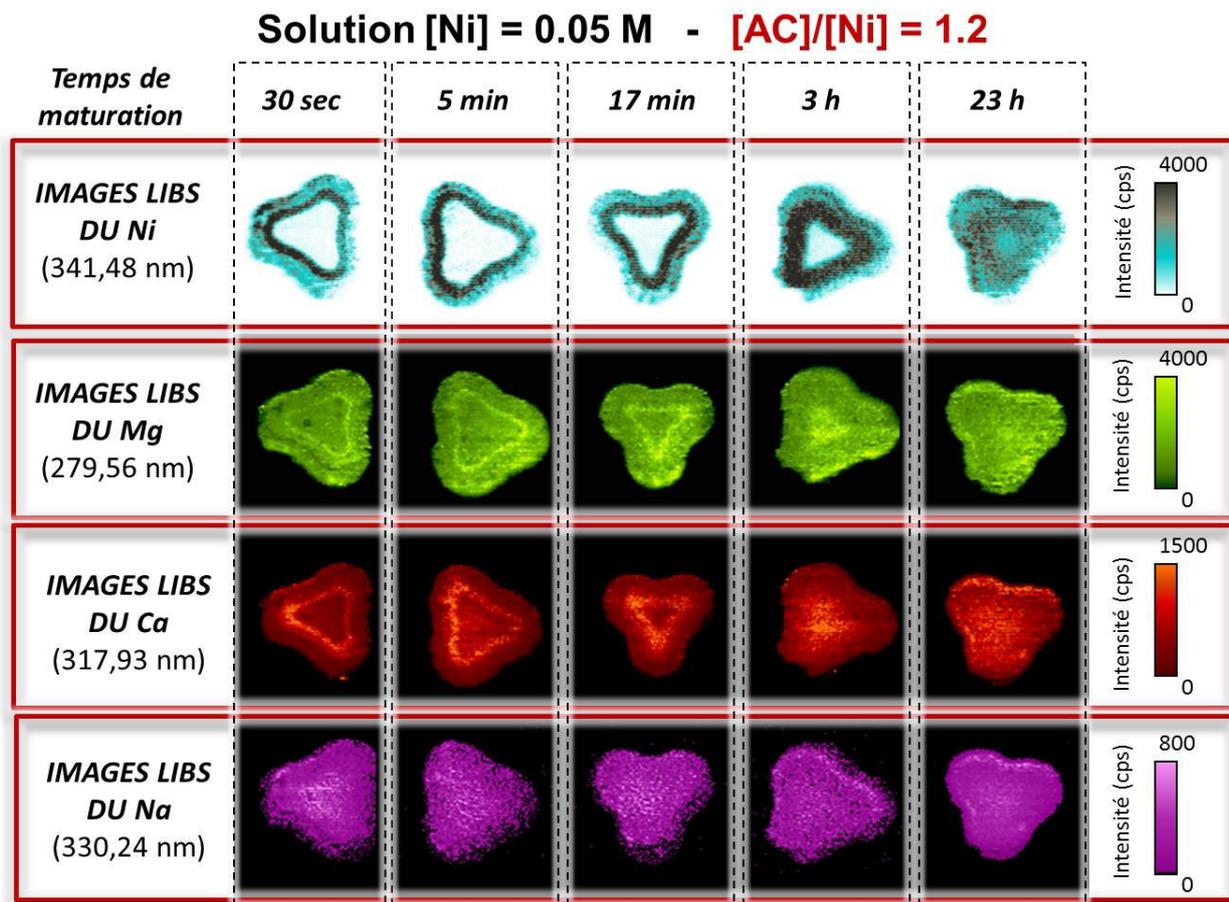


Figure 162 : Images LIBS des traces au cours de la maturation ($[Ni] = 0,05 M$ et $[AC]/[Ni] = 1,2$)

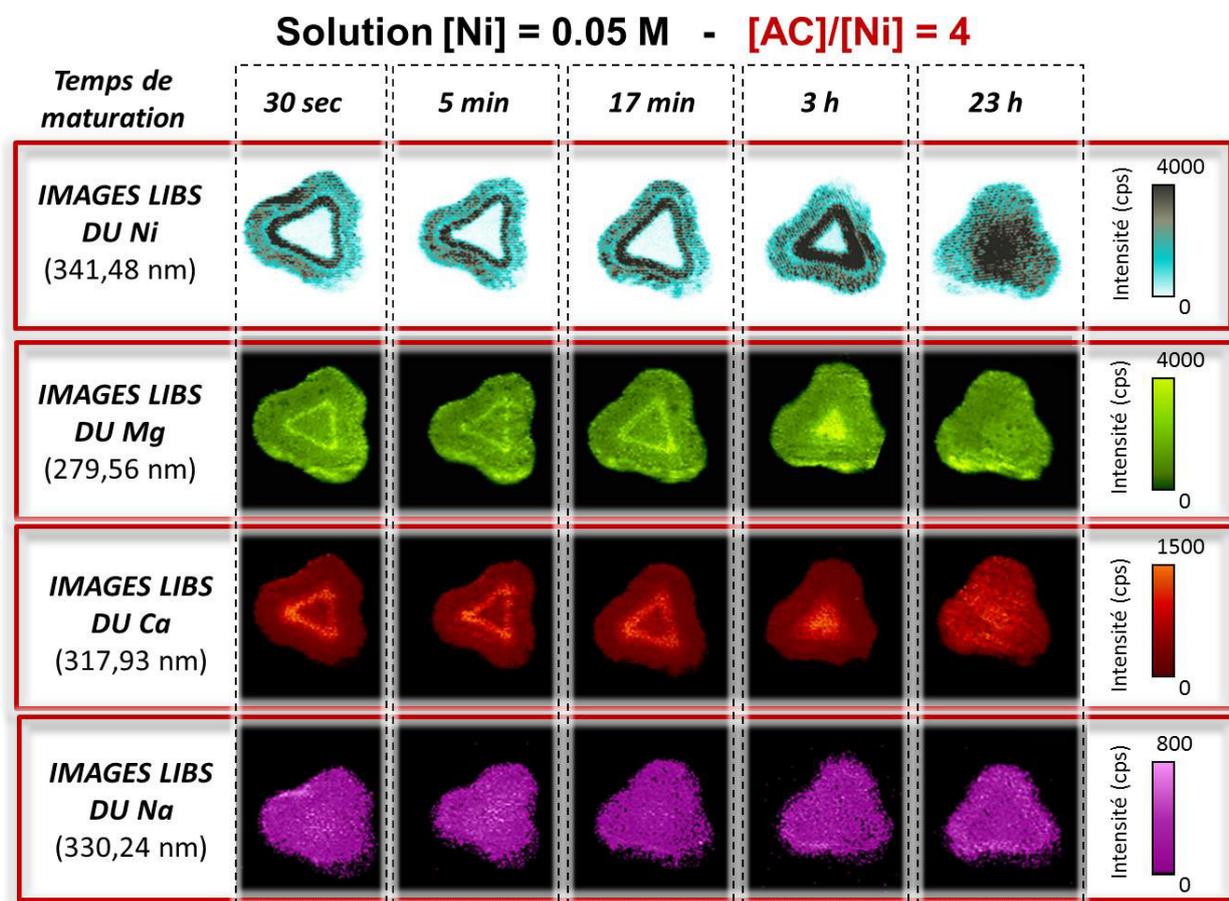


Figure 163 : Images LIBS des traces au cours de la maturation ($[Ni] = 0,05 M$ et $[AC]/[Ni] = 4$)

Dans les deux cas de figure étudiés, la migration du Mg et du Ca montre des tendances similaires. La répartition de ces éléments au cours de la maturation est caractérisée par un liseré de surconcentration, en amont du front de propagation du Ni. La répartition de ces éléments apparaît homogène sur les grains à l'équilibre (lorsque la répartition du Ni est elle-même homogène).

Les phénomènes de migration des impuretés en traces dans les grains, au cours du processus de maturation, sont des phénomènes inattendus, qui n'ont pas pu être observés auparavant. Leur existence pourrait expliquer, en partie, l'allure du signal de NMR obtenu sur les grains imprégnés.

V.3.D Conclusions du chapitre

L'analyse LIBS de catalyseurs humides en sortie du procédé d'imprégnation, a montré un réel potentiel pour le suivi spatial et temporel du transport du Ni, du C, du Mg, du Ca ou du Na au sein de la porosité du grain, au cours du processus de maturation. Le suivi du processus de maturation par analyse LIBS permet la détection multi-élémentaire et simultanée des différents éléments en présence dans la matrice poreuse avec une résolution spatiale et temporelle et des fréquences d'acquisition nettement améliorées par rapport à l'état de l'art. La LIBS a démontré sa capacité pour réaliser le suivi quasi-operando d'un système en évolution, à des temps très courts, inaccessibles avec les techniques de caractérisation par MRI ou Raman, et jusqu'à l'équilibre. Cette caractéristique permet de réaliser un suivi cinétique de la migration des différents éléments mobiles au cours de la maturation, en fonction du ratio de concentrations molaires $[AC]/[Ni]$ de la solution d'imprégnation.

Un autre avantage majeur de la LIBS, vis-à-vis de la caractérisation des grains imprégnés, est sa sensibilité, qui peut être jusqu'à 100 fois supérieure à celle de la NMR ou du Raman. C'est pourquoi l'imagerie LIBS a permis d'observer de façon inédite la présence du Ni aux bords des grains, en aval du liseré de surconcentration du Ni, ainsi que la migration des impuretés de Mg et de Ca en traces, en amont du liseré de surconcentration du Ni.

Les données d'émission optique de la LIBS permettent l'analyse directe des éléments d'intérêt, sans laisser lieu à l'interprétation (contrairement au signal de la NMR du proton) permettant de distinguer clairement les différents phénomènes de migration élémentaire. Enfin, l'étape de la préparation des échantillons pour l'analyse LIBS n'engage aucune étape de séchage ou de calcination (contrairement à l'analyse EPMA), éliminant le risque d'altération de la spéciation chimique des grains avant l'analyse. Ces travaux ont donné lieu au dépôt d'un brevet [255].

VI - RESULTATS – PARTIE 4 – MODELISATION

CHAPITRE VI.1 - Développement d'un modèle de diffusion

Dans cette partie nous établissons un modèle de transport intragranulaire des asphaltènes en simulant le test de diffusion en autoclave mis en œuvre dans la thèse. Le modèle doit nous permettre de progresser dans la compréhension des différents phénomènes physiques mis en jeu dans le cadre des procédés d'HDT.

Dans un premier temps, nous avons développé ce modèle à partir des conclusions de l'étude bibliographique explicitée au chapitre I.2, et notamment des conclusions de la thèse de F. Gaulier [42]. Dans un deuxième temps, nous avons modifié ce modèle afin qu'il soit compatible avec l'allure des profils de diffusion obtenus par LIBS, présentés dans la partie précédente.

Nos objectifs ont été :

- d'identifier les paramètres les plus importants impliqués dans les phénomènes de transport des asphaltènes au sein des catalyseurs ;
- de proposer des valeurs pour ces paramètres basées sur un calage entre nos données simulées et nos données LIBS expérimentales.

Le modèle développé dans ce travail dérive d'un modèle de procédé d'HDT développé en interne pour les catalyseurs d'HDM, et ayant déjà fait l'objet de publication [109]. Le modèle a été construit sur un logiciel de modélisation cinétique de procédés nommé Sirius, développé à IFP Energies nouvelles.

Le logiciel fait appel à un solveur ODE (Ordinary Differential Equation) appelé LSODES pour la résolution du système d'équations différentielles ordinaires à une dimension. Le langage de programmation utilisé est le C++. La mise en œuvre de la programmation orientée objet possède l'intérêt d'une résolution séquentielle et facilite les étapes de débogage du modèle (ainsi il nous est possible d'analyser séparément la contribution de chaque objet).

VI.1.A Hypothèses du modèle

Le modèle considère un ensemble de phénomènes physico-chimiques pour décrire le transport intragranulaire des asphaltènes :

- la description multi-échelle et multi-composants du mélange d'asphaltènes ;
- les processus de transport de matière par diffusion ;
- la cinétique d'une adsorption dynamique ;
- l'évolution de la texture poreuse du support due à la réduction du volume disponible (occlusion);
- l'appauvrissement du surnageant à mesure de la diffusion et de l'adsorption.

Nous avons estimé les phénomènes négligeables et ceux prépondérants.

Les hypothèses posées dans le cadre du modèle proposé sont les suivantes :

- Les limitations diffusionnelles externes peuvent être négligées (on considère le double film autour des supports catalytiques très peu épais et d'influence négligeable), seule la diffusion à l'intérieur du support est prise en compte ;
- La diffusion restreinte est décrite par l'approche de Spry & Sawyer [63];
- Les coefficients de diffusion moléculaires **initiaux** sont calculés à partir du formalisme de Stokes-Einstein (cohérent à faible concentration) et assimilés aux coefficients de diffusion browniens D_∞ (ces valeurs initiales seront optimisées lors du calage) ;
- Les processus de transport de matière par diffusion de surface sont négligés ;
- L'adsorption des lumps asphalténiques à la surface du support est réversible, décrite par un modèle de Langmuir, associé à une cinétique compétitive entre chaque lump ;
- L'adsorption du solvant (toluène) à la surface du support est négligée ;
- Les volumes molaires de chaque lump sont égaux en phase liquide et en phase adsorbée.

VI.1.B Description du système

Le système décrit dans le modèle se compose d'une unité réacteur « batch » (modélisant l'autoclave) considérée comme une enceinte fermée, isotherme et isobare, composée d'une seule tranche. Au sein du batch, le liquide est considéré homogène, décrit en lumping, par un lump de toluène et par sept lumps d'asphaltènes. Les supports catalytiques extrudés, baignant dans le liquide, sont décrits par un modèle simple de particule cylindrique, discrétisée en n tranches. Le système est considéré en régime dynamique pur.

Pour simplifier le problème, nous nous plaçons dans des conditions monophasiques, en phase liquide, en négligeant la fraction de toluène qui passe à l'état de vapeur après montée en température. On considère le toluène en conditions sub-critiques. Le système modélisé est représenté en Figure 164.

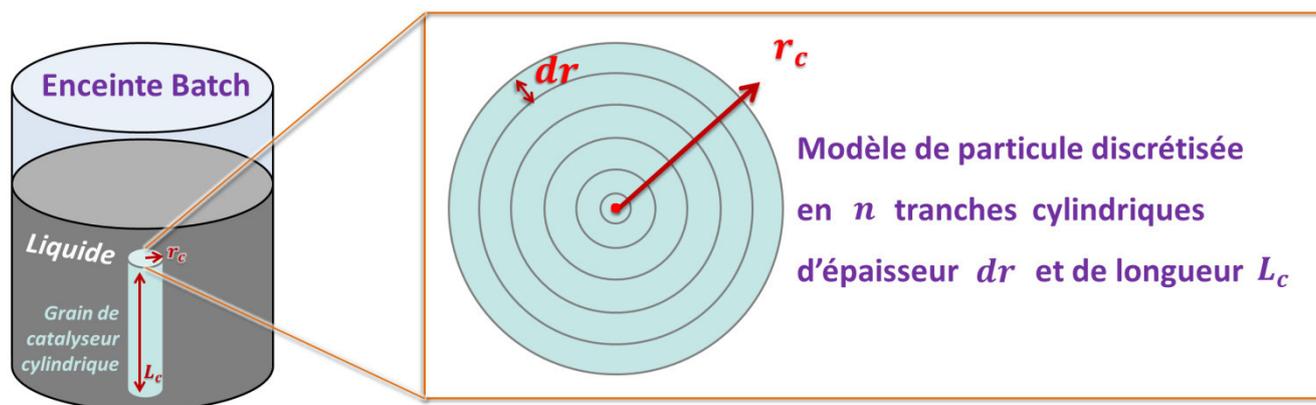


Figure 164 : Représentation schématique du système tel que modélisé

Tous les grains sont considérés identiques au sein du batch. On simule N_c grains de longueur L_c , de rayon r_c , de volume V_c et de densité ρ_c pour correspondre à la masse expérimentale du lot de grains, notée m_c , selon l'Équation 24.

$$N_c = \frac{m_c}{\pi \cdot L_c \cdot r_c^2 \cdot \rho_c} = \frac{m_c}{V_c \cdot \rho_c} \quad \text{Équation 24}$$

Chaque grain modélisé est un extrudé d'alumine γ de géométrie **cylindrique** discrétisée en n tranches de phases continues. Au sein de chaque tranche on considère un gradient de diffusion radiale. Les tranches sont d'épaisseur dr , de volume V_{tr} et on considère une surface de transfert S_{tr} à l'entrée de chaque tranche. On néglige la diffusion selon la longueur L_c ainsi que par les extrémités de l'extrudé.

Les grains sont définis par les caractéristiques texturales suivantes : un rayon moyen de pore r_p , un taux de porosité ϵ_p , une tortuosité τ_p et un volume poreux V_p . La géométrie des pores est considérée cylindrique. Les paramètres d'entrée du modèle décrivant les grains sont donnés dans le Tableau 71.

Paramètres	Signification	Unité dans le modèle	Valeur d'entrée
V_R	Volume interne du réacteur batch	m ³	5,0E-5
m_c	Masse totale de supports catalytiques	kg	2,1E-3
r_c	Rayon d'un grain cylindrique	m	1,15E-3
L_c	Longueur d'un grain cylindrique	m	6,00E-3
V_c	Volume d'un grain cylindrique	m ³ _{support}	2,49E-8
n	Nombre de tranches considérées dans le grain	/	50
ρ_c	Densité de grain du support catalytique	kg.m ⁻³ _{support}	9,33E+2
$\rho_{Al_2O_3}$	Densité structurale du grain (alumine)	kg.m ⁻³ _{alumine}	3,01E+3
r_p	Rayon moyen initial des pores du grain	m	1,37E-8
ϵ_p	Taux de porosité initial du grain	/	0,69
τ_p	Tortuosité	/	2,01
V_p	Volume poreux (BJH) initial du grain	m ³ _{vide}	1,86E-8

Tableau 71 : Paramètres d'entrée du modèle pour la description du batch et du grain

Les paramètres r_p , ϵ_p , V_p et la densité structurale du grain $\rho_{Al_2O_3}$ ont été obtenus par porosimétrie au mercure et désorption d'azote selon les méthodes décrites au chapitre II.2. L'erreur relative associée à la détermination de $\rho_{Al_2O_3}$ par porosimétrie mercure est de 10%.

La valeur expérimentale du volume poreux V_p mesurée par adsorption d'azote est donnée en mL.g⁻¹, mais l'unité interne au modèle pour les volumes est le m³. On pose l'Équation 25 pour convertir et recalculer V_p , en utilisant V_c , le volume du grain cylindrique, en Équation 26.

$$V_p(m^3) = \frac{V_p(mL/g) \cdot \rho_c(kg/m^3) \cdot V_c(m^3)}{10^3} \quad \text{Équation 25}$$

$$V_c = \pi \cdot L_c \cdot r_c^2 \quad \text{Équation 26}$$

Le système est paramétrable. L'utilisateur peut choisir d'en modifier les caractéristiques dans l'interface graphique (IHM : Interaction Homme-Machine) sans qu'aucune modification ne soit apportée au code source.

VI.1.B.a Composition de la phase liquide

Comme explicité dans la partie bibliographique, la composition chimique du mélange d'asphaltènes est complexe et dépend de plusieurs paramètres, dont la nature des asphaltènes et la nature du solvant. Dans notre système, nous modélisons un mélange d'asphaltènes de type Safaniya baignant dans le toluène. Afin de proposer un regroupement par famille du mélange d'asphaltènes nous nous sommes appuyés sur différents travaux issus de la littérature. Les travaux choisis portent exclusivement sur l'analyse élémentaire par spectrométrie de masse de mélanges solvant et asphaltènes ou de RSV de type Safaniya [272,273] ou se focalisent exclusivement sur la structure chimique des composés à base de porphyrines [56,274]. Les familles majoritaires en présence dans le mélange d'asphaltènes sont :

- les entités hydrocarbonées aromatiques de structure $C_7H_7N_7O_7S_7$;
- les entités comprenant un noyau porphyrine de Ni de structure $C_7H_7N_4Ni_7$;
- les entités comprenant un noyau porphyrine de V de structure $C_7H_7N_4V_7O_7$;
- les entités comprenant un noyau porphyrine de V et S de structure $C_7H_7N_4V_7O_7S_7$.

Afin de limiter la complexité du modèle nous souhaitons nous limiter à 7 lumps d'asphaltènes. C'est pourquoi nous choisissons de représenter chaque famille de molécules d'asphaltènes par une formule chimique moyenne (lumping). Ces formules correspondent à celles des molécules d'abondance relative majoritaire d'après les résultats de l'état de l'art obtenus par spectrométrie de masse des asphaltènes Safaniya [56,272–274].

La phase d'étude bibliographique nous a permis d'obtenir, en outre, des informations sur le comportement à l'agrégation des asphaltènes, en fonction de leur concentration en solution. L'agrégation primaire des molécules en nano-agrégats se produit sur une gamme de concentrations entre 50 et 200 ppm [50]. L'agrégation secondaire des nano-agrégats en clusters s'observe à partir de quelques g/L dans le toluène [51]. Dans notre cas nous utilisons une solution d'asphaltènes à 2% massique, soit 1,7 g/L d'asphaltènes dans le toluène. Ainsi nous faisons l'hypothèse d'une coexistence de molécules et d'agrégats primaires (nano-agrégats) dans la solution initiale. Le Tableau 72 résume la description de la solution d'asphaltènes en lumping proposée dans le modèle.

Famille	Lump	Type	Formule moyenne	r_{gyr}	Masse molaire	Masse initiale
Solvant	Toluène	molécule	C_7H_8	0,015 nm	92,14 g/mol	36,46 g
Hydrocarbonés aromatiques	Asp ₁	molécule	$C_{33}H_{44}NOS$	1,5 nm	$M_1 = 502,77$ g/mol	$m_1 = 0,108110$ g
	Asp ₂	agrégat	$C_{148.5}H_{198}N_{4.5}O_{4.5}S_{4.5}$	3,2 nm	$M_2 = 2288,16$ g/mol	$m_2 = 0,630334$ g
Espèces porphyrines de Ni	Asp ₃	molécule	$C_{30}H_{30}N_4Ni$	1,5 nm	$M_3 = 505,28$ g/mol	$m_3 = 287^{E-6}$ g
	Asp ₄	agrégat	$C_{135}H_{135}N_{18}Ni_{4.5}$	3,2 nm	$M_4 = 2299,57$ g/mol	$m_4 = 927^{E-6}$ g
Espèces porphyrines de V	Asp ₅	molécule	$C_{29}H_{31}N_4VO$	1,5 nm	$M_5 = 501,52$ g/mol	$m_5 = 336^{E-6}$ g
	Asp ₆	agrégat	$C_{130.5}H_{139.5}N_{18}V_{4.5}O_{4.5}$	3,2 nm	$M_6 = 2282,44$ g/mol	$m_6 = 2896^{E-6}$ g
Espèces porphyrines de V et S	Asp ₇	molécule	$C_{41}H_{42}N_4VOS$	1,75 nm	$M_7 = 689,80$ g/mol	$m_7 = 1110^{E-6}$ g

Tableau 72 : Regroupement par familles proposé pour décrire la solution d'asphaltènes

Les formules chimiques moyennes proposées pour les lumps-agrégats se justifient par le calcul du nombre moyen de molécules par nano-agrégat, égal à 4,5 dans notre modèle. Le nombre moyen de molécules par nano-agrégat a été calculé à partir de l'équation reliant la masse molaire à la taille des asphaltènes, identifiée lors de l'étude bibliographique [48] et rappelée ci-dessous.

$$M_i = \alpha \cdot (r_{gyr}^i)^2 \quad \text{Équation 27}$$

Dans cette relation M_i est la masse moléculaire moyenne de l'entité asphalténique i , exprimée en g/mol, r_{gyr}^i est son rayon de giration en Å, et α est une constante.

Les conclusions des travaux de A.R. Hortal et de J. Eyssautier [46,47] ont permis d'identifier des tailles moyennes pour les molécules d'asphaltènes et pour les agrégats primaires, égales respectivement à 1,5 nm et à 3,2 nm. Nous attribuons donc une taille de 1,5 nm aux lumps de molécules Asp₁, Asp₃ et Asp₅. En effectuant le ratio des masses moléculaires par la taille des lumps de molécules nous avons calculé un coefficient $\alpha = 2,24$ pour chaque famille. La masse moléculaire des agrégats Asp₂, Asp₄ et Asp₆ a ainsi été calculé à partir de l'Équation 27 en prenant un rayon de giration moyen de 3,2 nm et $\alpha = 2,24$. Pour chaque famille, le ratio des masses moléculaires agrégats/molécules est égal à 4,5 ($\pm 0,07$, en fonction de la famille considérée). Le lump Asp₇ a été traité différemment pour prendre en compte son nombre d'atomes de carbone supérieur à celui des autres lumps de molécules. Plutôt que de lui attribuer une taille moyenne de 1,5 nm nous avons recalculé sa taille moyenne théorique d'après l'Équation 27 (en prenant toujours $\alpha = 2,24$) et obtenu une taille de 1,75 nm pour cette molécule de taille intermédiaire.

L'ajustement des masses initiales de chaque lump dans le mélange d'asphaltènes a été effectué en posant sept équations issues des données expérimentales. La première équation posée correspond à la conservation de la masse (Équation 28) puisque nous connaissons la masse totale d'asphaltènes introduite dans la solution (paramètre expérimental).

$$m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_7 = 0,744 \quad \text{Équation 28}$$

Quatre équations supplémentaires peuvent être posées à partir des répartitions en masse des asphaltènes données par le couplage de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec l'ICP-MS [275,276]. Nous utiliserons les résultats obtenus dans la thèse de F. Gaulier [42]. Nous disposons donc :

- d'un spectre obtenu par analyses SEC couplées à la mesure de l'indice de réfraction (SEC-RI) de la solution initiale, donnant la distribution globale en poids des espèces dans la solution initiale ;
- de 3 spectres issus d'analyse SEC couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (SEC-ICP-HRMS) de la solution initiale, donnant la distribution des espèces contenant respectivement du Ni, du V et du S.

Les données SEC sont caractérisées par une distribution relativement homogène, mais qui semble toutefois distinguer des poids moléculaires majoritaires, caractérisés par des maxima locaux. Notre modèle prend seulement en compte deux échelles de tailles : agrégats et molécules. En outre, dans le groupe des molécules, nous avons définis de « petites » molécules (nombres de carbones = 29, 30 et 33) et des molécules de taille intermédiaire (nombre de carbones = 41). Nous avons alors défini différentes gammes de poids moléculaires, identifiées sur les spectres, délimitées aux minima locaux et aux points d'inflexion, comme illustré en Figure 165.

Lumps contenant du S		Lumps contenant du Ni		Lumps contenant du V	
Asp ₁	C ₃₃ H ₄₄ NOS	Asp ₃	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ Ni	Asp ₅	C ₂₉ H ₃₁ N ₄ VO
Asp ₂	C _{148.5} H ₁₉₈ N _{4.5} O _{4.5} S _{4.5}	Asp ₄	C ₁₃₅ H ₁₃₅ N ₁₈ Ni _{4.5}	Asp ₆	C _{130.5} H ₁₃₅ N ₁₈ V _{4.5} O _{4.5}
Asp ₇	C ₄₁ H ₄₂ N ₄ VOS			Asp ₇	C ₄₁ H ₄₂ N ₄ VOS
Avec M ₂ = 4.5 M ₁		Avec M ₄ = 4.5 M ₃		Avec M ₆ = 4.5 M ₅	

Tableau 73 : Classification élémentaire des lumps d'asphaltènes

Nous effectuons ainsi l'approximation grossière que les ratios des aires, entre les différentes distributions identifiées, peuvent être assimilés aux ratios des masses dans notre modèle, entre molécules et agrégats d'une part, entre molécules « petites » et intermédiaires d'autre part, et enfin entre molécules d'asphaltènes et solvant (seulement sur le spectre SEC-RI). L'exploitation des spectres de SEC-RI et de SEC-HRMS du S, du V et du Ni telle que proposée dans l'exemple en Figure 165, nous permet de définir les quatre relations ci-dessous, entre les masses initiales des différents lumps dans la solution.

$$m_2 = 5,83 m_1 \quad \text{Équation 29}$$

$$m_4 = 3,23 m_3 \quad \text{Équation 30}$$

$$m_6 = 8,62 m_5 \quad \text{Équation 31}$$

$$m_6 = 2,63 m_7 \quad \text{Équation 32}$$

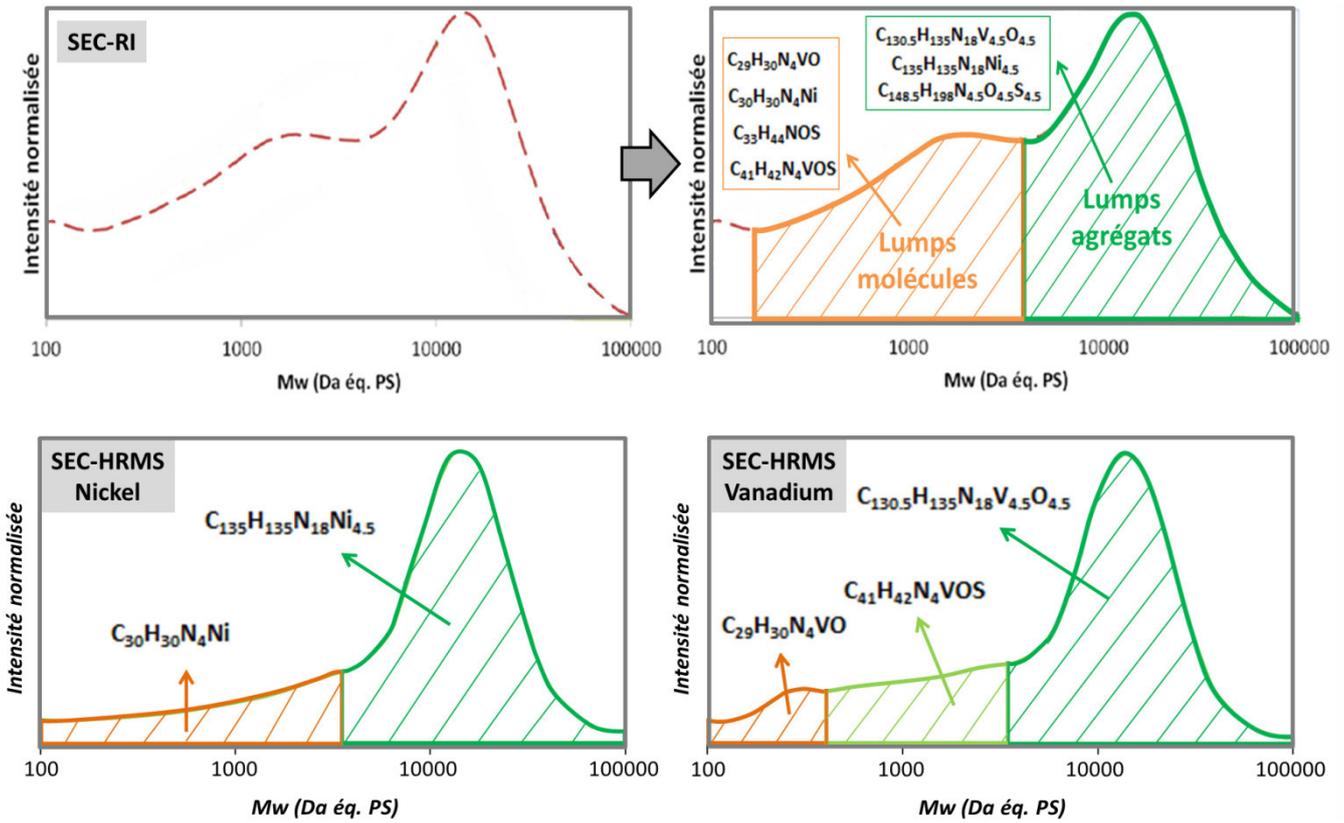


Figure 165 : Spectres SEC-RI et SEC-HRMS de la solution initiale et délimitation en familles

L'identification des sept masses initiales inconnues nécessite trois équations supplémentaires, posées en écrivant les bilans-matière du Ni et du V dans la solution. Les teneurs élémentaires en Ni et en V des asphaltènes Safaniya (Tableau 63) valent respectivement 225 et 708,5 $\mu\text{g/g}$. Nous définissons alors m_{Ni} et m_{V} , respectivement les masses initiales de Ni et de V dans la solution, égales à 141 et 409 μg . Nous posons M_{Ni} et M_{V} , respectivement les masses molaires du Ni et du V, égales à 58,69 et 50,94 g/mol. Le bilan-matière du Ni est exprimée par l'Équation 33, et celui du V est exprimé par l'Équation 34.

$$\frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} = \frac{m_3 + m_4}{M_3} \quad \text{Équation 33}$$

$$\frac{m_{\text{V}}}{M_{\text{V}}} = \frac{m_5 + m_6 + m_7}{M_5} + \frac{m_7}{M_7} \quad \text{Équation 34}$$

En résolvant notre système d'équations, incluant les équations 4 à 10, nous attribuons aux masses initiales les valeurs données dans le Tableau 72.

Finalement nous écrivons le bilan-matière du C, donné en Équation 35, avec $m_{\text{C}} = 0,609$ g et $M_{\text{C}} = 12,01$ g/mol, respectivement la masse initiale dans la solution, et la masse molaire, de C.

$$\frac{m_{\text{C}}}{M_{\text{C}}} = 33 \frac{m_1 + m_2}{M_1} + 30 \frac{m_3 + m_4}{M_3} + 29 \frac{m_5 + m_6}{M_5} + 41 \frac{m_7}{M_7} \quad \text{Équation 35}$$

Ce bilan nous permet de vérifier la cohérence de nos valeurs de masses initiales obtenues par le calcul. Nous comparons le ratio théorique en Équation 36 avec le bilan de C obtenu par le calcul donné en Équation 37.

$$\frac{m_C}{M_C} = 0,05 \quad \text{Équation 36}$$

$$33 \frac{m_1 + m_2}{M_1} + 30 \frac{m_3 + m_4}{M_3} + 29 \frac{m_5 + m_6}{M_5} + 41 \frac{m_7}{M_7} = 0,0488 \quad \text{Équation 37}$$

On constate que le bilan obtenu par calcul est proche du bilan théorique avec une erreur relative de 2,4 %.

VI.1.C Transport des asphaltènes dans le support catalytique

VI.1.C.a Description de la diffusion

Nous définissons D_{mol}^i , le coefficient de diffusion moléculaire du lump i , assimilé au coefficient de diffusion Brownien D_∞ calculé à partir du formalisme de Stokes-Einstein (Équation 3 au § I.2.B.a) en prenant $r_H = 0,58 \cdot r_{gyr}$ (tel qu'introduit par [277] pour les asphaltènes de type Safaniya). **Les valeurs de D_{mol}^i sont des valeurs cibles à optimiser, pour chaque lump asphalténique, par ajustement entre valeurs simulées et valeurs expérimentales.** Les valeurs calculées à partir du formalisme de Stokes-Einstein, données dans le Tableau 74, ne servent qu'à une initialisation réaliste.

Lump	Toluène	Asp ₁	Asp ₂	Asp ₃	Asp ₄	Asp ₅	Asp ₆	Asp ₇
D_∞ (m ² .s ⁻¹)	23E-10	7,5E-10	3,5E-10	7,5E-10	3,5E-10	7,5E-10	3,5E-10	6,4E-10

Tableau 74 : Initialisation des coefficients de diffusion moléculaires

Les interactions qui existent entre les différents lumps durant la diffusion sont négligées. Au sein du grain catalytique, nous calculons la diffusion restreinte à partir de la loi de Spry & Sawyer [63], telle que définie par l'Équation 38. Pour chaque incrément de temps t , l'expression du coefficient de diffusion restreinte D_{eff}^i pour un lump i est calculé dans chaque tranche (D_{eff}^i est variable selon l'axe radial r) en prenant en compte sa taille définie par r_{gyr}^i :

$$D_{eff}^i(r, t) = D_{mol}^i \cdot \frac{\varepsilon_p(r, t)}{\tau_p} \cdot \left[1 - \frac{r_{gyr}^i}{r_p(r, t)} \right]^4 \quad \text{Équation 38}$$

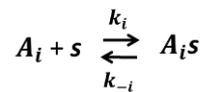
Cette loi concerne toutes les entités asphalténiques car dans chaque tranche et pour tout temps t on a la taille des lumps d'asphaltènes de l'ordre de grandeur du rayon des pores r_p . Dans le cas du toluène, le facteur

$\left[1 - \frac{r_{gyr}^i}{r_p(r, t)} \right]^4$ est proche de 1 car $r_{gyr}^{toluène} \ll r_p$.

VI.1.C.b Cinétique de l'adsorption

L'alumine est une surface hydrophile possédant des groupements OH en surface. Le toluène possède un caractère purement hydrophobe et engrange donc très peu d'interaction avec la surface d'alumine. C'est pourquoi nous avons choisi de négliger l'interaction entre le toluène et la surface du support catalytique dans le modèle. En revanche les asphaltènes peuvent présenter un caractère à la fois hydrophile et hydrophobe. Une attention particulière est portée sur la description des phénomènes d'adsorption qui existent entre les entités asphalténiques et l'alumine.

Nous décrivons une adsorption dynamique. Notre système se compose de 7 espèces impliquées dans les phénomènes d'adsorption (les 7 lumps asphalténiques). D'après les hypothèses que nous posons, les espèces subissent une adsorption réversible et compétitive. Pour chaque lump i considéré, l'adsorption réversible, sur un site d'adsorption s , peut s'écrire de la manière suivante :



Où A_i est le lump i en phase liquide, $A_i s$ est le lump i en phase adsorbée, k_i est la constante cinétique d'adsorption du lump i , k_{-i} est la constante cinétique de désorption du lump i . Nous définissons également une constante d'équilibre $k_{\text{éq}}^i$ égale au ratio des constantes de vitesse, comme illustré par l'Équation 16.

$$k_{\text{éq}}^i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad \text{Équation 39}$$

Ce paramètre est calé manuellement en fonction des données expérimentales de la thèse de F. Gaulier donnant les isothermes d'adsorption pour le type de support catalytique et la famille d'asphaltènes modélisés.

Pour décrire l'adsorption, une autre façon de procéder aurait été de prendre en compte la concentration en sites actifs libres (C^*) dans le terme de réaction directe d'adsorption et de supposer que la concentration totale en sites actifs (C_{tot}) peut s'exprimer par la somme $\sum C_S^i + C^* = C_{\text{tot}}$ et est invariante. Dans la thèse on choisit de décrire l'adsorption par la cinétique donnée en Équation 40, où le numérateur s'assimile à un modèle de réaction réversible du premier ordre et le dénominateur est posé pour prendre en compte la compétition des différentes espèces à l'adsorption.

$$\frac{\partial C_L^i(t)}{\partial t} = \frac{-k_i \cdot C_L^i(t) + k_{-i} C_S^i(t)}{1 + \sum_{j=1}^7 b_j \cdot C_L^j(t)} \quad \text{Équation 40}$$

Avec C_L^i la concentration du lump i en phase liquide, C_S^i la concentration du lump i en phase adsorbée, b_j le coefficient thermodynamique d'adsorption du lump j .

Les constantes cinétiques et les coefficients thermodynamique des asphaltènes Safaniya dans le cas d'une adsorption réversible et compétitive sur l'alumine ne sont pas connus, donc ces paramètres devront être optimisés à partir de l'ajustement entre les données simulées et les données expérimentales.

Toutefois, F. Gaulier a calculé un coefficient thermodynamique d'adsorption $b_{Langmuir} = 4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dans le cas d'une isotherme de Langmuir pour les asphaltènes Safaniya, s'adsorbant dans les mêmes supports catalytiques que ceux que nous modélisons. Nous proposons donc d'initialiser les paramètres b_j du modèle à partir de l'Équation 41, pour s'approcher d'un ordre de grandeur réaliste.

$$b_j = \frac{M_{Asp}^{Moy}}{b_{Langmuir} \cdot \rho_{solution}} \quad \text{Équation 41}$$

Où $\rho_{solution}$ est la masse volumique de la solution que nous calculons à partir de l'Équation 42, avec ρ_{tol} et ρ_{Asp} les masses volumiques du toluène et des asphaltènes, égales à $867 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $1220 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement [278]. V_{tol} et V_{Asp} sont les volumes expérimentaux de toluène et d'asphaltènes et $V_{solution}$ est le volume total de la solution.

$$\rho_{solution} = \frac{\rho_{tol} \cdot V_{tol} + \rho_{Asp} \cdot V_{Asp}}{V_{solution}} \cong 881 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \quad \text{Équation 42}$$

M_{Asp}^{Moy} est la masse molaire moyenne du mélange d'asphaltènes en mg/mol, calculé selon l'Équation 43. Nous avons considéré M_{Asp}^{Moy} comme la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de molécules de chaque lump d'asphaltènes dans le mélange. Cela correspond à la masse molaire de la molécule de formule brute moyenne du mélange.

$$M_{Asp}^{Moy} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} \cong 1502,918 \text{ g/mol} \quad \text{Équation 43}$$

L'application numérique nous donne finalement $b_j \cong 0,430 \text{ m}^3/\text{mol}$. Pour l'initialisation, les paramètres b_j ont été pris égaux pour chaque lump asphalténique.

VI.1.C.c Bilans de matière de la particule

Le bilan de matière sur un procédé, pour un composé i donné, doit vérifier l'Équation 44 écrite d'après la loi de conservation de la masse énoncée par Lavoisier en 1777. Dans notre modèle l'unité du bilan est le $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$.

$$\text{entrée} + \text{source} = \text{sortie} + \text{accumulation} \quad \text{Équation 44}$$

VI.1.C.c.i Equation-bilan dans la phase solide

On cherche à écrire, pour chaque lump i , l'équation régissant l'évolution de la concentration en phase adsorbée C_S^i au sein de la porosité du support, **dans une tranche donnée**, en fonction du temps t .

Les termes « entrée » et « sortie », correspondant aux débits de composé i sous forme adsorbée respectivement en « entrée » et en « sortie » de la tranche considérée, sont nuls (pas de diffusion de surface).

$$\text{Entrée} = 0 \quad \text{Équation 45}$$

$$\text{Sortie} = 0 \quad \text{Équation 46}$$

Le terme « source » dans la phase adsorbée s'exprime selon l'Équation 47.

$$\text{Source} = \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_i) \cdot \rho_c \cdot V_{tr}(r) \cdot \varepsilon_P(r) \quad \text{Équation 47}$$

Où μ_{ij} est le coefficient stœchiométrique de la réaction d'adsorption j du composé i et R_i est la vitesse d'adsorption du composé i et peut s'écrire comme en Équation 48.

$$R_i = \frac{-k_i \cdot C_L^i(t) + k_{-i} C_S^i(r, t)}{1 + \sum_{j=1}^7 b_j \cdot C_L^j(r, t)} \quad \text{Équation 48}$$

Le terme « accumulation » dans la phase adsorbée correspond à l'Équation 49.

$$\text{Accumulation} = V_{tr}(r) \cdot \varepsilon_P(r) \cdot \frac{\partial C_S^i(t)_{(mol/m^3_{support})}}{\partial t} \quad \text{Équation 49}$$

Ce qui nous donne, d'après l'Équation 44, le bilan de matière ci-dessous pour tout composé i en phase adsorbée dans une tranche donnée à la position r , en fonction de t :

$$\frac{\partial C_S^i(t)_{(mol/m^3_{support})}}{\partial t} = - \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_i) \cdot \rho_c \quad \text{Équation 50}$$

A noter que le second membre de l'Équation 50 est positif ou nul car $\mu_{ij} = -1$ lorsque l'adsorption a lieu (pour les lumps d'asphaltènes) et $\mu_{ij} = 0$ sinon (pour le toluène).

VI.1.C.c.ii Dans la phase liquide

Dans la mise en œuvre de l'expérience, le liquide est fortement agité. Ceci explique qu'on puisse négliger la présence d'un double film stagnant autour de la particule. On écrit pour tout lump i , l'équation régissant l'évolution de la concentration en phase liquide C_L^i , en fonction du temps t .

Le terme « entrée » correspond au débit de composé i entrant dans une tranche à la position r :

$$\mathbf{Entrée} = -D_{eff}^i \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_P(r) \cdot S_{tr}(r) \cdot \frac{\partial C_L^i(r)}{\partial r} \right) \quad \text{Équation 51}$$

Le coefficient de diffusion restreinte D_{eff}^i est variable en fonction du rayon r du catalyseur, d'une tranche à l'autre, mais il est considéré constant au sein de la tranche d'épaisseur dr (ce qui explique que celui-ci ne soit pas inclus dans la dérivée spatiale). Sa variation est prise en compte en le recalculant de manière itérative entre chaque tranche, avant de poser le bilan dans la tranche suivante. Afin de procéder ainsi, nous faisons l'hypothèse que le coefficient de diffusion restreinte varie peu selon l'axe radial r (ce qui est sous-entendu ici est que le bouchage du réseau poreux reste loin du seuil de percolation). Nous précisons que le modèle prend en compte un critère d'arrêt, qui recalcule ε_P dans chaque tranche, afin de s'assurer qu'on ne s'approche effectivement pas trop du seuil de percolation. Notre hypothèse (faible variation de D_{eff}^i selon r) peut être vérifiée en s'assurant que la dérivée spatiale du coefficient D_{eff}^i reste faible, en traçant l'évolution de D_{eff}^i en fonction de r et en s'intéressant à la pente du tracé.

Le terme « sortie » correspond au débit de composé i sortant d'une tranche à la position r :

$$\mathbf{Sortie} = -D_{eff}^i \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_P(r) \cdot S_{tr}(r) \cdot \frac{\partial C_L^i(r)}{\partial r} \right) \cdot dr - \varepsilon_P(r) \cdot S_{tr}(r) \cdot \frac{\partial C_L^i(r)}{\partial r} \right) \quad \text{Équation 52}$$

Le terme « source » dans la phase liquide s'écrit selon l'Équation 53.

$$\mathbf{Source} = \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_j) \cdot \rho_c \cdot V_{tr}(r) \cdot \varepsilon_P(r) \quad \text{Équation 53}$$

Le terme « accumulation » dans la phase liquide s'écrit selon l'Équation 54.

$$\mathbf{Accumulation} = V_{tr}(r) \cdot \varepsilon_P(r) \cdot \frac{\partial C_L^i(r, t)}{\partial t} \quad \text{Équation 54}$$

Ce qui nous donne, d'après l'Équation 44, le bilan de matière ci-dessous pour tout composé i en phase liquide en fonction de la position r de la tranche considérée et en fonction de t :

$$\frac{\partial C_{liq}^i(r, t)}{\partial t} = \frac{D_{eff}^i}{V_{tr}(r) \cdot \varepsilon_P(r)} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon_P(r) \cdot S_{tr}(r) \cdot \frac{\partial C_L^i(r)}{\partial r} \right) \cdot dr + \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_j) \cdot \rho_c \quad \text{Équation 55}$$

L'expression du bilan de matière dans la phase liquide donnée par l'Équation 55 peut s'intégrer et s'écrire en fonction de la position r de la tranche considérée.

- Dans la tranche à cœur, à $\mathbf{r} = \mathbf{0}$:

$$\frac{\partial C_L^i}{\partial t} = \frac{D_{eff}^i \cdot S_{tr0}}{V_{tr0}} \cdot \frac{(C_L^i(1) - C_L^i(0))}{dr} + \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_i) \cdot \rho_c$$

- Dans la tranche au bord, à $\mathbf{r} = \mathbf{r}_c$:

$$\frac{\partial C_L^i}{\partial t} = \frac{D_{eff}^i}{V_{trc}} \cdot \left(\frac{S_{trrc} \cdot (C_{L_{ext}}^i(t) - C_L^i(r_c, t))}{dr} - \frac{\varepsilon_p(r_c - 1) \cdot S_{trrc-1} \cdot (C_L^i(r_c, t) - C_L^i(r_c - 1, t))}{\varepsilon_p(r_c) \cdot dr} \right) + \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_i) \cdot \rho_c$$

Où $C_{L_{ext}}^i$ est la concentration du lump i dans le surnageant extérieur aux supports catalytiques.

- Dans les tranches intermédiaires, pour $\mathbf{0} < \mathbf{r} < \mathbf{r}_c$:

$$\frac{\partial C_L^i}{\partial t} = \frac{D_{eff}^i}{V_{tr}(r)} \cdot \left(\frac{S_{tr}(r) \cdot (C_L^i(r+1, t) - C_L^i(r, t))}{dr} - \frac{\varepsilon_p(r-1) \cdot S_{tr}(r-1) \cdot (C_L^i(r, t) - C_L^i(r-1, t))}{\varepsilon_p(r) \cdot dr} \right) + \sum_j (\mu_{ij} \cdot R_i) \cdot \rho_c$$

VI.1.D Occlusion du réseau poreux par les dépôts de matière

Dans cette partie nous présentons de quelle manière la réduction de la porosité est prise en compte et calculée à l'intérieur du modèle proposé. A chaque instant \mathbf{t} , le volume **total** de matière adsorbée est calculé à partir de la somme des volumes V_S^i adsorbés de chaque lump i , donné par l'Équation 56 pour toute position \mathbf{r} .

$$V_S^i(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = C_S^i(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \cdot (V_{tr}(\mathbf{r}) - V_{Al_2O_3}(\mathbf{r})) \cdot V_{mol}^i \quad \text{Équation 56}$$

Où $V_{Al_2O_3}(\mathbf{r})$ est le volume d'alumine dans la tranche à la position \mathbf{r} , et V_{mol}^i est le volume molaire du lump i . Les V_{mol}^i ont été définis pour chaque lump i à partir de l'Équation 57 (pour rappel, nous avons posé l'hypothèse que les volumes molaires en phase liquide et en phase adsorbée étaient identiques pour tous lumps) et les valeurs sont données dans le Tableau 75 pour chaque lump.

$$V_{mol}^i (m^3 \cdot kmol^{-1}) = \frac{M_i (kg \cdot kmol^{-1})}{\rho_i (kg \cdot m^{-3})} \quad \text{Équation 57}$$

Où M_i et ρ_i sont respectivement la masse molaire et la masse volumique du lump i . Pour les lumps asphalténiques, $\rho_i = \rho_{Asp}$, la densité structurale des asphaltènes Safaniya secs (mesurée par porosimétrie mercure) égale à $1220 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et considérée identique pour chaque lump asphalténique.

Remarque : pour le toluène, $\rho_i = \rho_{Tol} = 867 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, mais cette donnée n'est pas utilisée dans le cadre du modèle proposé car nous ne considérons pas l'adsorption du toluène sur l'alumine.

Lump	Toluène	Asp ₁	Asp ₂	Asp ₃	Asp ₄	Asp ₅	Asp ₆	Asp ₇
$V_{mol} \text{ (m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}\text{)}$	0,106	0,412	1,876	0,414	1,885	0,411	1,871	0,565

Tableau 75 : Attribution des volumes molaires pour chaque lump

Nous déduisons la variation des paramètres texturaux à chaque pas de temps t .

- le taux de porosité

$$\varepsilon_p(\mathbf{r}, t) = \frac{V_{tr}(\mathbf{r}) - V_{Al_2O_3}(\mathbf{r}) - \sum_i V_S^i(\mathbf{r}, t)}{V_{tr}(\mathbf{r})} \quad \text{Équation 58}$$

- le volume poreux

$$V_p(\mathbf{r}, t) = V_p(\mathbf{r}, \mathbf{0}) - \sum_i V_S^i(\mathbf{r}, t) \quad \text{Équation 59}$$

Où $V_p(\mathbf{r}, \mathbf{0})$ est le volume poreux initial dans la tranche à la position \mathbf{r} , calculé selon l'Équation 60.

$$V_p(\mathbf{r}, \mathbf{0})_{(m^3)} = V_p(\mathbf{r}, \mathbf{0})_{(m^3/kg)} \cdot \rho_c_{(kg/m^3)} \cdot V_{tr}(\mathbf{r})_{(m^3)} \quad \text{Équation 60}$$

Avec $V_{tr}(\mathbf{r})$, le volume d'une tranche située entre $\mathbf{r} = \mathbf{u}d\mathbf{r}$ et $\mathbf{r} = (\mathbf{u} + \mathbf{1})d\mathbf{r}$, calculé selon l'Équation 61.

$$V_{tr}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \pi \cdot L_c \cdot d\mathbf{r}^2 & , \mathbf{u} = \mathbf{0} \\ \pi \cdot L_c \cdot [(\mathbf{u} + \mathbf{1})d\mathbf{r}]^2 - \sum_0^{\mathbf{u}-1} V_{tr}(\mathbf{r}) & , \mathbf{u} \neq \mathbf{0} \end{cases} \quad \text{Équation 61}$$

- le rayon moyen des pores

$$r_p(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{V_p(\mathbf{r}, \mathbf{0}) - \sum_i V_S^i(\mathbf{r}, t)}{\pi \cdot L_p(\mathbf{r})}} \quad \text{Équation 62}$$

Où le paramètre L_p est une longueur de pore fictive, introduite dans le modèle, pour correspondre à la somme de la longueur de tous les pores (supposés cylindriques) mis bout à bout.

L_p est calculée à l'instant initial, dans chaque tranche \mathbf{r} , et considérée constante par rapport à t . Cette valeur est calculée selon l'équation suivante :

$$L_p(\mathbf{r}) = \frac{V_p(\mathbf{r}, \mathbf{0})}{\pi \cdot r_p(\mathbf{r}, \mathbf{0})^2} \quad \text{Équation 63}$$

Enfin, pour éviter de surcharger le modèle de paramètres nous avons choisi de considérer la tortuosité τ_p comme constante au cours du temps, même si celle-ci est supposée varier avec le dépôt, au même titre que le taux de porosité, le volume poreux et le rayon des pores.

VI.1.E Evolution de la composition du surnageant au cours du temps

L'évolution de la composition du surnageant est calculée dans le modèle en fonction de t . Notamment, par le calcul de la variation des $C_{L_{ext}}^i$ les concentrations de chaque lump i dans le surnageant, selon l'Équation 64.

$$C_{L_{ext}}^i(t) = \frac{m_{L_{ext}}^i(t)}{M_i \cdot V_{L_{ext}}(t)} \quad \text{Équation 64}$$

Où $m_{L_{ext}}^i(t)$ est la masse du composé i dans le surnageant à l'instant t , calculé selon l'Équation 65 (bilan global sur l'ensemble des grains du surnageant).

$$m_{L_{ext}}^i(t) = m_{L_{ext}}^i(0) - m_{int}^i(t) \quad \text{Équation 65}$$

Avec $m_{L_{ext}}^i(0)$ la masse initiale du composé i dans la solution, et $m_{int}^i(t)$ la masse totale du composé i ayant pénétré dans les grains catalytiques à l'instant t .

Le paramètre $V_{L_{ext}}(t)$ est le volume **total** du surnageant à l'instant t . Nous l'exprimons selon l'Équation 66.

$$V_{L_{ext}}(t) = \sum_i \frac{m_{L_{ext}}^i(t) \cdot V_{mol}^i}{M_i \cdot 10^3} \quad \text{Équation 66}$$

VI.1.F Calculs des profils de répartition élémentaires simulés

Dans chaque tranche r et à chaque instant t , le modèle doit pouvoir calculer les profils de répartition élémentaires simulés. Pour cela, nous calculons les concentrations élémentaires en Ni, en V et en C (qui seront comparés aux profils élémentaires expérimentaux obtenus par LIBS), ainsi que les concentrations élémentaires en H, O, N et S (pour obtenir de l'information supplémentaire). Nous définissons $C_X(r, t)$, la concentration massique d'un élément X donné dans la tranche r à l'instant t , comme exprimée par l'Équation 67. Pour chaque élément X , C_X est la somme des contributions de la phase liquide et de la phase adsorbée.

$$C_X(r, t)_{(kg/kg)} = \frac{m_X(r, t)_{(kg)}}{m_{TOT}(r, t)_{(kg)} + m_c(r)_{(kg)}} \quad \text{Équation 67}$$

Où $m_X(r, t)$ est la masse interne totale de l'élément X accumulée dans la tranche r à l'instant t , que nous calculons selon l'Équation 68.

$$m_X(\mathbf{r}, t)_{(kg)} = \sum_i (C_L^i(\mathbf{r}, t) + C_S^i(\mathbf{r}, t)) \cdot (V_{tr}(\mathbf{r}) - V_{Al_2O_3}(\mathbf{r})) \cdot M_X \cdot \sum_i \nu_X^i \quad \text{Équation 68}$$

Avec M_X la masse molaire de l'élément X et ν_X^i le coefficient stœchiométrique de l'élément X dans le lump i .

On définit $m_{TOT}(\mathbf{r}, t)$ la masse interne totale de matière accumulée dans la tranche \mathbf{r} à l'instant t :

$$m_{TOT}(\mathbf{r}, t) = \sum_X m_X(\mathbf{r}, t) \quad \text{Équation 69}$$

Enfin, $m_c(\mathbf{r})$ est la masse de support de catalyseur dans la tranche \mathbf{r} (égale à la masse d'alumine $m_{Al_2O_3}(\mathbf{r})$ dans la tranche \mathbf{r}) et exprimée selon l'Équation 70.

$$m_c(\mathbf{r})_{(kg)} = m_{Al_2O_3}(\mathbf{r}) = V_{Al_2O_3}(\mathbf{r}) \cdot \rho_{Al_2O_3} \quad \text{Équation 70}$$

VI.1.G Bilan des paramètres du modèle

Les paramètres impliqués dans le modèle sont résumés dans les tableaux ci-dessous. Le Tableau 76 donne les paramètres internes au modèle et le Tableau 77 donne les paramètres d'entrée du modèle.

Paramètres	Signification	Unité dans le modèle
N_c	Nombre de grains	/
S_{tr}	Surface de transfert de la tranche	$m^2_{support}$
V_{tr}	Volume de la tranche	$m^3_{support}$
D_{eff}^i	Coefficient de diffusion effectif du composé i	$m^2 \cdot s^{-1}$
C_L^i	Concentration du composé i dans la phase liquide	$mol \cdot m^{-3}_{solution}$
C_S^i	Concentration adsorbée du composé i	$mol \cdot m^{-3}_{support}$
$V_{L_{ext}}$	Volume du surnageant	m^3
R_i	Vitesse d'adsorption du composé i	$mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$
V_S^i	Volume adsorbé du composé i	m^3
$V_{Al_2O_3}$	Volume d'alumine	$m^3_{alumine}$
$m_{Al_2O_3}$	Masse d'alumine	kg
L_p	Longueur de pore fictive	m
m_{TOT}	Masse totale de matière interne au grain catalytique	kg
m_X	Masse de l'élément X interne au grain catalytique	kg
$m_{L_{ext}}^i$	Masse du composé i dans le surnageant	kg
m_{int}^i	Masse totale du composé i ayant pénétré le grain	Kg
C_X	Concentration massique totale de l'élément X	kg/kg
$C_{L_{ext}}^i$	Concentration du lump i dans le surnageant	$mol \cdot m^{-3}_{solution}$

Tableau 76 : Paramètres internes au modèle

Paramètres	Signification	Unité	Valeur d'entrée
V_R	Volume interne du réacteur batch	m ³	5,0E-5
m_c	Masse de supports catalytiques	Kg	2,1E-3
r_c	Rayon d'un grain cylindrique	M	1,15E-3
L_c	Longueur d'un grain cylindrique	m	6,0E-3
V_c	Volume d'un grain cylindrique	m ³ _{support}	$\pi \cdot L_c \cdot r_c^2 = 2,49E-8$
n	Nombre de tranches dans le grain	/	50
dr	Epaisseur de la tranche	m	$r_c / n = 2,30E-5$
$\rho_{Al_2O_3}$	Densité structurale du grain	kg.m ⁻³ _{alumine}	3,01E+3
ρ_c	Densité de grain du support catalytique	kg.m ⁻³ _{support}	9,33E+2
r_p	Rayon moyen initial des pores du grain	m	1,37E-8
ϵ_p	Taux de porosité initial du grain	m ³ _{vide} .m ⁻³ _{support}	0,69
τ_p	Tortuosité	/	2,01
V_p	Volume poreux (BJH) initial du grain	m ³ _{vide}	1,86E-8
m_i	Masse initiale du lump i	kg	Voir Tableau 72
M_i	Masse molaire du lump i	kg.mol ⁻¹	Voir Tableau 72
r_{gyr}^i	Rayon de giration du lump i	m	Voir Tableau 72
α	Constante de proportionnalité	mol.m ⁻²	$M_i / (r_{gyr}^i)^2$
r_H^i	Rayon hydrodynamique du lump i	m	$0,58 \cdot r_{gyr}^i$
V_{mol}^i	Volume molaire du lump i	m ³ .kmol ⁻¹	Voir Tableau 75
ρ_{Tol}	Densité du toluène	kg.m ⁻³	867
ρ_{Asp}	Densité des lumps asphalténiques	kg.m ⁻³	1220
v_X^i	Coefficient stœchiométrique de l'élément X dans le lump i	/	Voir Tableau 72
μ_{ij}	Coefficient stœchiométrique de la réaction d'adsorption j du composé i	/	-1 si adsorption, 0 sinon
$k_{\acute{e}q}^i$	Constante d'équilibre d'adsorption du lump i	/	Valeurs initiales des paramètres d'adsorption calées sur les isothermes d'adsorption et vérifient $k_{\acute{e}q}^i = k_i / k_{-i}$
k_{-i} k_i	Constante cinétique de désorption du lump i Constante cinétique d'adsorption du lump i	m ³ .kg ⁻¹ .s ⁻¹	
b_i	Coefficient thermodynamique du lump i	m ³ .mol ⁻¹	Voir Équation 41
D_{mol}^i	Coefficient diffusion moléculaire du lump i	m ² .s ⁻¹	Voir Tableau 74

Tableau 77 : Paramètres d'entrée du modèle

Nous avons développé un modèle de diffusion des asphaltènes de type Safaniya dans les supports catalytiques mésoporeux. Le modèle propose une description multi-espèces et multi-tailles du mélange d'asphaltènes, décrit la diffusion restreinte et la dynamique de l'adsorption réversible et compétitive entre les différentes entités asphalténiques, et prend en compte l'évolution du réseau poreux et de la composition du surnageant à mesure des transferts de masse.

Dans le chapitre suivant nous confronterons les profils de concentration obtenus en sortie du modèle mis au point avec les profils expérimentaux obtenus par LIBS et nous proposerons une étude paramétrique autour des valeurs estimées de paramètres.

CHAPITRE VI.2 - Résultats issus du modèle

Ce chapitre a pour ambition d'illustrer les potentialités du modèle développé pour simuler les phénomènes de transports intragranulaires des asphaltènes tels que décrits par les profils LIBS.

VI.2.A Données simulées

Chaque simulation est lancée en indiquant un temps de contact entre les grains et la solution d'asphaltènes. Le modèle permet d'obtenir les profils de concentration pour chaque élément en présence dans le mélange d'asphaltènes (C, H, O, N, S, Ni et V) en fonction du rayon des grains (données décrites par l'Équation 67).

La Figure 166 illustre le type de profils de concentration simulés qu'on obtient en sortie du modèle mis au point.

Nous précisons que les résultats présentés en Figure 166 n'ont pas de signification quantitative. Ils ont été obtenus avant l'initialisation des masses et valent pour un mélange équimassique des 7 lumps d'asphaltènes présentés dans le Tableau 72.

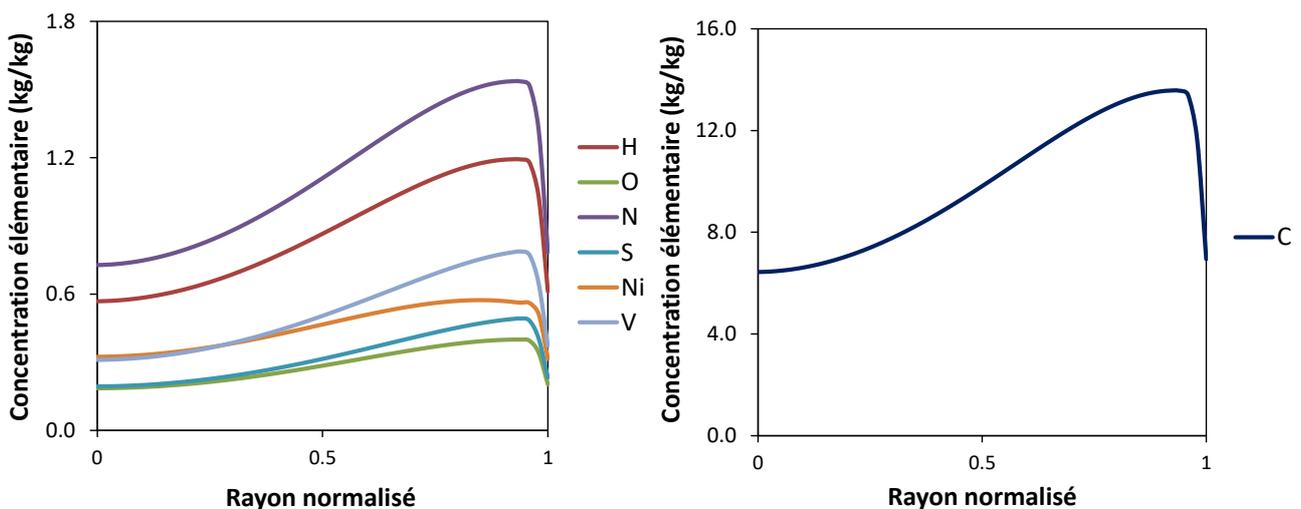


Figure 166 : Exemples de profils de concentration élémentaires simulés selon le modèle proposé

La figure montre que le modèle proposé est capable de reproduire qualitativement les profils de concentrations expérimentaux, en décrivant l'allure en M caractéristique des phénomènes de résistances diffusionnelles attribuées au transport intragranulaire des asphaltènes.

Simultanément aux profils de concentration, le modèle permet de tracer, d'une part, l'évolution de la masse de matière totale (toutes espèces chimiques confondues) le long du rayon des grains et en fonction du temps, d'autre part, l'évolution de la porosité en fonction du temps, et enfin la variation des proportions de chaque espèce dans la solution en fonction du temps.

VI.2.B Confrontation entre les profils expérimentaux et simulés

Avant toute chose, il convient de préciser que le calage du modèle (l'optimisation des paramètres) n'a pas pu aboutir au cours de la thèse. Le calage de 21 paramètres sur 12 profils (3 éléments à 4 temps) en simultané, avec des estimations des paramètres (valeurs initiales) souvent imprécises s'est révélé ardu.

A défaut, on propose une étude exploratoire réalisée à la main pour, d'une part illustrer la cohérence du modèle en regard des données expérimentales obtenues par LIBS, d'autre part identifier l'effet des paramètres les plus influents sur les phénomènes observés, et finalement pour démontrer les potentialités du modèle vis-à-vis de la compréhension du transport intragranulaires des asphaltènes. Le temps de calcul d'une simulation dépend de différents paramètres, incluant le temps de contact grains-solution, le nombre de lumps et le nombre de paramètres considérés. Pour donner un ordre d'idée, pour un temps de contact de 3 h, considérant l'ensemble des lumps et des paramètres introduits précédemment il faut compter quelques dizaines de secondes (*sur un ordinateur portable ; processeur : Core i7-6820HQ ; Mémoire RAM : 16 Gb*).

VI.2.B.a Etude des paramètres influents

L'étude est illustrée par l'exemple des métaux (Ni et V) mais les observations présentées restent valables dans le cas des hétéro-éléments du mélange (S, O, N). Lorsqu'on lance une simulation avec les paramètres initiaux donnés au chapitre précédent, on obtient les profils de concentration illustrés en Figure 167, confrontés aux profils expérimentaux obtenus par LIBS pour trois temps de contact grains-solution (1 h 30, 3 h et 24 h).

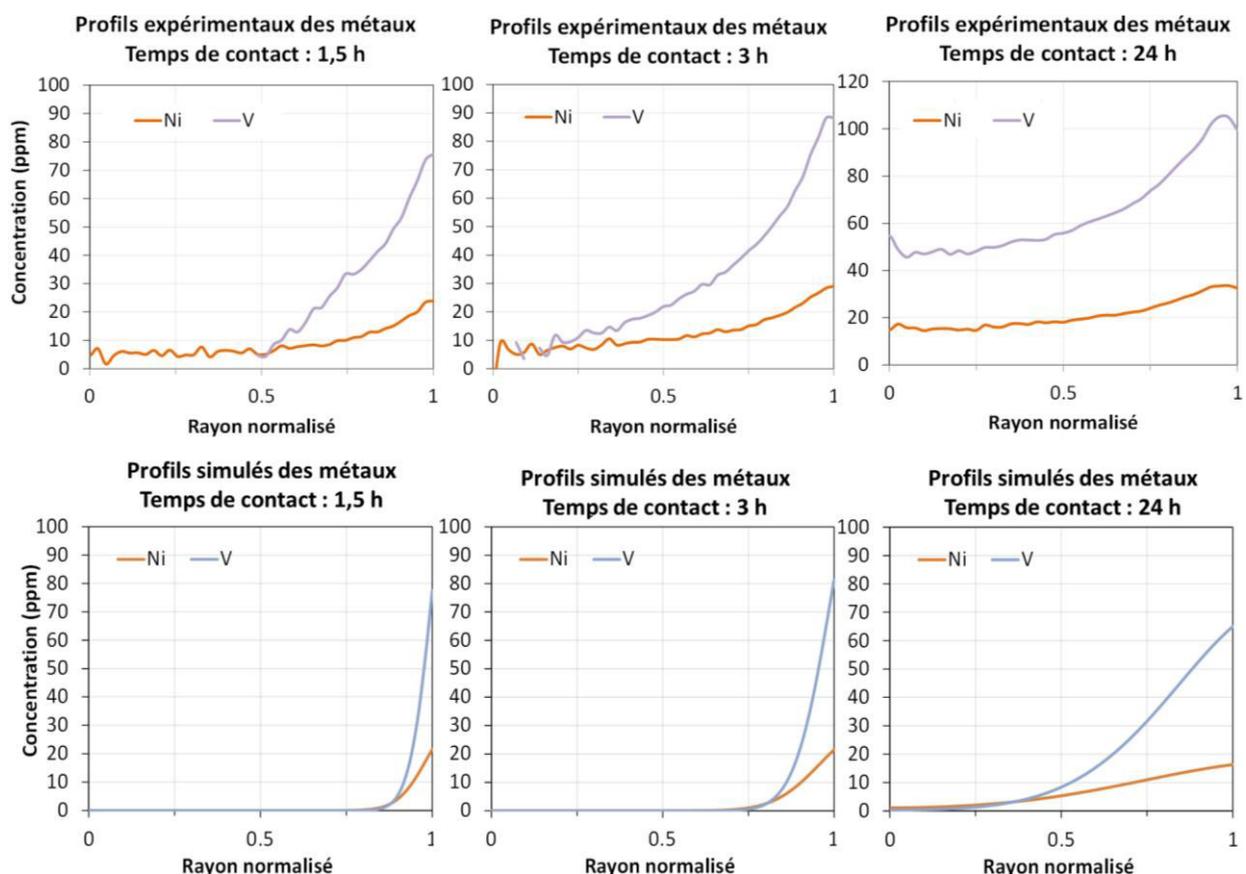


Figure 167 : Profils du Ni et du V expérimentaux et simulés - selon l'initialisation

Les profils simulés montrent des concentrations aux bords qui sont du même ordre de grandeur que les concentrations expérimentales. D'autre part, le ratio entre les espèces du Ni et les espèces du V qui sont déposées dans les grains sont respectés par la simulation. L'initialisation des paramètres proposée au chapitre précédent permet donc d'obtenir un point de départ à l'optimisation qui est cohérent.

L'allure des profils expérimentaux n'est toutefois pas reproduite (c'est le rôle de l'étape de calage). Notamment, les profils simulés dans ces conditions ne reproduisent pas les limitations diffusionnelles (qui donnent lieu à des profils en M). En outre, la concentration à cœur est mal estimée.

Si on observe l'allure des profils expérimentaux obtenus pour 1 h 30 de contact grains-solution, on constate une étrange similitude avec les profils simulés pour 24 h de contact. Cela nous laisse supposer que la simulation reproduit le comportement des métaux mais avec un certain « retard », comme si on sous-estimait la cinétique des phénomènes mis en jeu.

Si on augmente les coefficients de diffusion moléculaires D_{mol} des petites entités dans la solution on obtient le résultat illustré en Figure 168 (exemple d'un temps de contact de 3 h). Le fait de considérer des petites molécules avec des coefficients de diffusion de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans la solution d'asphaltènes permet de mieux simuler les concentrations à cœur qui sont observées très tôt expérimentalement.

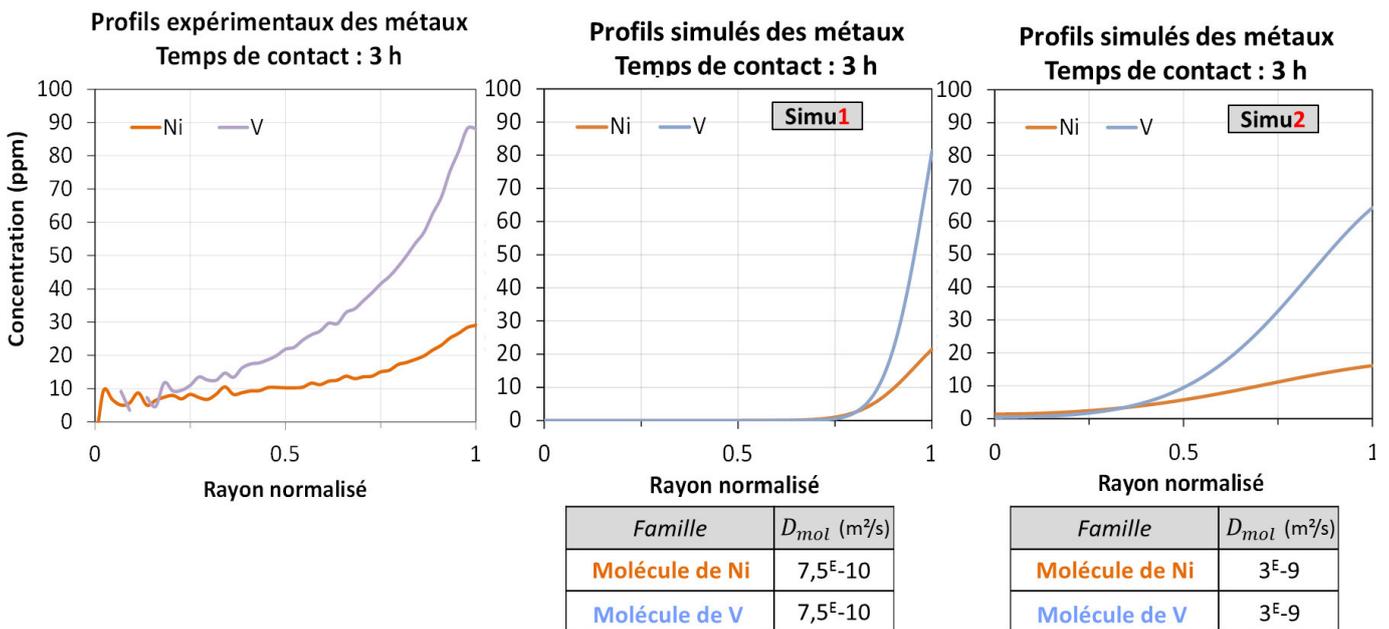


Figure 168 : Profils du Ni et du V expérimentaux et simulés – effet de D_{mol}

Comme permet de l'observer la Figure 168, l'augmentation des coefficients de diffusion, tout autre paramètre fixé, se fait au prix d'une réduction de la concentration aux bords des grains. Cette dernière est gouvernée majoritairement par la constante d'équilibre $k_{\text{éq}}^i$. Ce paramètre exprime la compétition entre l'adsorption et la désorption pour une espèce donnée (Équation 39) et est directement liée à la quantité de masse adsorbée. Augmenter la valeur de $k_{\text{éq}}^i$ provoquera donc un bouchage plus rapide de la porosité, tandis que le coefficient thermodynamique b_i gouverne la compétition entre les différentes espèces à l'adsorption.

La Figure 169 illustre l'évolution des profils issus du test **Simu2** lorsque la valeur de $k_{\text{éq}}^i$ est modifiée (dans le cas où b_i est pris identique pour tous les lumps) permettant d'ajuster la concentration aux bords.

Pour une espèce donnée, l'augmentation de $k_{\text{éq}}^i$ est en faveur d'une augmentation de la concentration au bord du grain mais aussi d'une réduction de la concentration à cœur, comme l'illustrent très bien les profils simulés.

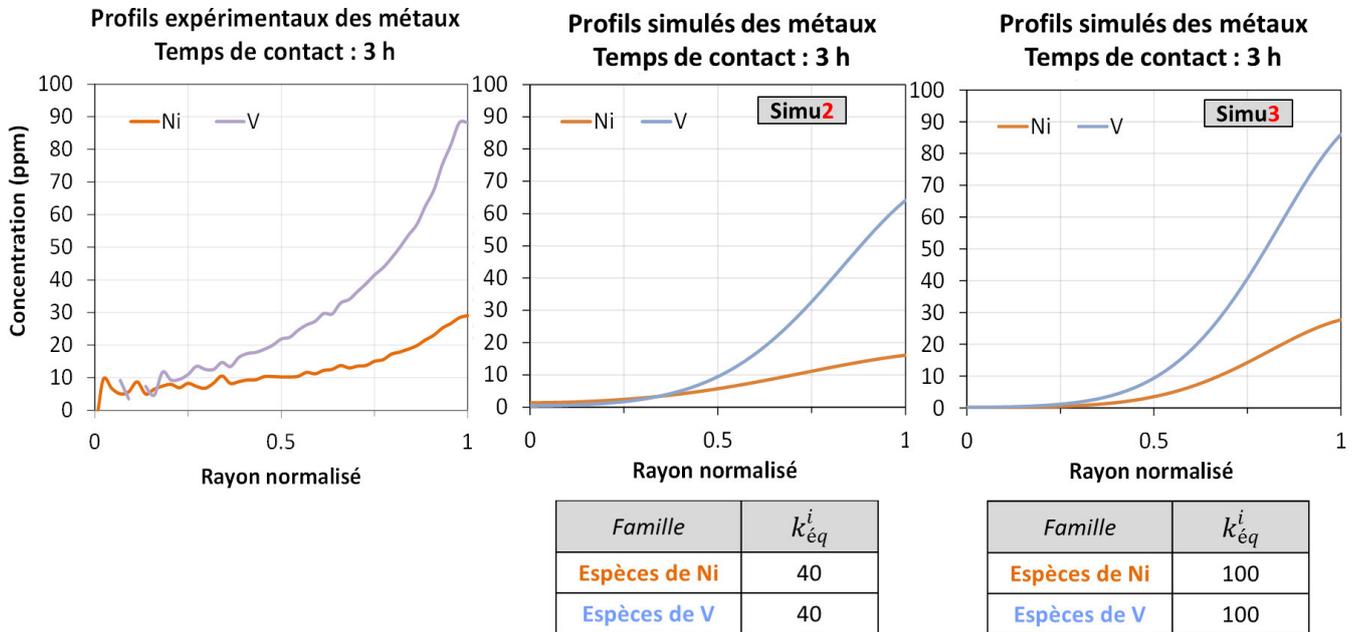


Figure 169 : Profils du Ni et du V expérimentaux et simulés – effet de $k_{\text{éq}}^i$

Outre le coefficient de diffusion, on peut jouer sur la taille des molécules pour ajuster la quantité d'espèces qui pénètrent les grains et la profondeur de diffusion. La Figure 170 illustre l'évolution des profils issus de la simulation **Simu3** lorsque la taille des lumps molécules est réduite. Ce paramètre permet d'ajuster la concentration à cœur.

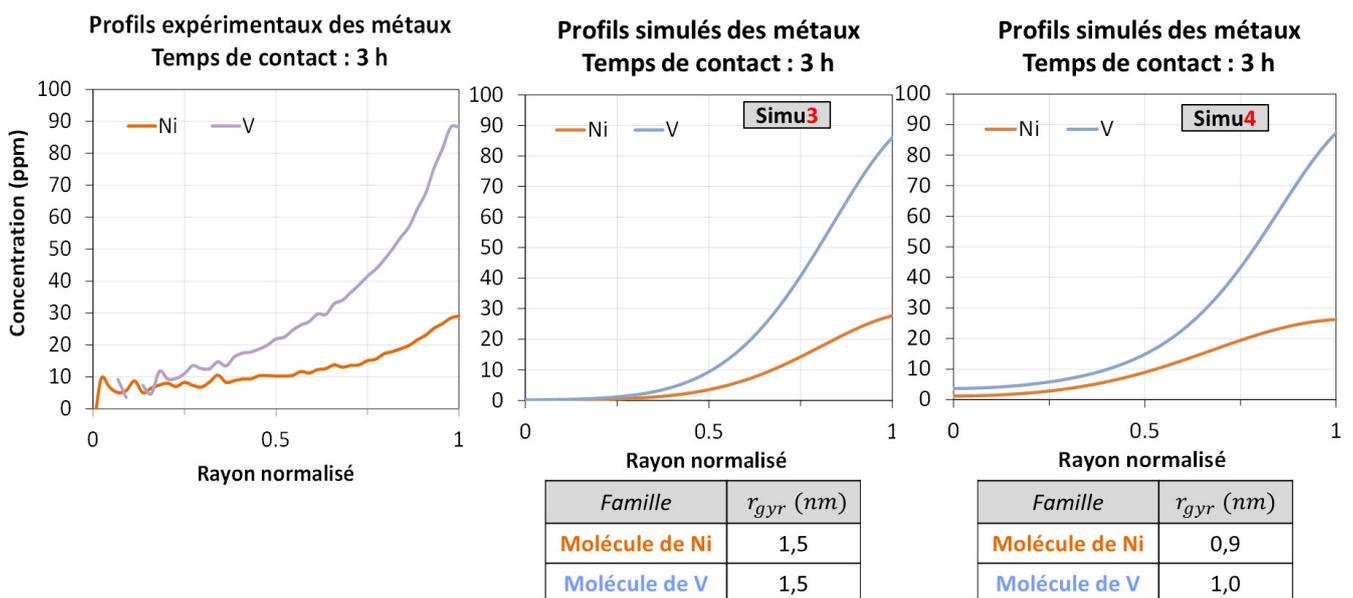


Figure 170 : Profils du Ni et du V expérimentaux et simulés – effet de la taille des lumps molécules

La réduction de la taille des plus petites molécules est en faveur d'une augmentation de la concentration à cœur mais sans réel impact sur la concentration aux bords du grain, car cette dernière dépend principalement des propriétés des lumps de plus grande taille (qui possèdent des coefficients de diffusion de l'ordre de grandeur des approximations de Stokes-Einstein (Tableau 74)).

La confrontation entre profils simulés et expérimentaux des métaux semble indiquer qu'à l'initialisation on surestime la taille des molécules et qu'on sous-estime les coefficients de diffusion. Cela peut probablement s'expliquer par le fait que les tests de diffusion sont réalisés à haute température dans la thèse (250°C) favorisant le transport par rapport à la température ambiante [89,90].

Les résultats de cette étude exploratoire montrent que le modèle est capable de reproduire qualitativement l'allure d'un profil de concentration expérimental obtenu par LIBS dans le cadre du transport des asphaltènes (Figure 170). Il s'agit d'un calage à la main qui illustre comment le modèle proposé est capable de reproduire l'allure d'un profil LIBS **pour un temps de contact donné (3h) et 2 éléments (Ni, V)**. Lors du calage numérique c'est l'ensemble des jeux de données LIBS qui sera considéré, incluant la description de l'évolution du système dans le temps et en fonction de plusieurs éléments chimiques simultanément. Le calage par solveur numérique devra mener à un paramétrage représentatif du comportement du système dans le temps en cohérence avec le comportement de chaque élément.

Les paramètres identifiés comme particulièrement influents sur l'allure des profils à proximité du point initial sont d'une part le coefficient de diffusion moléculaire et la taille des molécules diffusantes, et d'autre part la constante d'équilibre d'adsorption. Il nous reste maintenant à voir sous quelle(s) condition(s) le modèle est capable de reproduire les profils en M et les phénomènes de limitation diffusionnelle observés expérimentalement.

VI.2.B.b Etude des phénomènes de résistance diffusionnelle

Dans ce paragraphe nous souhaitons démontrer que l'apparition des phénomènes de résistance diffusionnelle sur les profils simulés repose de façon essentielle sur la description multi-familles et multi-taille du mélange d'asphaltènes, qui caractérise la particularité de l'approche de modélisation proposée. Le Tableau 76 rappelle la discrétisation du mélange en tailles et en familles, tels que décrit dans le modèle.

L'apparition de limitations diffusionnelles sur un profil élémentaire requiert l'existence dans le mélange de grosses entités qui entraînent une forte accumulation de masse aux bords des grains :

- soit parce que leur taille (et leur cinétique de diffusion) ne leur permet pas d'atteindre le cœur du grain aussi rapidement que d'autres entités ;
- soit parce que l'adsorption est favorisée pour ces entités ;
- soit par une association de ces deux caractéristiques.

Pour l'illustrer, on considère l'exemple des profils de concentration du Ni et du V au bout de 6 h de contact grains-solution.

Lump	Formule moyenne	r_{gyr}	Masse initiale dans la solution
Asp ₁	C ₃₃ H ₄₄ NOS	1,5 nm	$m_1 = 0,108110 \text{ g}$
Asp ₂	C _{148,5} H ₁₉₈ N _{4,5} O _{4,5} S _{4,5}	3,2 nm	$m_2 = 0,630334 \text{ g}$
Asp ₃	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ Ni	1,5 nm	$m_3 = 287^E-6 \text{ g}$
Asp ₄	C ₁₃₅ H ₁₃₅ N ₁₈ Ni _{4,5}	3,2 nm	$m_4 = 927^E-6 \text{ g}$
Asp ₅	C ₂₉ H ₃₁ N ₄ VO	1,5 nm	$m_5 = 336^E-6 \text{ g}$
Asp ₆	C _{130,5} H _{139,5} N ₁₈ V _{4,5} O _{4,5}	3,2 nm	$m_6 = 2896^E-6 \text{ g}$
Asp ₇	C ₄₁ H ₄₂ N ₄ VOS	1,75 nm	$m_7 = 1110^E-6 \text{ g}$

Tableau 76 : Discrétisation des entités asphalténiques en familles et en tailles tel que proposé initialement

Le Tableau 76 montre que le lump-agrégat Asp2 représente la plus grosse entité qui ne contient pas de métaux dans la solution. La taille de ces agrégats hydrocarbonés possède une influence essentielle sur l'apparition des profils en M observés ou non sur les profils des métaux.

La Figure 171 illustre l'évolution des profils simulés du Ni et du V en fonction de la taille des agrégats Asp2. Pour améliorer la compréhension des phénomènes, le modèle permet de mettre cette évolution en parallèle des profils de dépôts de Asp2 et de l'évolution de sa proportion dans la solution au cours du temps. Dans cette étude, on se concentre sur l'influence de la taille des entités sur les limitations diffusionnelles, c'est pourquoi on considère les paramètres liés à l'adsorption comme identiques quel que soit le lump considéré.

Lorsque la taille des agrégats Asp2 est prise égale à 3,2 nm ils ne pénètrent pas dans le grain en 6 h, et les profils des métaux ne sont pas en M (expérience Simu5). Ce qui est valable indépendamment de la valeur du coefficient de diffusion de Asp2.

Les entités Asp2 pénètrent dans le grain en-dessous d'une taille seuil à partir de laquelle on commence à observer des profils simulés de métaux dont l'allure est en M, et associés à des limitations diffusionnelles d'autant plus prononcées que les agrégats de Asp2 s'accumulent au bord des grains. Les expériences Simu6 et Simu7 illustrent ce phénomène (pour respectivement des agrégats de Asp2 de 2,5 nm et de 2,0 nm).

Lorsqu'on diminue encore la taille des agrégats Asp2 jusqu'à tendre finalement vers une taille de l'ordre de celle des plus petites entités moléculaires dans le mélange (1,5 nm) alors on n'observe plus l'allure en M des profils des métaux (expérience Simu8).

D'après les résultats modélisés, **la taille des plus grosses entités (ou des entités les plus lentes) possède une influence significative sur les phénomènes de résistance diffusionnelle. Ces derniers apparaissent lorsque différentes échelles de taille sont impliquées dans les mécanismes de transport intragranulaires, de façon indépendante des propriétés de diffusion et d'adsorption.**

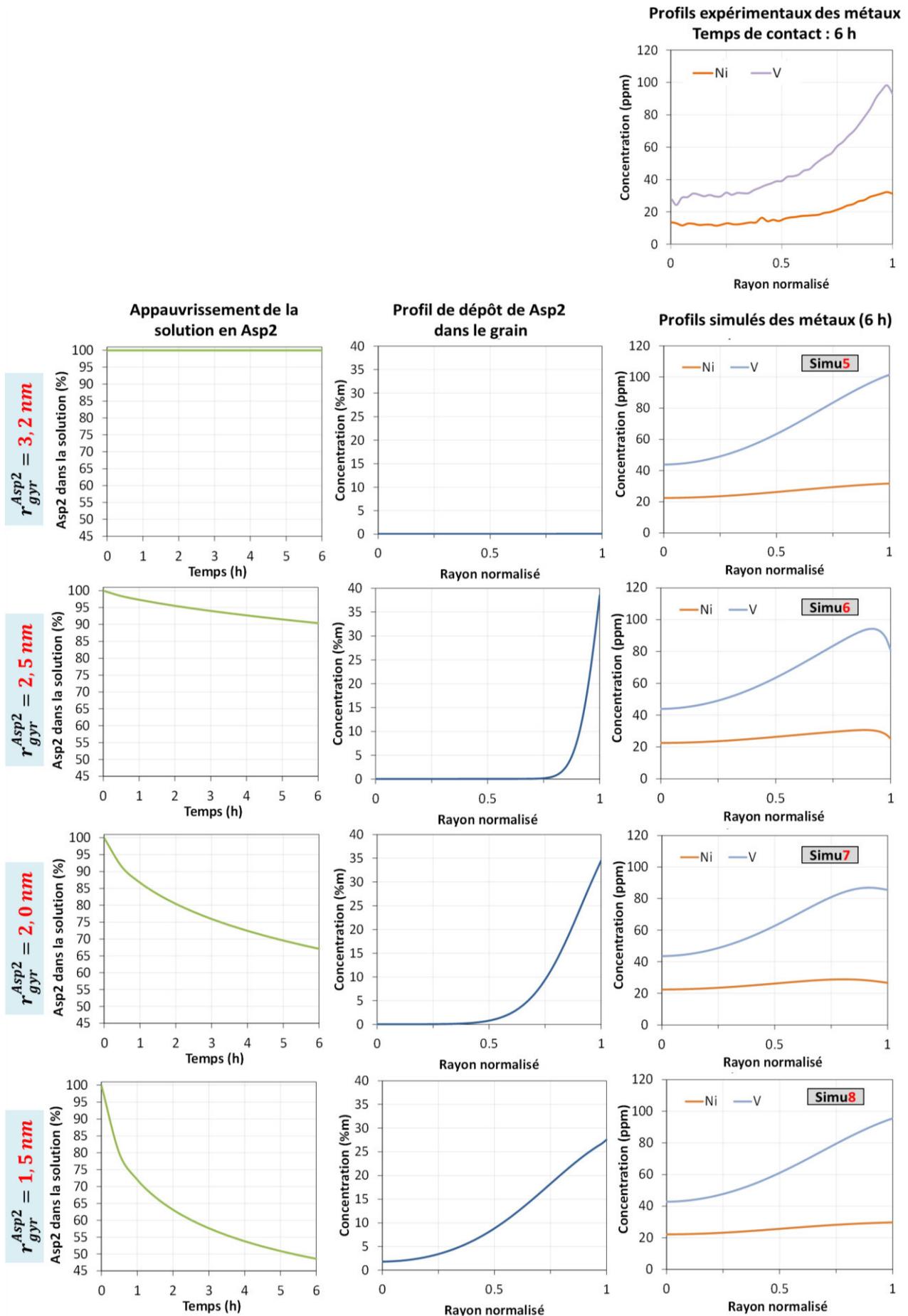


Figure 171 : Limitations diffusionnelles sur les profils simulés – intérêt de la description multi-taille

Si on considère des agrégats de Asp2 dont la taille est égale à 2,5 nm, le modèle n'est plus très loin de reproduire les profils expérimentaux du Ni et du V pour un temps de contact de 6 h (expérience Simu6). Le principal écart entre les profils Simu6 et les profils expérimentaux, réside dans la courbure des profils (courbure entre le maximum de concentration local et le plateau de concentration au centre).

Le modèle a démontré que la courbure des profils élémentaires dépendait du ratio qui existe entre la taille des plus grosses entités (contenant l'élément en question) et la taille des plus petites entités (contenant l'élément en question). La Figure 172 illustrent ce résultat, en démontrant que le modèle est capable de reproduire correctement les profils expérimentaux à partir des profils Simu6, en jouant simplement sur le ratio de taille entre les plus grosses entités de métaux (Asp4, Asp6) (r_{gyr}^{MAX}) et des plus petites entités de métaux (Asp3, Asp5, Asp7) (r_{gyr}^{MIN}).

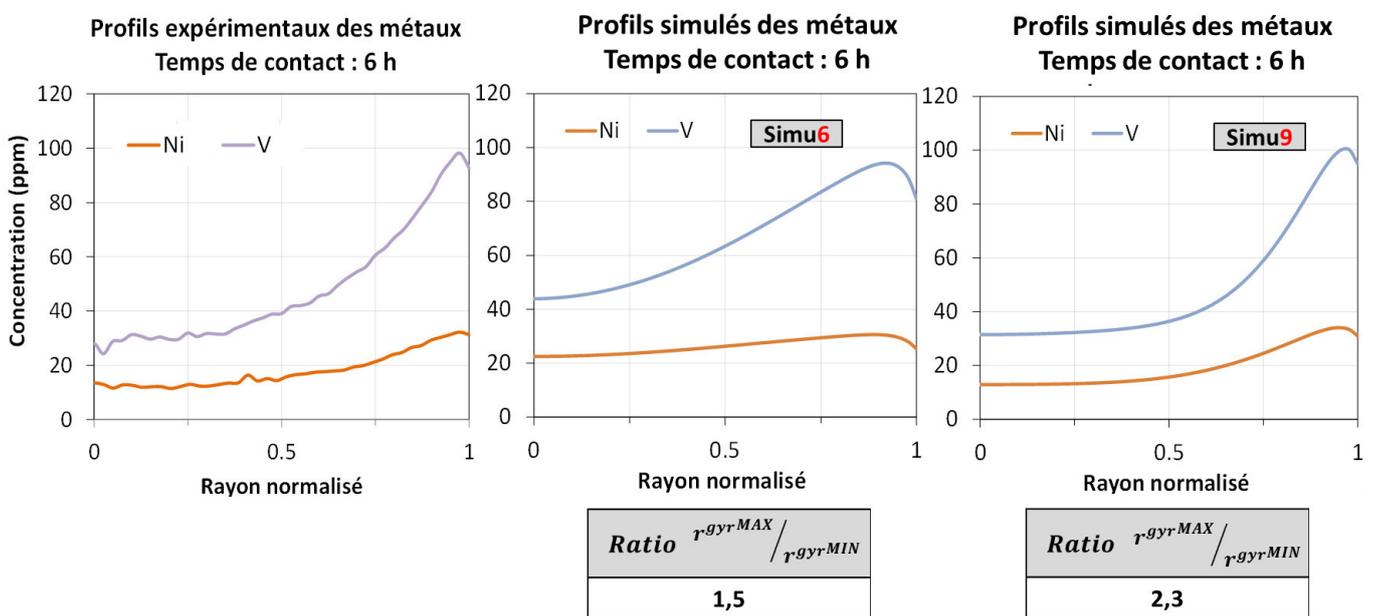


Figure 172 : Profils du Ni et du V expérimentaux et simulés – effet du ratio entre les gros et les petits lumps

Il est en outre intéressant de regarder comment le modèle prend en compte la cinétique des phénomènes de transport en observant l'évolution des profils simulés en fonction du temps de contact, illustrée en Figure 173.

On considère des temps de contact de 3 h, 6 h et 12 h. Tous les paramètres du modèle sont fixés (à l'exception du temps de contact) entre les trois simulations.

Les simulations permettent de reproduire l'observation expérimentale faite au chapitre V.1 (voir Tableau 62). Les profils simulés reproduisent la migration des maxima locaux de concentration vers le centre des grains à mesure que le temps de contact augmente.

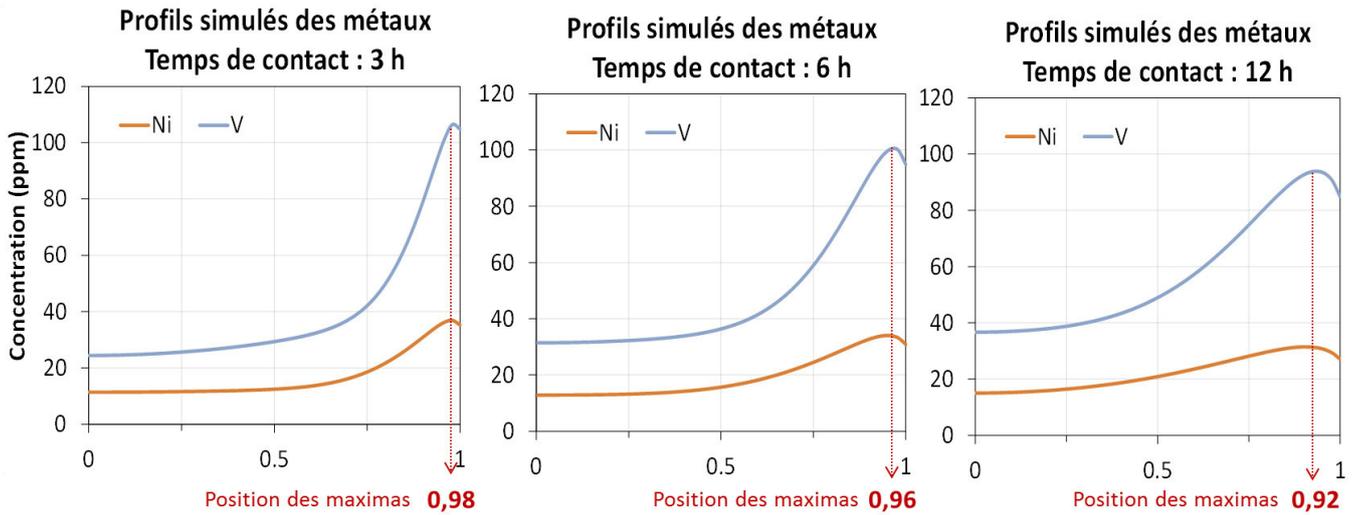


Figure 173 : Profils simulés illustrant la migration des maxima locaux vers le centre du grain dans le temps

On clôturera ce chapitre en abordant succinctement le cas du carbone. Contrairement aux résultats satisfaisants obtenus pour les métaux, nous n'avons trouvé aucun ajustement à la main qui permette au modèle de reproduire la forme des profils expérimentaux du C. La Figure 174 montre que les profils du C simulés sont satisfaisants seulement d'un point de vue de la teneur déposée, mais qu'on ne retrouve pas les phénomènes de limitation diffusionnelle aux bords, indépendamment de la taille des lumps ou des propriétés d'adsorption testées.

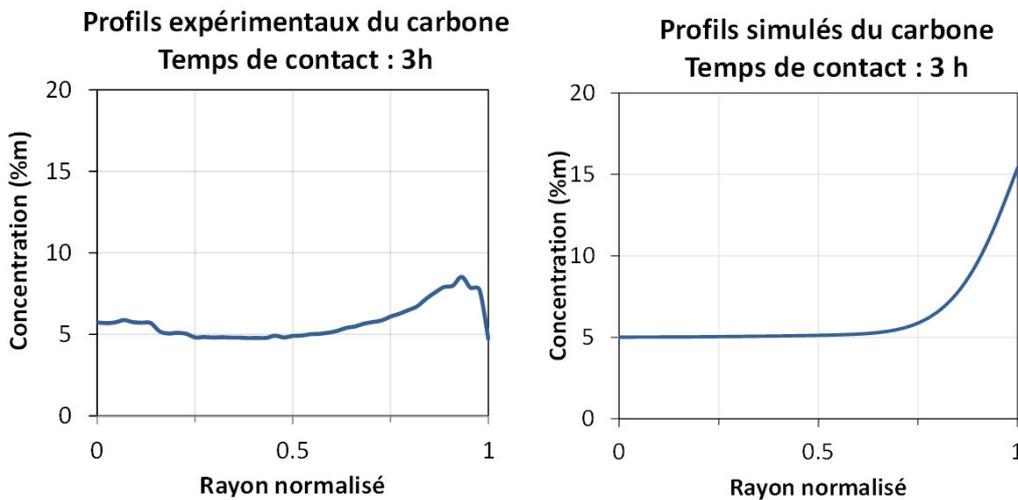


Figure 174 : Profils du C expérimentaux et simulés pour un temps de contact de 3h

Il est possible que le calage numérique permette de simuler les bons profils. Néanmoins, une hypothèse qui expliquerait qu'on ne réussit pas à simuler de profils en M du C dans ces conditions est que la teneur des autres espèces prises en compte dans le mélange est trop faible (voir Tableau 76) pour avoir un impact significatif sur le comportement des espèces, en teneurs majoritaires, qui contiennent essentiellement du C (Asp1 et Asp2). En effet, considérer le mélange asphalténiques en conditions équimassiques permettaient de simuler des profils en M, et ce quel que soit l'élément considéré (illustration en Figure 166).

En regard de ce qui a été observé pour les métaux, la modélisation des phénomènes de limitations diffusionnelles observées sur les profils expérimentaux de C exige probablement d'impliquer de nouvelles familles de molécules dans la description du mélange asphalténique (associées à des teneurs supérieures ou du même ordre de grandeur que les espèces Asp1 et Asp2), un plus grand ratio Asp2/Asp1 ou une adsorption des Asp2 bien plus forte que les Asp1.

VI.2.C Conclusions

La confrontation entre les profils simulés et expérimentaux a démontré le potentiel du modèle développé dans la thèse pour progresser dans la compréhension des phénomènes de transport intragranulaires des asphaltènes impliqués lors des procédés d'HDT. Le grand intérêt de la LIBS en regard de ce modèle repose sur une description expérimentale élément par élément, prenant en compte les faibles teneurs, et avec une excellente résolution, obtenues à différents instants du transport dans les grains.

La potentialité du modèle pour reproduire les données de la LIBS encourage vivement la perspective d'un calage numérique qui permettrait d'ajuster simultanément le comportement de chaque élément à chaque instant considéré. A cette condition on pourra identifier des valeurs pour les paramètres clés régissant le transport des asphaltènes.

Au cours de la thèse, l'initialisation des paramètres réalisée au chapitre précédent a permis d'obtenir des profils simulés qualitativement assez proches des profils expérimentaux, ce qui nous a permis de réaliser à la main une étude exploratoire se concluant par l'identification de principaux paramètres influents sur l'allure des profils de concentration intragranulaires. Les valeurs de ces paramètres devront être optimisées pour chaque lump lors d'un calage numérique : D_{mol} , k_{eq}^i , b_i et r_{gyr} .

L'existence des phénomènes de résistances diffusionnelles semble reposer sur une description multi-taille et multi-famille du mélange d'asphaltènes. L'étude a montré que la notion de taille, que nous avons choisie initialement sur la base de valeurs moyennes issues de la littérature, est en réalité une notion déterminante de l'apparition des phénomènes de résistance diffusionnelle sur les profils élémentaires simulés. C'est pourquoi, la taille moyenne de chaque catégorie de molécules ou à minima leur ratio respectif nous semble tout aussi important à considérer que les paramètres de diffusion et d'adsorption en vue du calage du modèle.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La ligne directrice de ces travaux de thèse a été la démonstration du potentiel de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS) pour enrichir la compréhension des procédés de raffinage.

La notion de performances des procédés est intrinsèquement liée aux catalyseurs hétérogènes, ce qui positionne ces derniers au cœur des préoccupations industrielles et scientifiques, comme l'a révélé l'analyse de l'état de l'art. La problématique récurrente concerne la désactivation catalytique, dont une cause majeure est l'apparition progressive des limitations diffusionnelles au sein du réseau poreux des supports de catalyseurs. Les phénomènes de transport de matière intragranulaires demandent des études approfondies, qui peuvent être soutenues par la modélisation des procédés. Le développement de modèles qui décrivent de façon réaliste la complexité des phénomènes mis en jeu nécessite de s'appuyer sur des données expérimentales robustes, ce qui met en avant le besoin de nouvelles approches de caractérisation pour pallier les limitations des techniques existantes. On identifie le besoin de techniques de caractérisation multi-élémentaire, compatibles avec l'analyse du C élémentaire, du Cl et des métaux (V, Ni), possédant une excellente sensibilité combinée à une capacité d'analyse spatialement résolue de sections de grains du mm² au cm², avec des temps d'acquisition courts pour permettre l'étude de la cinétique de systèmes en évolution rapide.

Ces travaux de thèse se sont orientés vers la LIBS pour répondre aux besoins identifiés pour l'analyse des catalyseurs hétérogènes. La technique combine l'ablation laser et la spectroscopie d'émission optique. Elle permet la détection simultanée de la plupart des éléments, y compris les éléments légers et le C. Elle est adaptée à l'analyse de larges échantillons avec des fréquences d'acquisition atteignant le kHz. Elle est compatible à la fois avec l'imagerie, pour laquelle elle confère une résolution spatiale de l'ordre de la dizaine de micromètres, et avec l'analyse quantitative dont la sensibilité peut atteindre la ppm.

Les travaux de thèse ont abouti à la proposition d'un protocole d'analyse rigoureux, développé en trois aspects, qui permet d'exploiter le potentiel de la LIBS en regard de la caractérisation des catalyseurs hétérogènes.

Le premier aspect s'intéresse à rénover les méthodes de préparation de catalyseurs existantes en vue de les adapter aux exigences analytiques. En particulier, des stratégies d'enrobage qui limitent l'introduction d'impuretés dans les catalyseurs ont été mises au point pour répondre à la demande d'analyse du carbone à l'état de traces. L'application d'un revêtement-barrière de PTFE sur les grains permet de s'opposer à la pénétration des résines d'enrobage dans le réseau poreux. Une alternative proposée à cette méthode est un enrobage au métal de Wood. Dans un deuxième temps on s'est intéressé à l'optimisation du protocole de polissage pour aboutir à des surfaces qui soient favorables au bon déroulement de l'ablation laser et de l'analyse LIBS. On a proposé également des stratégies d'analyse LIBS sans étape de préparation d'échantillon, pour des matériaux sensibles aux étapes d'enrobage et au polissage. Ces analyses sont parfois limitées par les défauts de planéité des surfaces analysées qu'on propose de compenser en procédant à plusieurs balayages successifs en profondeur.

Pour pallier l'absence de protocole d'acquisition LIBS standardisé, le deuxième aspect développé concerne l'ajustement du paramétrage de l'acquisition, basé sur une étude de l'influence des paramètres expérimentaux liés au laser et à la détection, sur les performances de l'analyse LIBS de matrices catalytiques. Les paramétrages proposés dépendent des matériaux étudiés et des informations recherchées, et permettent l'analyse simultanée des éléments en faibles et fortes concentrations. Ils permettent d'atteindre un compromis entre sensibilité, stabilité du signal et résolution spatiale de la mesure, validé par la caractérisation MEB des surfaces ablatées combinée à un examen approfondi des spectres d'émission obtenus. Le choix d'une énergie de laser de 2 mJ permet d'obtenir un signal suffisant pour l'analyse de traces dans les catalyseurs pour une résolution spatiale optimale de l'ordre de 20 μm .

Le troisième aspect correspond au développement de méthodes de traitement des données pour aboutir à une représentation des résultats compatible avec la modélisation. L'analyse LIBS des grains catalytiques a fourni des spectres d'émission complexes. La confrontation des performances entre différentes méthodes d'extraction du signal a permis d'identifier une méthode optimale pour l'extraction des petits signaux et la micro-imagerie des éléments d'intérêt. La méthode retenue se base sur la définition de deux fenêtres spectrales : la première s'étalant de part et d'autre de la raie (contenant n_s points) pour récupérer la somme du signal en chaque point $\sum_{i=1}^{n_s} I_i$ et la deuxième couvrant une zone de fond (contenant n_{bg} points) pour récupérer l'intensité moyenne $\overline{I_{BG}}$ du fond. Pour une extraction optimale n_{bg} doit être suffisamment grand (> 20) et n_s suffisamment petit (< 20). Les jeux de données expérimentaux d'intérêt sont des profils de concentration élémentaires (compatibles avec les modèles de diffusion en une dimension). Pour extraire les informations analytiques ciblées, on s'est attachés à construire les images des sections de grains, en proposant une méthode de seuillage en deux étapes, dont la répétabilité a été démontrée. Un pré-seuil est défini à partir d'un algorithme iso-data sur l'image brute, puis on définit un second seuil comme une fraction de la moyenne du signal de l'image pré-seuillée. Le recours à un algorithme de transformée des distances, appliqué à l'image des sections, permet d'extraire les profils moyens d'intensité. Pour transformer les profils d'intensité en profils de concentration élémentaire nous avons développé une approche quantitative basée sur la construction d'un étalonnage qui associe le signal moyen sur l'image des sections à la concentration élémentaire globale dans le lot de grains correspondant. On a montré qu'en ordonnée de ces courbes d'étalonnage on pouvait utiliser l'intensité moyenne du signal extrait spectre par spectre sur l'image des sections, et qu'une nette amélioration pouvait être atteinte sur l'étalonnage à condition d'extraire l'information directement à partir du spectre moyen. On a montré qu'en abscisse des courbes d'étalonnage, la concentration globale pouvait être estimée par un bilan massique, qui considère l'ensemble du lot de grain, et que la quantification globale par ICP-MS apportait une réelle plus-value à la qualité de l'étalonnage sans permettre toutefois de doser le C. Le choix des modèles d'étalonnage a été guidé par la considération des coefficients de détermination R^2 et des incertitudes U_{xm} . Les modèles d'étalonnage obtenus dans la thèse pour le C sont de type quadratique, ils donnent lieu à des coefficients de détermination R^2 supérieurs ou égaux à 0,99 et à des incertitudes relatives qui sont comprises entre 1,6 % et 35,9 %.

Les modèles d'étalonnage pour l'analyse des basses teneurs en V et en Ni sont de type linéaire, donnent lieu à des R^2 de l'ordre de 0,97 à 0,99 et à une incertitude relative de l'ordre de 15 % pour doser la dizaine de ppm. Les limites de détection (LDD) estimées, pour l'analyse LIBS quantitative des métaux V et Ni dans les catalyseurs sont inférieures à la dizaine de ppm. Les LDD estimées pour l'analyse du C varient entre 163 et 640 ppm.

Les résultats issus de la mise en œuvre de ces protocoles d'analyse LIBS de catalyseurs hétérogènes ont permis d'aboutir à de nouveaux éléments-clés de compréhension des phénomènes intervenant au cours des procédés, dont les principaux résultats marquants sont résumés ci-dessous.

Dans le cadre de l'étude des phénomènes de transfert de matière intragranulaires des asphaltènes intervenant au cours des procédés d'HDT, la LIBS a permis d'obtenir des images élémentaires et des profils de concentration du C, du V et du Ni dans des grains de supports catalytiques d'HDT en alumine- γ , suite à imprégnation par une solution d'asphaltènes en conditions de procédé. Les analyses élémentaires ont pu être réalisées dans une gamme de concentration représentant cinq ordres de grandeur, de la ppm à la dizaine de pourcent massique. Les résultats ont confirmé le consensus de l'état de l'art au sujet de la lenteur de la cinétique de transport attribuée aux asphaltènes. Indépendamment de l'origine des asphaltènes, la répartition du C dans les grains d'HDT donne lieu à des profils en M, relativement plats au centre. On détecte du C au centre des grains dès les premiers instants de contact avec la solution d'asphaltènes, et on observe parallèlement une accumulation de C aux bords, en accord avec un phénomène de ségrégation en taille proposé dans la littérature.

La répartition du V et du Ni dans les grains d'HDT donnent lieu à des profils en U, attestant de limitations diffusionnelles internes des structures contenant les porphyrines. Ces profils en U se transforment progressivement en profils en M lorsque la teneur globale augmente, mais les gradients restent raides aux bords même aux fortes teneurs, ce qui n'est pas en accord avec des modèles simples de diffusion-adsorption. Sur les profils en M pour les trois éléments étudiés, le maximum de concentration est décalé vers le centre du grain à mesure que la teneur globale en asphaltènes augmente, ce qui pourrait traduire un mécanisme d'adsorption réversible et compétitive. En outre, les résultats ont révélé que les cinétiques de transfert de matière dépendaient de l'origine des asphaltènes. Parmi les familles étudiées, les hydrocarbures Safaniya pénètrent plus rapidement dans les grains, suivi des hydrocarbures Athabasca, puis Boscan, et enfin Djeno. Les résultats ont aussi révélé des différences entre les cinétiques de transport des espèces contenant le V et le Ni, dépendamment de l'origine des asphaltènes. Pour les asphaltènes Safaniya, les espèces contenant le Ni diffusent d'abord en profondeur dans les grains puis les espèces contenant le V atteignent le centre des grains plus tardivement. C'est l'inverse qui est observée pour les asphaltènes Athabasca et Boscan. Enfin, les cinétiques observées aux temps courts et aux temps longs ne sont pas similaires, ce qui est en accord avec la tendance des asphaltènes à se modifier au cours du temps et du transport intragranulaire par phénomènes d'agrégation/désagrégation.

Un modèle de diffusion-adsorption des asphaltènes dans les supports catalytiques mésoporeux a été développé à partir des conclusions de l'étude bibliographique et des résultats obtenus par LIBS. Le modèle considère une description multi-composants et multi-tailles du mélange d'asphaltènes, des processus de diffusion restreinte décrits par l'approche de Spry & Sawyer, une cinétique d'adsorption dynamique, réversible et compétitive entre les lumps. Il prend en compte également l'évolution de la texture poreuse du support due à la réduction du volume disponible (occlusion) ainsi que l'appauvrissement du surnageant à mesure de la diffusion et de l'adsorption. Les profils de concentration obtenus dans la thèse ont été utilisés comme données d'entrée dans le modèle. Concrètement, le modèle a permis, d'une part, d'identifier les paramètres les plus importants impliqués dans les phénomènes de transport des asphaltènes au sein des catalyseurs d'HDT et d'autre part, d'évaluer l'influence de ces paramètres sur l'allure des profils de concentration, basé sur un calage manuel entre les données simulées et les données expérimentales obtenues par LIBS. Cette étude a révélé que l'existence des limitations diffusionnelles semblait reposer essentiellement sur une description multi-taille et multi-famille des mélanges d'asphaltènes associée à une compétitivité à l'adsorption.

Dans le cadre de l'analyse des catalyseurs de reformage des naphthas, la LIBS a permis d'obtenir des images et des profils élémentaires du C et du Cl dans des catalyseurs de type extrudé de reformage en lit fixe et bille de reformage catalytique en continu (CCR). Les profils du C ont illustré le transport des précurseurs de coke au sein du catalyseur et l'apparition progressive de résistances diffusionnelles internes avec l'augmentation de la teneur globale en coke. En outre, les résultats ont montré une dépendance du signal du C en fonction du type de supports. La LIBS nous a permis de détecter le Cl élémentaire à des teneurs de l'ordre du pourcent massique dans les catalyseurs de reformage. Toutefois, ces résultats se sont révélés dépendre fortement de la méthode de préparation.

Dans le cadre du suivi de la cinétique du procédé de maturation, la LIBS a permis d'obtenir des images élémentaires de la répartition du C, du Ni et pour la première fois de la migration des impuretés de Mg et de Ca en traces, dans des catalyseurs modèle d'HDT en alumine- γ contenant des mésopores de 9 nm, à différents instants de la maturation, suite à imprégnation par une solution à base de nitrate de nickel et d'acide citrique. Les résultats obtenus par analyse LIBS aux temps longs se sont révélés cohérents avec ceux obtenus par analyses Raman et MRI sur le même système. En outre, les résultats ont démontré le potentiel de la technique LIBS pour caractériser la cinétique de maturation aux temps courts (de l'ordre de la minute) inaccessibles avec les techniques usuelles. L'imagerie LIBS a permis d'observer la migration du Ni jusqu'au cœur du grain et de façon inédite la présence du Ni aux bords des grains, en amont d'un liseré de surconcentration du Ni, ainsi que la migration des traces de Mg et de Ca en aval de ce liseré. Les résultats permettent de conclure que la fréquence d'acquisition et la sensibilité de la technique LIBS sont un réel atout pour réaliser le suivi quasi-operando d'un système en évolution au cours des processus de fabrication des catalyseurs.

Finally, these thesis works have brought a demonstration of the potential of LIBS analysis for the characterization of new and/or used catalysts around three major representative issues of the catalysis domain. The application of LIBS to catalyst analysis has allowed the acquisition of new characterization data compared to the state of the art, such as :

- the quantitative spatial distribution of elementary C up to the hundred ppm at the grain scale ;
- the quantitative spatial distribution of V and Ni in traces up to the ppm ;
- the spatial distribution of Cl at the grain scale ;
- the migration of the active phase precursor and of the additive in catalysts, notably at short times of the maturation process ;
- the migration of impurities at the trace level, such as Mg and Ca, during the maturation process.

These data can be represented under different forms that allow providing different views on the studied phenomena :

- elementary 2D cartographies of catalyst sections ;
- average elementary concentration profiles, translating local average properties by taking into account all the points of all the analyzed grain sections. They constitute data sets compatible with a 1D model.

Different advantages of LIBS compared to usual characterization techniques of catalysts have been highlighted during these thesis works :

- the simplicity of use, since LIBS operates at ambient temperature and pressure ;
- the possibility of performing catalyst analysis without preparation or thermal treatment ;
- the possibility of performing surface analysis of wet grains.

The ensemble of these thesis works led to the publication of two articles, one review on elementary LIBS imaging, one oral conference and three posters in national and international congresses as well as the filing of a patent. These works have allowed showing that LIBS was able to replace the reference technique, the Castaing microprobe, for the study of elementary distribution at the grain scale of catalyst.

PERSPECTIVES

Les perspectives de ces travaux de thèse peuvent se décliner en trois axes :

- D'abord, la proposition de nouvelles problématiques pertinentes du domaine de la catalyse auxquelles la LIBS et le protocole mis au point dans la thèse peuvent permettre de répondre.
- Ensuite, l'orientation vers de futurs développements en profondeur du protocole d'analyse LIBS de catalyseurs mis au point dans la thèse.
- Enfin, la suggestion de nouveaux axes d'étude basés sur la LIBS pour compléter les conclusions relatives aux trois domaines de la catalyse explorés dans la thèse.

Appliquer la LIBS à d'autres problématiques de la catalyse

Etudier les hétérogénéités texturales dans les supports catalytiques

Les images et les profils LIBS de l'Al ont montré une variation linéaire de l'intensité du signal au bord des grains, bien que la répartition de l'Al soit supposée homogène. Une telle observation nous a mené à soupçonner l'existence d'hétérogénéités de texture, entre le bord et le cœur des grains catalytiques. Il faut progresser dans la compréhension de ces hétérogénéités afin d'améliorer la compréhension du transport intragranulaire et notamment de l'occlusion poreuse par les dépôts.

La technique LIBS peut servir à l'étude des hétérogénéités de texture soupçonnées dans les grains. On propose pour cela de remplir entièrement la porosité d'un grain par un liquide approprié, puis de faire l'analyse LIBS d'un composant spécifique du liquide. Le but d'une telle expérience est de réaliser une cartographie de répartition de la porosité sur une section de grain. En pratique, l'imprégnation de méthyl-méthacrylate dans le support, suivi d'une polymérisation, permettra de disposer d'un échantillon tout solide, pour lequel la teneur en carbone sera le traceur de la porosité locale.

Analyser les traces de V et de Ni dans les catalyseurs d'HDT de VGO

Les catalyseurs d'HDT de gasoil sous vide (VGO pour Vacuum Gas Oil) souffrent de la désactivation progressive liée aux dépôts de coke [279]. Ce coke est constitué principalement d'hydrocarbures lourds, de résidus de C et d'impuretés de V et de Ni. **Les impuretés de V et de Ni dans les grains d'HDT de VGO engagent des teneurs extrêmement faibles de l'ordre de 3 à 4 ppm, qui ne permettent pas aux techniques usuelles d'en réaliser l'analyse dans les catalyseurs d'HDT de VGO. Les LDD obtenues dans la thèse, en regard de l'analyse LIBS du Ni et du V, encouragent vivement l'emploi de la LIBS pour l'analyse de la répartition quantitative du Ni et du V dans les grains d'HDT de VGO. Ces résultats renforceraient la compréhension des phénomènes et désactivation.**

Améliorer les protocoles d'analyse LIBS de catalyseurs

Etudier et corriger les phénomènes d'effets de matrice

Ce point constitue une perspective fondamentale de ces travaux de thèse. Les phénomènes d'effets de matrice ont été observés entre les différentes familles de catalyseurs. Ils dépendent principalement des différences texturales entre les grains, mais également de leur composition (différence d'ablation sur l'alumine pure et l'alumine imprégnée).

Les effets de matrice et/ou les défauts de planéité peuvent être réduits en normalisant les signaux détectés par un standard interne (raie de l'Al, intensité de fond, etc.). Ce type d'approche n'a pas été exploré dans la thèse. Il serait en particulier intéressant de retraiter les données sur les grains d'HDT pour voir si ces normalisations améliorent significativement la qualité des étalonnages sur le C, le V et le Ni. Les effets de matrice pourront être observés et analysés en comparant l'ablation entre différentes surfaces, d'une part sur des clichés MEB (observer la taille et la profondeur des cratères) et d'autre part, en mesurant les informations physiques des plasmas (température, densité, notamment en étudiant les ratios d'intensité ionique/atomique). Une telle étude permettrait d'explorer les processus d'ablation des solides divisés, et pourrait démontrer si la LIBS est une technique d'analyse iso-volume ou iso-masse sur les milieux poreux.

Progresser dans la compréhension de l'ablation propre aux matériaux poreux

Un autre point essentiel est la compréhension de l'ablation laser-matière sur des solides poreux. L'analyse de l'intensité du signal LIBS en fonction du point de focalisation a abouti à des résultats surprenants, qui montrent une intensité accrue lorsqu'on focalise à l'intérieur de la matrice poreuse, plutôt que sur la surface.

Pour progresser dans la compréhension de l'ablation propre aux matériaux poreux, il faudrait réitérer l'expérience réalisée, en confrontant cette fois-ci les résultats obtenus entre un matériau poreux (la matrice alumine de catalyseur) et un matériau dense (par exemple une alumine α massive) afin d'étudier les différences.

Contrebalancer la fragilité des surfaces catalytiques

Une autre problématique majeure liée à l'analyse LIBS de catalyseurs est la fragilité des matrices poreuses qui réduit considérablement la résolution optimale par rapport aux possibilités instrumentales.

Une amélioration de la résolution spatiale est attendue en envisageant le dépôt d'une fine couche de résine (inférieure à la profondeur d'ablation) déposée à la surface du catalyseur par un procédé de spin-coating. Le but de cette opération est de rigidifier la surface à analyser et de réduire l'impact de l'onde de choc sur celle-ci. Concernant le côté négatif de cette approche, une pollution apportée par la couche de renfort est à prévoir.

Faire de l'imagerie 3D de catalyseurs

La LIBS est compatible avec l'imagerie 3D [214,280]. Dérivant du principe de l'imagerie LIBS en 2D, le concept permet d'aborder la répartition des éléments en profondeur. Dans ce concept on réalise successivement les images élémentaires de sections adjacentes, puis on regroupe les images obtenues pour reconstituer la distribution élémentaire de l'échantillon en 3D.

Dans le cadre de l'analyse LIBS de catalyseurs, l'imagerie élémentaire en 3D pourrait s'avérer particulièrement intéressante dans le cas des billes, pour lesquelles le polissage au diamètre est délicat. Une telle expérience permettrait notamment de contrôler la régularité des billes de catalyseur, en observant si, pour une distance donnée par rapport au centre, les phénomènes de diffusion sont invariants par rotation autour du diamètre (bille « parfaite »).

Développer l'analyse quantitative dans le cas des billes

La démarche d'analyse quantitative proposée dans la thèse se base sur l'hypothèse que la composition globale d'un extrudé est représentative de la composition moyenne de sa section (dans le cas d'un processus à symétrie radiale comme la diffusion). Dans le cas des billes, cette hypothèse n'est pas applicable, à moins d'une composition homogène. Si on considère une section passant par le centre de la bille, la contribution d'un point à l'analyse globale est fonction de sa distance au centre. Plus un point est proche du bord et plus sa contribution importera au résultat volumique. C'est pourquoi, la démarche proposée dans la thèse a pour conséquence de sous-estimer la concentration des points loin du bord.

Il faut développer la démarche de l'analyse quantitative dans le cas des billes, pour pouvoir l'appliquer à l'étude des espèces dont la répartition est hétérogène. Le développement à réaliser consiste à appliquer une pondération en chaque point des sections analysées en fonction de leur distance au centre [186].

Progresser dans la compréhension du transport des asphaltènes dans les catalyseurs

Etude paramétrique

Dans la thèse, l'étude du transport intragranulaire des asphaltènes, a été réalisée à 250°C dans des supports catalytiques d'HDT (sans phase active) par l'analyse de la répartition élémentaire du C, du V et du Ni. Afin de compléter l'analyse, il faut réaliser des tests de diffusion supplémentaires et observer comment varie l'allure des profils LIBS de concentration du Ni, du V et du C.

A partir du protocole d'imprégnation décrit au § II.1.A.c, il est intéressant d'**étudier l'influence de la concentration de la solution d'asphaltènes, de la température ou de la pression sur le transport intragranulaire des asphaltènes**, entre des grains en tous points identiques.

Une autre approche est de faire varier la texture des grains (diamètre moyen des pores, volume poreux, surface spécifique, supports bimodaux, multimodaux) en considérant toutes autres conditions expérimentales identiques.

Une telle étude peut permettre l'identification de paramètres texturaux optimaux pour limiter les phénomènes de résistance diffusionnelle observées sur la forme des profils de concentration.

Corréler les résultats LIBS avec ceux issus d'analyse FT-ICR-MS des asphaltènes

La comparaison des profils du C, du V et du Ni a fait apparaître des différences significatives entre les cinétiques de transport des différentes familles d'asphaltènes dans les supports d'HDT.

Afin d'expliquer et d'apporter de la cohérence aux différences observées sur les profils LIBS, il serait très intéressant de corréler les résultats de la LIBS à des résultats d'analyse FT-ICR-MS de chaque famille d'asphaltènes.

Analyse spatialement résolue du soufre élémentaire à l'échelle du grain

Outre le C, le V et le Ni, le S est un composant majeur et indésirable des molécules d'asphaltènes, présents notamment dans les porphyrines.

L'analyse de la répartition du S au sein des grains imprégnés permettrait d'apporter de nouvelles données pour alimenter la compréhension du transport des asphaltènes dans les grains au cours des procédés.

Cependant la détection du S par analyse LIBS engage quelques difficultés instrumentales. En spectroscopie d'émission optique, les raies les plus intenses du S sont dans le VUV (Vacuum Ultra-Violet) à 182,0 nm et à 182,6 nm, gamme dans laquelle les photons sont fortement absorbés par l'O de l'air ambiant. Leur détection implique donc de travailler sous vide, ou bien de purger le système d'analyse par un gaz inerte [216].

Une autre solution à la détection LIBS dans le VUV est proposée dans la littérature [281] et s'appuie sur l'utilisation d'une sonde VUV couplée à un spectromètre Czerny-Turner, purgés à l'Ar.

La faisabilité de l'analyse LIBS du S dans le VUV a été envisagée dans la thèse, en purgeant les systèmes de détection et de collection par un flux de N₂. L'accumulation de 1000 tirs à la surface d'un catalyseur imprégné d'asphaltènes a permis d'obtenir quelques résultats encourageants qui montrent la détection des deux raies d'intérêt du S après plusieurs minutes de purge (Figure 175). Il reste à développer cette analyse du S puis à l'appliquer à l'analyse des catalyseurs imprégnés.

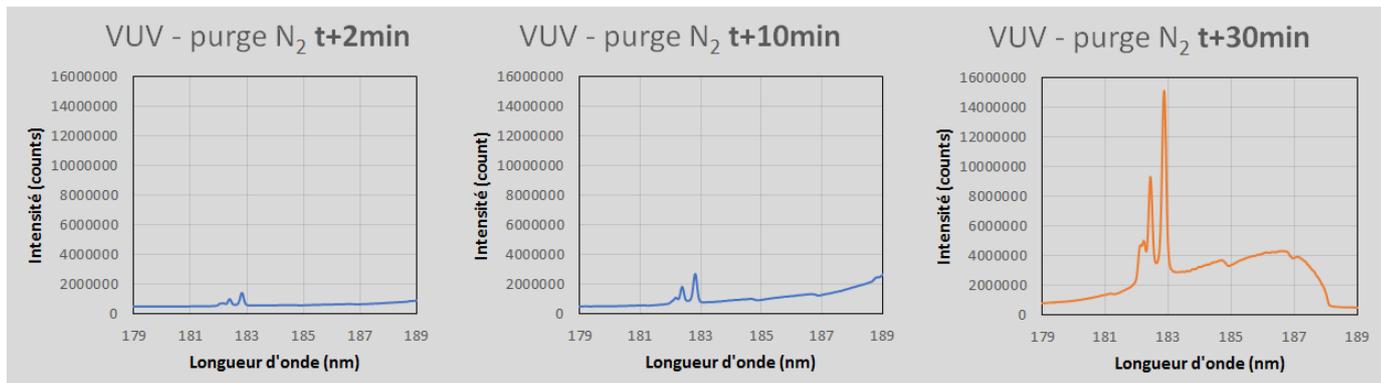


Figure 175 : Essais de détection du soufre par LIBS avec purge à l'azote du système de détection.

Appliquer la LIBS à l'analyse du transport des résines

Les résines sont des molécules issues des coupes lourdes, connues pour stabiliser les asphaltènes dans le brut en limitant la taille des agrégats formés. Les résines possèdent un cœur aromatique plus petit que les asphaltènes, ainsi qu'une polarité plus faible, moins d'hétéro-éléments et une taille inférieure, mais leurs structures chimiques sont toutes aussi complexes et controversées [282].

Dans une démarche équivalente à l'étude réalisée pour les asphaltènes, il faut envisager une future analyse LIBS s'intéressant aux phénomènes de transport des résines dans les catalyseurs d'HDT. Une telle étude permettrait de confirmer que pour un catalyseur donné, ces résines entraînent des limitations diffusionnelles bien moins sévères que les asphaltènes.

Calage du modèle de diffusion-adsorption des asphaltènes

Le modèle de diffusion-adsorption développé dans la thèse a montré sa capacité à reproduire les profils de concentration du Ni et du V obtenus par LIBS, tant qualitativement que quantitativement, et à reproduire les profils de concentration du C quantitativement, pour un temps de contact donné entre les grains et la solution d'asphaltènes Safaniya.

Il faut maintenant **mettre en œuvre le calage numérique des paramètres appropriés**, afin de simuler simultanément l'ensemble des profils obtenus par LIBS, pour les trois éléments d'intérêt (C, V et Ni) et les sept temps de contact expérimentaux testés (30 minutes, 1 h 30, 3 h, 6 h, 24 h, 114 h et 1000 h). Le calage permettra d'aboutir aux valeurs des paramètres clés qui régissent le transport des asphaltènes dans les grains de catalyseurs.

Les principaux paramètres d'intérêt sont les coefficients de diffusion moléculaires D_{mol} , la constante d'équilibre et le coefficient thermodynamique d'adsorption k_{eq}^i , b_i et enfin la taille moyenne de chaque catégorie de molécules identifiée r_{gyr} .

D'autre part, il reste à simuler les profils en M du C. Dans le cas où le calage n'aboutirait pas, il serait nécessaire de revoir la discrétisation en lumps du mélange d'asphaltènes en impliquant de nouvelles familles de molécules.

Application aux catalyseurs réels – considérer la dimension de réactivité

Les travaux réalisés dans la thèse se sont focalisés sur les phénomènes de diffusion et d'adsorption des molécules dans les supports catalytiques poreux.

Les méthodologies développées dans la thèse doivent aussi être appliquées aux catalyseurs d'HDT réels (avec phase active) afin d'ajouter la dimension de réactivité à celles des transferts de matière (la molécule peut soit diffuser, s'adsorber sur la surface du support, ou bien s'adsorber et réagir au niveau du site actif).

Par suite il serait intéressant de développer également dans ce sens le modèle proposé dans la thèse. En l'état actuel, le modèle ne s'intéresse pas à la notion de réactivité et simule uniquement les phénomènes de transferts de matière à l'échelle pilote (autoclave de laboratoire, volume interne de 50 mL) selon une approche biphasique (solide-liquide). Il n'est donc pas extrapolable aux catalyseurs réels aux échelles industrielles (réacteurs de volumes internes de plusieurs centaines de m³).

En conditions réelles de procédés d'HDT, trois phases sont impliquées : le résidu (phase liquide), le catalyseur (phase solide) et l'hydrogène (phase gaz). Il est fréquent d'effectuer certaines simplifications et d'utiliser des modèles de procédés biphasiques, en considérant par exemple un équilibre liquide-gaz. **Pour une approche plus réaliste, on pourrait prendre en compte les phénomènes de résistance interfaciale solide/liquide ou encore considérer un modèle à trois phases.**

La modélisation des procédés en conditions réelles se compose de deux grands axes : d'une part la modélisation du catalyseur à l'échelle intragranulaire, d'autre part la modélisation de l'ensemble du procédé (nombre et géométrie des réacteurs, quantité et localisation des catalyseurs, ...). **Le modèle établi dans la thèse ne couvre que la moitié du problème (phénomènes intragranulaires) et pourrait être fusionné avec le modèle THERMIDOR [109] (développé en interne pour la modélisation des procédés d'HDT en conditions réelles) pour la prise en compte de la structuration réelle des procédés.**

Progresser dans la compréhension du cokage dans les catalyseurs de reformage

Développer l'analyse LIBS du Cl dans les catalyseurs

Dans la thèse, l'analyse LIBS du Cl a été réalisée dans le PIR à partir d'une caméra ICCD optimisée pour les gammes de l'UV et du visible. L'interprétation des résultats n'est pas simple et nous observons une répartition du Cl qui dépend significativement de la méthode de préparation.

Il faudra confirmer le choix de la méthode de préparation idéale pour aboutir à une analyse quantitative du Cl. Pour cela, on peut commencer par **améliorer nettement la sensibilité de l'analyse LIBS au Cl en utilisant une détection de type EMCCD**, plus adaptée à l'analyse dans le PIR, et un confinement du plasma par un flux d'He, avant de réitérer les analyses sur les grains individuels (sans préparation).

Analyse LIBS du rapport H/C dans les catalyseurs usés

L'analyse de la répartition du coke a été abordée dans la thèse par l'analyse de la répartition du C seul. Dans les études usuelles, le rapport H/C définit le type de coke (il est lié notamment au degré d'aromaticité).

Pour compléter l'analyse LIBS du coke dans les catalyseurs de reformage, il est conseillé de s'intéresser à la cartographie du rapport H/C sur la section de catalyseur (raie d'émission de l'H à 656,28 nm). Une telle étude donnerait des précisions sur les mécanismes de cokage.

Modélisation des procédés de reformage catalytique

En regard de ce qui a été réalisé au sujet des asphaltènes, les profils LIBS de concentration du coke peuvent alimenter la modélisation des processus de désactivation impliqués lors des procédés de reformage des naphthas. De tels modèles doivent contenir une description fine du ralentissement du transport des espèces à mesure du bouchage des pores par le coke. Ils permettraient de prédire les durées de vie des catalyseurs en extrapolant des tests courts au lieu de réaliser des tests longs jusqu'à désactivation sévère par cokage.

Progresser dans la compréhension des procédés d'imprégnation et de maturation

La répartition des métaux et de l'additif obtenues simultanément par l'analyse LIBS de grains imprégnés à différents instants de la maturation peuvent alimenter le modèle d'imprégnation actuellement développé à IFP Energies nouvelles. Ce modèle permet de décrire le transport par diffusion et par capillarité, mais aussi de prendre en compte les phénomènes d'adsorption sur la surface de l'alumine ayant lieu au cours du procédé. Il permettra de rationaliser la préparation des catalyseurs à l'échelle industrielle (quantité optimale d'additif, temps de maturation, ...) sans engager d'expériences lourdes.

REFERENCES

- [1] Wauquier J.-P., *Petroleum Refining I: Crude Oil Petroleum Products. Process Flowsheets*, 1984.
- [2] Al-Muslim H., Dincer I., Thermodynamic analysis of crude oil distillation systems, *International Journal of Energy Research* 29 (2005) 637–655.
- [3] Trambouze P., Euzen J.-P., Bergez P., Claveau M., *Process for deasphalting a hydrocarbon oil*, US4816140A (1989).
- [4] Pereira De Oliveira C., *Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes. Thèse de doctorat*, 2013.
- [5] Wauquier J.-P., *Petroleum Refining II: Separation Processes*, Technip, IFP Energies Nouvelles Publications, 1998.
- [6] Swistek M., *Caractérisation et valorisation de résidus hydrocarbonés lourds charbonniers et pétroliers PETROLIERS. Thèse de doctorat*, 1992.
- [7] Caumette G., Lienemann C.-P., Merdrignac I., Bouyssiére B., Lobinski R., Element speciation analysis of petroleum and related materials, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)* 24 (2009) 263–276.
- [8] Wauquier J.-P., *Pétrole brut - Produits pétroliers - Schémas de fabrication*, Technip, IFP Energies Nouvelles Publications, 1994.
- [9] Marques J., Maget S., Verstraete J. J., Improvement of EbullatedBed Effluent Stability at High Conversion Operation, *Energy Fuels* (2011) 3867–3874.
- [10] Kuwata T., Oguchi Y., Nomura H., Catalytic hydrotreating process of petroleum hydrocarbons containing asphaltenes, US3530066A (1970).
- [11] Buss W.C., Field L.A., Robinson R.C., Hydrocarbon conversion process, US4456527A (1984).
- [12] Ancheyta J., Speight J.G., *Hydroprocessing of heavy oils and residua*, CRC Press, 2007.
- [13] Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., Al-Ghrami M. S., Bourane A., Crude oil to chemicals, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 12–46.
- [14] Krauss R. S., *Le raffinage du pétrole*, <http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo078.htm>, 1999.
- [15] Kolitcheff S., *Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats. Thèse de doctorat*, 2017.
- [16] Hauser A., Marafi A., Almutairi A., Stanislaus A., Comparative Study of Hydrodemetallization (HDM) Catalyst Aging by Boscan Feed and Kuwait Atmospheric Residue, *Energy Fuels* 22 (2008) 2925–2932.
- [17] Ciapetta F.G., Wallace D.N., Catalytic Naphtha Reforming, *Catalysis Reviews* 5 (1972) 67–158.
- [18] Cheah K.Y., Chiaranussati N., Hollewand M.P., Gladden L.F., Coke profiles in deactivated alumina pellets studied by NMR imaging, *Applied Catalysis A: General* 115 (1994) 147–155.
- [19] Ramage M.P., Graziani K.R., Krambeck F.J., Development of mobil's kinetic reforming model, *Chemical Engineering Science* 35 (1980) 41–48.
- [20] Absi-Halabi M., Stanislaus A., Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils, *Applied Catalysis* 72 (1991) 193–215.
- [21] Furimsky E., Massoth F.E., Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catalysis Today* 52 (1999) 381–495.
- [22] Weiss W, Merdrignac I., Barbier J., Forret A., Procédé de conversion de charges comprenant une étape d'hydrotraitement, une étape d'hydrocraquage, une étape de précipitation et une étape de séparation des sédiments pour la production de fiouls, WO 2016192891 A1 (2016).
- [23] Smith R.B., Kinetic analysis of naphtha reforming with platinum catalyst, *Chemical Engineering Progress* 55 (1959) 76.
- [24] Shamsi A., Baltrus J. P., Spivey J. J., Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons, *Applied Catalysis A: General* 293 (2005) 145–152.
- [25] Pieck C. L., Sad M.R., Parera J. M., Grau J. M., Chlorination of Pt–Re/Al₂O₃ during naphtha reforming, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 67 (1996) 61–67.
- [26] Froment G. F., The kinetics of complex catalytic reactions, *Chemical Engineering Science* 42 (1987) 1073–1087.
- [27] Beltramini J.N., Wessel T.J., Datta R., Kinetics of deactivation of bifunctional Pt/Al₂O₃-Cl catalysts by coking, *AIChE Journal* 37 (1991) 845–854.

- [28] Inoguchi M., Tate K., Kaneko Y., Satomi Y., T. Inaba K., Kagaya H., Nishiyama R., Onishi S., Nagai T., Study on the Hydrodesulfurization Catalyst of Residual Fuel (Part 4), *Bull. Japan Petrol. Inst.* 13 (1971) 147–152.
- [29] Topsøe H., Clausen B.S., Massoth F.E., *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [30] Rana M.S., Ancheyta J., Maity S.K., Rayo P., Hydrotreating of Maya crude oil: I. effect of support composition and its pore-diameter on asphaltene conversion, *Petroleum science and technology* 25 (2007) 187–199.
- [31] Toulhoat H., Raybaud P., Principles Involved in the Preparation of Hydrotreatment Catalysts: Chapter 2.1 of *Catalysis By Transition Metal Sulphides*, Technip, IFP Energies Nouvelles Publications, 2013.
- [32] Moreau J., Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine. Thèse de Doctorat, Lyon, 2012.
- [33] Bergwerff J.A., van de Water L.G.A., Visser T., de Peinder P., Lelived B.R.G., de Jong K.P., Weckhuysen B.M., Spatially Resolved Raman and UV-visible-NIR Spectroscopy on the Preparation of Supported Catalyst Bodies: Controlling the Formation of H₂PMo₁₁CoO₄05-inside Al₂O₃ Pellets During Impregnation, *Chemistry - A European Journal* 11 (2005) 4591–4601.
- [34] Neimar A. V., Kheifets L. I., Fenelonov V. B., Theory of preparation of supported catalysts.
- [35] Bergwerff J.A., Visser T., Lelived B.R.G., Rossenaar B.D., de Jong K.P., Weckhuysen B.M., Envisaging the Physicochemical Processes during the Preparation of Supported Catalysts: Raman Microscopy on the Impregnation of Mo onto Al₂O₃ Extrudates, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 14548–14556.
- [36] Catita L., Quoineaud A.-A., Moreaud M., D. Espinat, Pichon C., Delpoux O., Impact of Citric Acid on the Impregnation of CoMoP/γ-Al₂O₃ Catalysts: Time and Spatially Resolved MRI and Raman Imaging Study, *Topics in Catalysis* 61 (2018) 1474–1484.
- [37] Catita L., Quoineaud A.-A., Espinat D., Pichon C., Delpoux O., Application of Magnetic Resonance Imaging and Raman Imaging to study the impact of phosphorus in impregnation of hydrotreatment catalysts, *Applied Catalysis A: General* 547 (2017) 164–175.
- [38] Zheng C., Zhu M., Zareie R., Zhang D., Characterisation of subfractions of asphaltenes extracted from an oil sand using NMR, DEPT and MALDI-TOF, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 168 (2018) 148–155.
- [39] Merdrignac I., Espinat D., Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art, *Oil & Gas Science and Technology* 62 (2007) 7–32.
- [40] Acevedo S., Escobar O., Echevarria L., Gutierrez L., Mendez B., Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes isolated using the PNP method. Relation between asphaltene structure and solubility, *Energy Fuels* 18 (2004) 305–311.
- [41] Chacón-Patiño M. L., Rowland S. M., Rodgers R. P., Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent, *Energy Fuels* 32 (2018) 9106–9120.
- [42] Gaulier F., Étude de la diffusion des charges lourdes en conditions réelles dans les catalyseurs d'hydrotraitement. Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2016.
- [43] Zuo P., Qu S., Shen W., Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications, *Journal of Energy Chemistry* 34 (2019) 186–207.
- [44] Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barré L., Andrews A. B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R. M., Edwards J., Zare R. N., Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model, *Energy Fuels* 26 (2012) 3986–4003.
- [45] Stratiev D., Shishkova I., Tankov I., Pavlova A., Challenges in characterization of residual oils. A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 178 (2019) 227–250.
- [46] Hortal A.R., Hurtado P., Martinez-Haya B., Mullins O.C., Molecular-Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments, *Energy Fuels* 21 (2007) 2863–2868.

- [47] Eyssautier J., Caractérisation et Modélisation des Asphaltènes en Conditions Réactionnelles d'Hydrotraitement. Thèse de doctorat, 2012.
- [48] Barré L., Frot D., Fenistein D., From Aggregation to Flocculation of Asphaltenes, a Structural Description by Radiation Scattering Techniques, *Oil & Gas Science and Technology* 55 123–128.
- [49] Oh K., Oblad S., Hanson F.V., Deo M.D., Examination of Asphaltenes Precipitation and Self-Aggregation, *Energy & fuels* 17 (2003) 508–509.
- [50] Goncalves S., Castillo J., Fernandez A., Hung J., Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions, *Fuel* 83 (2004) 1823–1828.
- [51] Goual L., Sedghi M., Zeng H., Mostowfi F., McFarlane R., Mullins O.C., On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC conductivity and centrifugation, *Fuel* 90 (2011) 2480–2490.
- [52] Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., Garcia J., Tenorio E., Torres A., Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents, *Energy Fuels* 16 (2002) 1121–1127.
- [53] Xu C., Shi Q., Porphyrins in Heavy Petroleum: A Review, Chapter in Structure and modeling of complex petroleum mixtures, pp. 39-70, Springer, 2015.
- [54] Chen F., Zhu Q., Xu Z., Sun X., Zhao S., Metal Porphyrin Adsorption onto Asphaltene in Pentane Solution, *Energy Fuels* 31 (2017) 3592–3601.
- [55] McKenna A. M., Williams J. T., Putman J. C., Aeppli C., Reddy C. M., Valentine D. L., Lemkau K. L., Kellermann M. Y., Savory J. J., Kaiser N. K., Marshall A. G., Rodgers R. P., Unprecedented Ultrahigh Resolution FT-ICR Mass Spectrometry and Parts-Per-Billion Mass Accuracy Enable Direct Characterization of Nickel and Vanadyl Porphyrins in Petroleum from Natural Seeps, *Energy Fuels* 28 (2014) 2454–2464.
- [56] Ramírez-Pradilla J. S., Blanco-Tirado C., Hubert-Roux M., Giusti P., Afonso C., Combariza M. Y., Comprehensive Petroporphyrin Identification in Crude Oils Using Highly Selective Electron Transfer Reactions in MALDI-FTICR-MS, *Energy Fuels* 33 (2019) 3899–3907.
- [57] Taheri-Shakib J., Shekarifard A., Naderi H., Experimental investigation of the asphaltene deposition in porous media, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 163 (2018) 453–462.
- [58] Kolitcheff S., Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats.
- [59] Fick A., V. On liquid diffusion, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 10 (1855) 30–39.
- [60] Edward J. T., Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation.
- [61] Maxwell J.C., On the dynamical theory of gases, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 157 (1867) 49–88.
- [62] Wernert V., Bouchet R., Denoyel R., Influence of Molecule Size on Its Transport Properties through a Porous Medium, *Analytical chemistry* 82 (2010) 2668–2679.
- [63] Spry J.C., Sawyer W.H., Configurational Diffusion Effects in Catalytic Demetallization of Petroleum Feedstocks, *AIChE Annual Meeting (Los-Angeles)* (1975).
- [64] Anderson J.L., Quinn J.A., Restricted Transport in Small Pores, A Model for Steric Exclusion and Hindered Particle Motion, *Biophysical Journal* 14 (1974) 130–150.
- [65] Chantong A., Massoth F.E., Restrictive Diffusion in Aluminas, *AIChE Journal* 29 (1983) 725.
- [66] Brunauer S., Deming L.S., Deming W.E., Teller E., On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723–1732.
- [67] Ruthven D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley, New-York, 1984.
- [68] Langmuir L., THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361–1403.
- [69] Morgado-Lopes A., Reactive Transport Through Nanoporous Materials. Thèse de doctorat, 2018.
- [70] Miyabe K., Surface diffusion in reversed-phase liquid chromatography using silica gel stationary phases of different C-1 and C-18 ligand densities, *Journal of Chromatography A* 1167 (2007) 161–170.
- [71] Weber D., Sederman A.J., Mantle M.D., Mitchell J., Gladden L.F., Surface diffusion in porous catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 2619–2624.

- [72] Marques J., Hydrocraquage catalytique des asphaltènes pour l'hydrotraitement de résidus en lit fixe. Thèse de doctorat, 2008.
- [73] Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiére B., Lobinski R., Lienemann C.P., Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation, *Fuel Processing technology* 119 (2014) 185–189.
- [74] Adams J.J., Asphaltene adsorption, a literature review, *Energy Fuels* 28 (2014) 2831–2856.
- [75] Wang S., Liu Q., Tan X., Xu C., Gray M. R., Adsorption of asphaltenes on kaolinite as an irreversible process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 504 (2016) 280–286.
- [76] Subramanian S., Simon S., Gao B., Sjöblom J., Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 495 (2016) 136–148.
- [77] Pradilla D., Subramanian S., Simon S., Sjöblom J., Beurroies I., Denoyel R., Microcalorimetry Study of the Adsorption of Asphaltenes and Asphaltene Model Compounds at the Liquid-Solid Surface, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 32 (2016) 7294–7305.
- [78] Pradilla D., Simon S., Sjöblom J., Samaniuk M., Skrzypiec M., Vermant J., Sorption and Interfacial Rheology Study of Model Asphaltene Compounds, *Langmuir* 32 (2016) 2900–2911.
- [79] Franco C., Patiño E., Benjumea P., Ruiz M.A., Cortés F.B., Kinetic and Thermodynamic Equilibrium of Asphaltenes Sorption onto Nanoparticles of Nickel Oxide Supported on Nanoparticulated Alumina, *Fuel* 105 (2013) 408–414.
- [80] Yang X., Guin J. A., Diffusion-controlled adsorptive uptake of coal and petroleum asphaltenes in a NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalyst, *Chemical Engineering Communications* 166 (1998) 57–79.
- [81] Gaulier F., Barbier J., Guichard B., Levitz P., Espinat D., Asphaltenes Transport into Catalysts under Hydroprocessing Conditions, *Energy & fuels* 29 (2015) 6250–6258.
- [82] Natarajan A., Kuznicki N., Harbottle D., Masliyah J., Zeng H., Xu Z., Understanding mechanisms of asphaltene adsorption from organic solvent on mica, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 30 (2014) 9370–9377.
- [83] Callaghan P., Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy, Clarendon Press, Oxford, 1994.
- [84] Stejskal E.O., Tanner J.E., Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient, *Journal of Chemical Physics* 42 (1965) 288.
- [85] Morris K.F., Johnson C.S., Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 3139–3141.
- [86] Baltus R.E., Anderson J.L., Hindered diffusion of asphaltenes through microporous membranes, *Chemical Engineering Science* (1983) 1959–1969.
- [87] Thrash R.J., Pildes R.H., Diffusion of petroleum asphaltenes through well characterized porous membranes, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.* 26 (1981).
- [88] Lee S.Y., Seader J.D., Tsai C.H., Massoth F.E., Restrictive Liquid-Phase Diffusion and Reaction in Bidispersed Catalysts, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 1683–1693.
- [89] Espinat D., Fenistein D., Barré L., Frot D., Briolant Y., Effects of Temperature and Pressure on Asphaltenes Agglomeration in Toluene. A Light, X-ray, and Neutron Scattering Investigation, *Energy & fuels* 18 (2004) 1243–1249.
- [90] Galiasso R., Morales A., Adsorption mechanism of boscan porphyrins on hdm catalysts, *Applied Catalysis* 7 (1983) 57–74.
- [91] Maity S. K., Pérez V. H., Ancheyta J., Rana M. S., Catalyst Deactivation during Hydrotreating of Maya Crude in a Batch Reactor, *Energy Fuels* 21 (2007) 636–639.
- [92] Rana M. S., Ancheyta J., Maity S. K., Rayo P., Hydrotreating of Maya Crude Oil, *Petroleum science and technology* 25 (2011) 187–199.
- [93] Guichard B., Gaulier F., Barbier J., Corre T., Bonneau J.-L., Levitz P., Espinat D., Asphaltenes diffusion/adsorption through catalyst alumina supports – Influence on catalytic activity, *Catalysis Today* 305 (2018) 49–57.
- [94] Cataldi A., Sozinho T., Barbier J., Etude de la diffusion d'asphaltènes dans les catalyseurs d'HDT à haute température Effet de la température et de l'origine géographique des asphaltènes. L011 du projet PLU, Note Technique Interne IFPEN PLU02004 (2017).

- [95] Roussi L., Stihle J., Geantet C., Uzio D., Tayakout-Fayolle M., Coal-derived liquid asphaltene diffusion and adsorption in supported hydrotreating catalysts, *Fuel* 109 (2013) 167–177.
- [96] Marchal C., Abdesslem E., Tayakout-Fayolle M., Uzio D., Asphaltene Diffusion and Adsorption in Modified NiMo Alumina Catalysts Followed by Ultraviolet (UV) Spectroscopy, *Energy Fuels* 24 (2010) 4290–4300.
- [97] Dudášová D., Silset A., J. Sjöblom, Quartz Crystal Microbalance Monitoring of Asphaltene Adsorption/Deposition, *Journal of Dispersion Science and Technology* 29 (2008) 139–146.
- [98] Mieville R.L., Trauth D.M., Robinson K.K., Asphaltene Characterization and Diffusion Measurements, *Preprints-American Chemical Society* 34 635–643.
- [99] Janssens J.P., De Deugd R.M., Van Langeveld A.D., Sie S.T., Moulijn J.A., On the metal deposition process during the hydrodemetallation of vanadyl-tetraphenylporphyrin, *Catalyst Deactivation* (1997).
- [100] Vogelaar B. M., Berger R. J., Bezemer B., Janssens J.-P., van Dick Langeveld A., Eijsbouts S., Moulijn J. A., Simulation of coke and metal deposition in catalyst pellets using a non-steady state fixed bed reactor model, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 7463–7478.
- [101] Trichard F., Gaulier F., Barbier J., Espinat D., Guichard B., Lienemann C.-P., Sorbier L., Levitz P., Motto-Ros V., Imaging of alumina supports by laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Catalysis* 363 (2018) 183–190.
- [102] Toulhoat H., Szymanski R., Plumail J.C., Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemetallation catalysts, *Catalysis Today* 7 (1990) 531–568.
- [103] Ware R.A., Wei J., Catalytic Hydrodemetallation of Nickel Porphyrins - II. Effects of Pyridine and of Sulfiding, *Journal of Catalysis* 93 (1985) 122–134.
- [104] Le Lannic K., Désulfuration profonde de résidus pétroliers - Elaboration d'un modèle cinétique. Thèse de doctorat, Lyon.
- [105] Vogelaar B. M., van Langeveld A. D., Eijsbouts S., Moulijn J. A., Analysis of coke deposition profiles in commercial spent hydroprocessing catalysts using Raman spectroscopy, *Fuel* 86 (2007) 1122–1129.
- [106] Mosby J.F., Buttke R.D., Cox J.A., Nikolaidis C., Process characterization of expanded-bed reactors in series, *Chemical Engineering Science* 41 (1986) 989–995.
- [107] Quann R.J., Jaffe S.B., Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining, *Chemical Engineering Science* 51 (1996) 1615–1635.
- [108] Froment G. F., Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes, *Catalysis Reviews* 47 (2005) 83–124.
- [109] Toulhoat H., Hudebine D., Raybaud P., Guillaume D., Kressmann S., THERMIDOR, *Catalysis Today* 109 (2005) 135–153.
- [110] Verstraete J. J., Le Lannic K., Guibard I., Modeling fixed-bed residue hydrotreating processes, *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 5402–5408.
- [111] Ferreira C., Marques J., Tayakout M., Guibard I., Lemos F., Toulhoat H., Ramôa Ribeiro F., Modeling residue hydrotreating, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 322–329.
- [112] Köseoglu R.Ö., Phillips C.R., Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen, *Fuel* 67 (1988) 906–915.
- [113] Tayakout M., Ferreira C., Espinat D., Arribas Picon S., Sorbier L., Guillaume D., Guibard I., Diffusion of asphaltene molecules through the pore structure of hydroconversion catalysts, *Chemical Engineering Science* 65 (2009) 1571–1583.
- [114] Perrin N., Méthodes stochastiques en dynamique moléculaire. Thèse de doctorat, Sophia Antipolis, 2013.
- [115] Boek E. S., Yakovlev D. S., Headen T. F., Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation †, *Energy Fuels* 23 (2009) 1209–1219.
- [116] Lyulin S. V., Glova A. D., Falkovich S. G., Ivanov V. A., Nazarychev V. M., Lyulin A. V., Larin S. V., Antonov S. V., Ganan P., Kenny J. M., Computer Simulation of Asphaltenes, *Pet. Chem.* 58 (2018) 983–1004.
- [117] Mohammed S., Gadikota G., The role of calcite and silica interfaces on the aggregation and transport of asphaltenes in confinement, *Journal of Molecular Liquids* 274 (2019) 792–800.

- [118] L.P. de Oliveira, J.J. Verstraete, M. Kolb, Simulating vacuum residue hydroconversion by means of Monte-Carlo techniques, *Catalysis Today* 220-222 (2014) 208–220.
- [119] Blomberg J., Schoenmakers P.J., Beens J., Tijssen R., Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC× GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures, *Journal of High Resolution Chromatography* 20 (1997) 539–544.
- [120] Chainet F., Ponthus J., Lienemann C.P., Courtiade M., Donard O.F.X., Combining fourier transform-ion cyclotron resonance/mass spectrometry analysis and kendrick plots for silicon speciation and molecular characterization in petroleum products at trace levels, *Analytical chemistry* 84 (2012) 3998–4005.
- [121] Cochegrue H., P. Gauthie, Verstraete J. J., Surla K., Guillaume D., Galtier P., Barbier J., Reduction of Single Event Kinetic Models by Rigorous Relumping, *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles* 66 (2011) 367–397.
- [122] Shahrouzi J. R., Guillaume D., Rouchon P., Da Costa P., Stochastic Simulation and Single Events Kinetic Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4308–4316.
- [123] Crank J., *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [124] Deen W.M., Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores, *AIChE Journal* 33 (1987) 1409–1425.
- [125] Fornasiero F., Prausnitz J. M., Radke C. J., Multicomponent Diffusion in Highly Asymmetric Systems. An Extended Maxwell–Stefan Model for Starkly Different-Sized, Segment-Accessible Chain Molecules, *Macromolecules* 38 (2005) 1364–1370.
- [126] Campen S., di Mare L., Smith B., Wong J.S.S., Determining the kinetics of asphaltene adsorption from toluene; a new reaction-diffusion model, *Energy Fuels* 31 (2017) 9101–9116.
- [127] Nassar N.N., Asphaltene adsorption onto alumina nanoparticles: Kinetics and thermodynamic studies, *Energy and Fuels* 24 (2010) 4116–4122.
- [128] Behbahani T.J., Ghotbi C., Taghikhani V., Shahrabadi A., A new model based on multilayer kinetic adsorption mechanism for asphaltenes adsorption in porous media during dynamic condition., *Fluid Phase Equilibria* 375 (2014) 236–245.
- [129] Shi Y., Ye G., Yang C., Tang Y., Peng C., Qian G., Yuan W., Duan X., Zhou X., Pore engineering of hierarchically structured hydrodemetallization catalyst pellets in a fixed bed reactor, *Chemical Engineering Science* 202 (2019) 336–346.
- [130] Arbabi S., Sahimi M., Computer Simulations of Catalyst Deactivation-I. Model Formulation and Validation, *Chemical Engineering Science* 46 (1991) 1739–1747.
- [131] Froment G.F., Modeling of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 117–128.
- [132] Stauffer D., *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 1985.
- [133] Arnoldy P., Van Den Heijkant J. A. M., de Bok G. D., Moulijn J. A., Temperature-programmed sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Catalysis* 92 (1985).
- [134] Al-Fatesh S. A., Olajide K. S., Aidid I. A., Hamza F. A., Elhag A. A., Alrasheed R., Ashamari R., Bagabas A., Combined Magnesia, Ceria and Nickel catalyst supported over γ -Alumina Doped with Titania for Dry Reforming of Methane, *Catalysts* 9 (2019) 188.
- [135] Suwardiyanto, R.F. Howe, E.K. Gibson, C.R.A. Catlow, A. Hameed, J. McGregor, P. Collier, S.F. Parker, D. Lennon, An assessment of hydrocarbon species in the methanol-to-hydrocarbon reaction over a ZSM-5 catalyst, *Faraday discussions* 197 (2017) 447–471.
- [136] Lienemann C. P., Dreyfus S., Pecheyran C., Donnard O. F.X., Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP-MS Approach, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 62 (2007) 69–77.
- [137] Budukva S.V., Klimov O.V., Chesalov Y.A., Prosvirin I.P., Larina T., Noskov A.S., Reactivation of CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts by Citric Acid, *Catalysis Letters* 148 (2018) 1525–1534.
- [138] Skoda F., Astier M.P., Pajonk G.M., Primet M., Surface characterization of palladium-copper bimetallic catalysts by FTIR spectroscopy and test reactions, *Catalysis Letters* 29 (1994) 159–168.
- [139] Sajjadi S.M., Haghghi M., Influence of tungsten loading on CO₂/O₂ reforming of methane over Co-W-promoted NiO-Al₂O₃ nanocatalyst designed by sol-gel-plasma, *International Journal of Energy Research* 43 (2019) 853–873.

- [140] Arbag H., Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 6561–6574.
- [141] Cornelius C., Determination of catalyst surface contaminants by x-ray fluorescence spectrometry.
- [142] van Meel K., Smekens A., Behets M., Kazandjian P., van Grieken R., Determination of platinum, palladium, and rhodium in automotive catalysts using high-energy secondary target X-ray fluorescence spectrometry, *Analytical chemistry* 79 (2007) 6383–6389.
- [143] Christopher J., Ahmed S., Patel M.B., Basu B., Jain S.K., Srivastava S.P., Bhatnagar A.K., Elemental analysis of FCC catalysts by XRF & ICP techniques - A statistical comparison, *Studies in Surface Science and Catalysis* 113 (1998) 779–785.
- [144] Morra E., Giamello E., Chiesa M., EPR approaches to heterogeneous catalysis. The chemistry of titanium in heterogeneous catalysts and photocatalysts, *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. 1997)* 280 (2017) 89–102.
- [145] van de Water L. G. A., Bergwerff J. A., Nijhuis T. A., de Jong K. P., Weckhuysen B. M., UV-Vis microspectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 5024–5025.
- [146] L. van de Water, G.L. Bezemer, J. BERGWERFF, M. Versluijs-Helder, B. WECKHUUSEN, K. de Jong, Spatially resolved UV–vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer–Tropsch catalysts, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 287–298.
- [147] Venezia A. M., X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization, *Catalysis Today* 77 (2003) 359–370.
- [148] Sorbier L., Rosenberg E., Merlet C., Microanalysis of Porous Materials, *Microscopy and Microanalysis* 10 (2004) 745–752.
- [149] Castaing R., Electron probe microanalysis, *Advances in electronics and electron physics* 13 (1960) 317–386.
- [150] Catita L.D.M., Contribution of NMR and Raman imaging for modeling and rationalization of the impregnation process of metallic precursors in porous media. Thèse de doctorat, Lyon, 2018.
- [151] Hangan J., Cavataio G., Cheng Y., EPMA of K and Na in Two Types of Aged NO_x Catalysts for Diesel Engines, *Microscopy and Microanalysis* 15 (2009) 526–527.
- [152] Weckhuysen B. M., Chemical imaging of spatial heterogeneities in catalytic solids at different length and time scales, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 48 (2009) 4910–4943.
- [153] Heinke L., Chmelik C., Kortunov P., Ruthven D. M., Shah D. B., Vasenkov S., Kärger J., Application of Interference Microscopy and IR Microscopy for Characterizing and Investigating Mass Transport in Nanoporous Materials, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 995–1002.
- [154] Tzoulaki D., Heinke L., Schmidt W., Wilczok U., Kärger J., Erforschung des kristallinen Aufbaus nanoporöser Materialien mithilfe zeitaufgelöster Konzentrationsprofile, *Angew. Chem.* 120 (2008) 4018–4021.
- [155] Kumar N., Kalirai S., Wain A. J., Weckhuysen B. M., Nanoscale Chemical Imaging of a Single Catalyst Particle with Tip-Enhanced Fluorescence Microscopy, *ChemCatChem* 11 (2019) 417–423.
- [156] Buurmans I. L. C., Ruiz-Martínez J., Knowles W. V., van der Beek D., Bergwerff J. A., Vogt E. T. C., Weckhuysen B. M., Catalytic activity in individual cracking catalyst particles imaged throughout different life stages by selective staining, *Nature chemistry* 3 (2011) 862–867.
- [157] Bare S. R., Charochak M. E., Kelly S. D., Lai B., Wang J., Chen-Wiegart Y.-C. K., Characterization of a Fluidized Catalytic Cracking Catalyst on Ensemble and Individual Particle Level by X-ray Micro- and Nanotomography, Micro-X-ray Fluorescence, and Micro-X-ray Diffraction, *ChemCatChem* 292 (2014) n/a-n/a.
- [158] Wise A. M., Weker J., Nelson, Kalirai S., Farmand M., Shapiro D. A., Meirer F., Weckhuysen B. M., Nanoscale Chemical Imaging of an Individual Catalyst Particle with Soft X-ray Ptychography, *ACS catalysis* 6 (2016) 2178–2181.
- [159] Mahamulkar S., Yin K., Claire M. T., Davis R. J., Li L., Shibata H., Malek A., Jones C. W., Agrawal P. K., Thermally stable α -alumina supported ceria for coking resistance and oxidation of radical coke generated in-situ, *Fuel* 218 (2018) 357–365.

- [160] Beale A. M., Jacques S. D. M., Bergwerff J. A., Barnes P., Weckhuysen B. M., Tomographic energy dispersive diffraction imaging as a tool to profile in three dimensions the distribution and composition of metal oxide species in catalyst bodies, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 46 (2007) 8832–8835.
- [161] Bergwerff J. A., Lysova A. A., Espinosa Alonso L., Koptug I. V., Weckhuysen B. M., Probing the Transport of Paramagnetic Complexes inside Catalyst Bodies in a Quantitative Manner by Magnetic Resonance Imaging, *Angew. Chem.* 119 (2007) 7362–7365.
- [162] Lysova A. A., NMR imaging study of various stages of a supported catalyst preparation process, *Appl Magn Reson* 45 (2014) 1359–1375.
- [163] Kumar N., Stephanidis B., Zenobi R., Wain A. J., Roy D., Nanoscale mapping of catalytic activity using tip-enhanced Raman spectroscopy, *Nanoscale* 7 (2015) 7133–7137.
- [164] Martin A. J., Mitchell S., Kunze K., Weston K. C., Pérez-Ramírez J., Visualising compositional heterogeneity during the scale up of multicomponent zeolite bodies, *Mater. Horiz.* 4 (2017) 857–861.
- [165] Peña D., Cognigni A., Neumayer T., van Beek W., Jones D. S., Quijada M., Rønning M., Identification of carbon species on iron-based catalysts during Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General* 554 (2018) 10–23.
- [166] Egerton R.F., Malac M., EELS in the TEM, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 143 (2005) 43–50.
- [167] Gallezot P., Leclercq C., J. Barbier, Marecot P., Location and structure of coke deposits on alumina-supported platinum catalysts by EELS (electron energy loss spectroscopy) associated with electron microscopy, *Journal of Catalysis (USA)* 116.
- [168] Cats K.H., J.C. Andrews, Stephan O., March K., Karunakaran C., F. Meirer, de Groot F.M.F., B.M. Weckhuysen, Active phase distribution changes within a catalyst particle during Fischer–Tropsch synthesis as revealed by multi-scale microscopy, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 4438–4449.
- [169] Meirer F., Morris D. T., Kalirai S., Liu Y., Andrews J. C., Weckhuysen B. M., Mapping metals incorporation of a whole single catalyst particle using element specific X-ray nanotomography, *Journal of the American Chemical Society* 137 (2015) 102–105.
- [170] de Smit E., Swart I., Creemer J. F., Hoveling G. H., Gilles M. K., Tyliczszak T., Kooyman P. J., Zandbergen H. W., Morin C., Weckhuysen B. M., de Groot F. M. F., Nanoscale chemical imaging of a working catalyst by scanning transmission X-ray microscopy, *Nature* 456 (2008) 222–225.
- [171] Hofmann J. P., Mores D., Aramburo L. R., Teketel S., Rohnke M., Janek J., Olsbye U., Weckhuysen B. M., Large zeolite H-ZSM-5 crystals as models for the methanol-to-hydrocarbons process, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 19 (2013) 8533–8542.
- [172] Schmidt J.E., Peng L., Poplawsky J.D., Weckhuysen B.M., Nanoscale Chemical Imaging of Zeolites Using Atom Probe Tomography, *Angew. Chem.* 57 (2018) 10422–10435.
- [173] Kovarik L., Washton N. M., Kukkadapu R., Devaraj A., Wang A., Wang Y., Szanyi J., Peden C. H. F., Gao F., Transformation of Active Sites in Fe/SSZ-13 SCR Catalysts during Hydrothermal Aging, *ACS Catal.* 7 (2017) 2458–2470.
- [174] Debras-Guédon J., Liodec N., De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 257 (1963) 3336.
- [175] Fortes F. J., Guirado S., Metzinger A., Laserna J. J., A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1050–1056.
- [176] Wiens R. C., Maurice S., Lasue J., Forni O., Anderson R. B., Clegg S., Bender S., Blaney D., Barraclough B. L., Cousin A., Deflores L., Delapp D., Dyar M. D., Fabre C., Gasnault O., Lanza N., Mazoyer J., Melikechi N., Meslin P.-Y., Newsom H., Ollila A., Perez R., Tokar R. L., Vaniman D., Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 82 (2013) 1–27.

- [177] Kaiser J., Novotny K., Martin Madhavi Z., Hrdlička A., Malina R., Hartl M., Adam V., Kizek R., Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy—Biological applications, *Surface Science Reports* 67 (2012) 233–243.
- [178] Fabre C., Devismes D., Moncayo S., F. Pelascini, F. Trichard, Lecomte A., B. Bousquet, Cauzid J., V. Motto-Ros, Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals,, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 33 (2018) 1345–1353.
- [179] Legnaioli S., Campanella B., Poggialini F., Pagnotta S., Harith M. A., Abdel-Salam Z. A., Palleschi V., Industrial applications of laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Methods* 12 (2020) 1014–1029.
- [180] Noll R., Fricke-Begemann C., Connemann S., Meinhardt C., Sturm V., LIBS analyses for industrial applications – an overview of developments from 2014 to 2018, *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018) 945–956.
- [181] Jolivet L., Leprince M., Moncayo S., Sorbier L., Lienemann C.-P., Motto-Ros V., Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 151 (2019) 41–53.
- [182] Lucena P., Cabalín L.M., Pardo E., Martín F., Alemany L.J., J.J. Laserna, Laser induced breakdown spectrometry of vanadium in titania supported silica catalysts, *Talanta* 47 (1998) 143–151.
- [183] Lucena P., Vadillo J.M., Laserna J. J., Spatial distribution of catalytically active elements and deactivants in diesel-engine automobile converters by laser-induced plasma spectrometry Electronic Supplementary Information available, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 548–551.
- [184] Lucena P., Vadillo J. M., Laserna J. J., Compositional Mapping of Poisoning Elements in Automobile Three-Way Catalytic Converters by Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry, *Applied spectroscopy* 55 (2001) 267–272.
- [185] Trichard F., Sorbier L., Moncayo S., Blouët Y., Lienemann C.-P., Motto-Ros V., Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 133 (2017) 45–51.
- [186] Sorbier L., Trichard F., Moncayo S., Lienemann C. P., Motto-Ros V., Calculation of catalyst crust thickness from full elemental laser-induced breakdown spectroscopy images, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 304 (2018) 12016.
- [187] De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudiuso R., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Tognoni E., Spatial distribution of hydrogen and other emitters in aluminum laser-induced plasma in air and consequences on spatially integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy measurements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 980–987.
- [188] Allmen M., Blatter A., *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications*, Springer, 1995.
- [189] Momma C., Chichkov B.N., Nolte S., von Alvensleben F., Tünnermann A., Weilling H., Wellegehausen B., Short-pulse laser ablation of solid targets, *Optics communications* 129 (1996) 134–142.
- [190] Girault M., Etude d'un Plasma généré lors d'un Traitement de Surface Métallique par Ablation Laser dans l'Air Caractérisations du Rayonnement et des Nanoparticules Induits. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2015.
- [191] Seely J.F., Harris E.G., Heating of a Plasma by Multiphoton Inverse Bremsstrahlung, *Physical Review A* 7 (1973) 1064.
- [192] Ribiere M., Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par impulsion laser. Thèse de doctorat, Rouen, 2008.
- [193] Aleksandrov A.F., Bogdankevich L.S., Rukhadze A.A., Principles of plasma electrodynamics, Moscow Izdatel Visshaia Shkola (1978).
- [194] Lam J., V. Motto-Ros, Misiak D., Dujardin C., Ledoux G., Amans D., Investigation of local thermodynamic equilibrium in laser-induced plasmas: Measurements of rotational and excitation temperatures at long time scales, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101 (2014) 86–92.
- [195] Hermann J., Grojo D., Axente E., Craciun V., Local thermodynamic equilibrium in a laser-induced plasma evidenced by blackbody radiation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 144 (2018) 82–86.

- [196] Hermann J., Boulmer-Leborgne C., Hong D., Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption, *Journal of Applied Physics* 83 (1998) 691–696.
- [197] Saad R., Etudes physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l'analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires. Thèse de doctorat, 2014.
- [198] Sudeep J. Pandey, Quantification of non-stoichiometry and impurities in transparent YAG ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy. Thèse de doctorat, University of Central Florida, 2017.
- [199] Lacour J. L., Menut D., L'Hermite D., Salmon L., Mauchien P., La spectroscopie d'émission optique sur plasma produit par laser pour l'analyse élémentaire (LIBS), *Spectra Analyse* 261 (2008) 42–47.
- [200] Harmin D.A., Theory of the Stark effect, *Physical Review A* 26 (1982) 2656.
- [201] Konjevic N., Ivkovic M., Jovicevic S., Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010) 593.
- [202] Rautian S.G., Sobel'man I.I., The effect of collisions on the Doppler broadening of spectral lines, *Soviet Physics Uspekhi* 9 701.
- [203] El Sherbini A. M., El Sherbini T.M., Hegazy H., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Pardini L., Salvetti A., Tognoni E., Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 1573–1579.
- [204] Pořízka P., Kaski S., Hrdlička A., Modlitbová P., Sládková L., Häkkinen H., Prochazka D., Novotný J., Gadas P., Čelko L., Novotný K., Kaiser J., Detection of fluorine using laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2017) 1966–1974.
- [205] Romppanen S., Häkkinen H., Kaski S., Singular value decomposition approach to the yttrium occurrence in mineral maps of rare earth element ores using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 134 (2017) 69–74.
- [206] Boué-Bigne F., Simultaneous characterization of elemental segregation and cementite networks in high carbon steel products by spatially-resolved laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 96 (2014) 21–32.
- [207] Hou H., Cheng L., Richardson T., Guoying C., Doeff M., Ronger Z., Russo R.E., Zorba V., Three-Dimensional Elemental Imaging of Li-ion Solid-State Electrolytes Using fs-Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)* 30 (2015) 2295–2302.
- [208] Bello L. T., Da Ana P. A., Santos D., Krug F. J., Zzell D. M., Vieira N. D., Samad R. E., Mercury Amalgam Diffusion in Human Teeth Probed Using Femtosecond LIBS, *Applied spectroscopy* 71 (2017) 659–669.
- [209] Diaz N., Modélisation prédictive de la migration des anions par description de la microstructure de la roche application à l'argilite du Callovo-Oxfordien. Thèse de doctorat, Paris, 2009.
- [210] Xu T., Liu J., Shi Q., He Y., Niu G., Duan Y., Multi-elemental surface mapping and analysis of carbonaceous shale by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 115 (2016) 31–39.
- [211] Dixit Y., Casado-Gavalda Maria P., R. Cama-Moncunill, Cama-Moncunill X., Markiewicz-Keszycka Maria, Jacoby Franklyn, Cullen P. J., Sullivan C., Introduction to laser induced breakdown spectroscopy imaging in food Salt diffusion in meat, *Journal of Food Engineering* 216 (2018) 120–124.
- [212] Ahamer C. M., Riepl K. M., Huber N., Pedarnig J. D., Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 136 (2017) 56–65.
- [213] Picard J., Développement de la LIBS pour l'analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides. Thèse de doctorat, 2015.
- [214] Gimenez Y., Busser B., Trichard F., Kulesza A., Laurent J.M., Zaun V., Lux F., Benoit J. M., Panczer G., Dugourd P., Tillement O., Pelascini F., Sancey L., Motto-Ros V., 3D Imaging of Nanoparticle Distribution in Biological Tissue by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Scientific Reports* 6 (2016) 29936.
- [215] Bueno Guerra M. B., Adame A., De Almeida E., Arantes de Carvalho G. G., Stolf Brasil M. A., Santos Jr D., Krug F. J., Direct analysis of plant leaves by EDXRF and LIBS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1646–1654.

- [216] Noll R., Bette H., Brysch A., Kraushaar M., Mönch I., Peter L., Sturm V., Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 637–649.
- [217] Bassel L., Motto-Ros V., Trichard F., Pelascini F., Ammari F., Chapoulie R., Ferrier C., Lacanette D., Bousquet B., Laser-induced breakdown spectroscopy for elemental characterization of calcitic alterations on cave walls, *Environmental Science and Pollution Research* 24 (2017) 2197–2204.
- [218] Li J., Hao Z., Zhao N., Zhou R., Yi R., Tang S., Guo L., Li X., Zeng X., Lu Y., Spatially selective excitation in laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence, *Optics Express* 25 (2017) 4945–4951.
- [219] López-López M., Alvarez-Llamas C., Pisonero J., García-Ruiz C., Bordel N., An exploratory study of the potential of LIBS for visualizing gunshot residue patterns, *Forensic Science International* 273 (2017) 124–131.
- [220] Kim T., Lin C. T., Yoon Y., Compositional Mapping by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 4284–4287.
- [221] Geertsen C., Lacour J. -L., Mauchien P., Pierrard L., Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 1403–1416.
- [222] Häkkinen H. J., Korppi-Tommola J. E. I., UV-Laser Plasma Study of Elemental Distributions of Paper Coatings, *Applied spectroscopy* 49 (1995) 1721–1728.
- [223] Vadillo J. M., Palanco S., Romero M. D., Laserna J. J., Applications of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) in surface analysis, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 355 (1996) 909–912.
- [224] Piñon V., Mateo M. P., Nicolas G., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Chemical Mapping of Materials, *Applied Spectroscopy Reviews* 48 (2013) 357–383.
- [225] Menut D., Fichet P., Lacour J.-L., Rivoallan A., Mauchien P., Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique, *Applied optics* 42 (2003) 6063–6071.
- [226] Bette H., Noll R., High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 1281–1288.
- [227] Lucena P., Laserna J. J., Three-dimensional distribution analysis of platinum, palladium and rhodium in auto catalytic converters using imaging-mode laser-induced breakdown spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 56 (2001) 177–185.
- [228] Càceres J.O., Pelascini F., Motto-Ros V., Moncayo S., Trichard F., Panczer G., Marin-Roldán A., Cruz J.A., Coronado I., Martin-Chivelet J., Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies, *Scientific Reports* 7 (2017) 5080.
- [229] Rifai K., Doucet F., Özcan L., Vidal F., LIBS core imaging at kHz speed, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 150 (2018) 43–48.
- [230] Motto-Ros V., Moncayo S., Trichard F., Pelascini F., Investigation of signal extraction in the frame of laser induced breakdown spectroscopy imaging, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 155 (2019) 127–133.
- [231] Motto-Ros V., Syvilay D., Bassel L., Negre E., Trichard F., Pelascini F., El Haddad J., Harhira A., Moncayo S., Picard J., Devismes D., Bousquet B., Critical aspects of data analysis for quantification in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 140 (2018) 54–64.
- [232] Hahn D.W., Omenetto N., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields, *Applied spectroscopy* 66 (2012) 347–419.
- [233] Motto-Ros V., Gardette V., Sancey L., Leprince M., Genty D., Roux S., Busser B., Pelascini F., LIBS-Based Imaging: Recent Advances and Future Directions, *Spectroscopy* 35 (2020) 34.
- [234] Kuzuya M., Matsumoto H., Takechi H., Mikami O., Effect of Laser Energy and Atmosphere on the Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas, *Applied spectroscopy* 47 (1993) 1659–1664.
- [235] Syvilay D., Guezenoc J., Bousquet B., Guideline for increasing the analysis quality in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 161 (2019) 105696.

- [236] Sirven J.-B., Mauchien P., Sallé B., Analytical optimization of some parameters of a laser-induced breakdown spectroscopy experiment, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 1077–1084.
- [237] El Rakwe M., *Approches multivariées innovantes pour le traitement des spectres d'émission de plasmas produits par laser. Application à l'analyse chimique en ligne par LIBS en milieu nucléaire.* Thèse de doctorat, Paris, 2016.
- [238] Sirven J.-B., *Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS).* Thèse de doctorat, 2006.
- [239] Sancey L., Motto-Ros V., Busser B., Kotb S., Benoit J. M., Piednoir A., Lux F., Tillement O., Panczer G., Yu J., Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues, *Scientific Reports* 4 (2014) 6065.
- [240] Quarles C. D., Gonzalez J. J., East L. J., Yoo J. H., Morey M., Russo R. E., Fluorine analysis using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2014) 1238–1242.
- [241] Darwiche S., Benmansour M., Eliezer N., Morvan D., Laser-induced breakdown spectroscopy for photovoltaic silicon wafer analysis, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20 (2012) 463–471.
- [242] Effenberger A. J., Scott J. R., Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra, *Sensors (Basel, Switzerland)* 10 (2010) 4907–4925.
- [243] Sancey L., Motto-Ros V., Busser B., Kotb S., Benoit J. M., Piednoir A., Lux F., Tillement O., Panczer G., Yu J., Laser spectrometry for multi-elemental imaging of biological tissues, *Scientific Reports* 4 (2014) 6065.
- [244] Tognoni E., Palleschi V., Corsi M., Cristoforetti G., Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 1115–1130.
- [245] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010) 1–14.
- [246] Pagnotta S., Lezzerini M., Campanella B., Gallelo G., Grifoni E., Legnaioli S., Lorenzetti G., Poggialini F., Raneri S., Safi A., Palleschi V., Fast quantitative elemental mapping of highly inhomogeneous materials by micro-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 146 (2018) 9–15.
- [247] Martinez M., Baudelet M., Calibration strategies for elemental analysis of biological samples by LA-ICP-MS and LIBS - A review, *Analytical and bioanalytical chemistry* 412 (2020) 27–36.
- [248] Trichard F., Sorbier L., Moncayo S., Blouët Y., Lienemann C.-P., Motto-Ros V., Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 133 (2017) 45–51.
- [249] Guezenoc J., Gallet-Budynek A., Bousquet B., Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 160 (2019) 105688.
- [250] Mermet J.-M., Calibration in atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65 (2010) 509–523.
- [251] Lee S.Y., Oh S., Han S., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of Heavy Metal Ions at the Sub-Parts per Million Level in Water, *Applied spectroscopy* 66 (2012) 1385–1396.
- [252] Mermet J.-M., Limit of quantitation in atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 166–182.
- [253] Ciucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli S., Salvetti A., Tognoni E., New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Applied spectroscopy* 53 (1999) 960–964.
- [254] Burakov V. S., Raikov S. N., Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 217–223.

- [255] Jolivet L., Catita L.D.M., Sorbier L., Motto-Ros V., Lienemann C.-P., UTILISATION D'UN SYSTEME D'ANALYSE LIBS POUR CARACTERISER UNE MATRICE POREUSE HUMIDE, Demande INPI 20/07.323 (2020).
- [256] Spiecker P.M., Gawrys K. L., Kilpatrick P. K., Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions, *Journal of Colloid and Interface Science* 267 (2003) 178–193.
- [257] Le Page J.F., Chatila S.G., Davidson M., Raffinage et conversion des produits lourds du pétrole, Technip, Paris, 1990.
- [258] Sorbier L., Apport de la simulation dans l'optimisation de l'analyse quantitative par microsonde électronique de catalyseurs hétérogènes. Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2001.
- [259] Grillet Y., Rouquerol J., Caractérisation des minéraux finement divisés par physisorption. Théories les plus employées et instrumentation. / Characterization of finely grained minerals by physisorption. Most common theories and instrumentation, *sgeol* 46 (1993) 105–123.
- [260] Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [261] Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [262] Washburn E.W., The dynamics of capillary flow, *Physical Review* 17 (1921) 273.
- [263] Motto-Ros V., Negre E., Pelascini F., Panczer G., Yu J., Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 92 (2014) 60–69.
- [264] Koch J., Von Bohlen A., Hergenröder R., Niemax K., Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 267–272.
- [265] Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (Version 5), National Institute of Standards and Technology (2018).
- [266] Jensen L.C., Langford S.C., Dickinson J.T., Addleman R.S., Mechanistic studies of laser-induced breakdown spectroscopy of model environmental samples, *Spectrochimica Acta Part B* 50 (1995) 1501–1519.
- [267] Capitaine C., L. Sorbier, Lienemann C.-P., Motto-Ros V., Imagerie Élémentaire de Catalyseurs Hétérogènes Humides par Spectroscopie Induite par Laser (LIBS), Note technique IFPEN 2017-197-R0530S (2017).
- [268] Ridler T.W., Calvard S., Picture Thresholding Using an Iterative Selection Method, *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics* 8 (1978) 630–632.
- [269] Borgefors G., Distance transformations in digital images, *Computer Vision, Graphics, and Image Processing* 34 (1986) 344–371.
- [270] Vogelaar B.M., Berger R.J., Bezemer B., Janssens J.P., Van Langeveld A.D., Eijsbouts S., Moulijn J.A., Simulation of coke and metal deposition in catalyst pellets using a non-steady state fixed bed reactor model, *Chemical Engineering Science* 61 (2006) 7463–7478.
- [271] Callejas M.A., Martínez M.T., Fierro J.L.G., Rial C., Jiménez-Mateos J.M., Gomez-Garcia F.J., Structural and morphological study of metal deposition on an aged hydrotreating catalyst, *Applied Catalysis A: General* 220 (2001) 93–104.
- [272] Ali M. F., Perzanowski H., Bukhari A., Al-Haji A. A., Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils, *Energy Fuels* 7 (1993) 179-184.
- [273] Liu T., Lu J., Zhao X., Zhou Y., Wei Q., Xu C., Zhang Y., Ding S., Zhang T., Tao X., Ju L., Shi Q., Distribution of Vanadium Compounds in Petroleum Vacuum Residuum and Their Transformations in Hydrodemetallization, *Energy Fuels* 29 (2015) 2089–2096.
- [274] Qian K., Fredriksen T. R., Mennito A. S., Zhang Y., Harper M. R., Merchant S., Kushnerick J. D., Rytting B. M., Kilpatrick P. K., Evidence of naturally-occurring vanadyl porphyrins containing multiple S and O atoms, *Fuel* 239 (2019) 1258–1264.
- [275] Merdrignac I., Truchy C., Robert E., Guibard I., Kressmann S., Size Exclusion Chromatography: Characterization of Heavy Petroleum Residues. Application to Resid Desulfurization Process, *Petroleum science and technology* 22 (2004) 1003–1022.

- [276] Caumette G., C.-P. Lienemann, I. Merdrignac, B. Bouyssiére, R. Lobinski, Fractionation and speciation of nickel and vanadium in crude oils by size exclusion chromatography-ICP MS and normal phase HPLC-ICP MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1123–1129.
- [277] Barré L., Simon S., Palermo T., Solution properties of asphaltenes, *Langmuir* 24 (2008) 3709–3717.
- [278] Elkhaky S., Lagat C., Sarmadivaleh M., Barifcani A., A comparative study of density estimation of asphaltene structures using group contribution methods and molecular dynamic simulations for an Australian oil field, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* 9 (2019) 2699–2708.
- [279] Vogelaar B.M., Eijssbouts S., Bergwerff J.A., Heiszwolf J.J., Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice, *Catalysis Today* 154 (2010) 256–263.
- [280] Lefebvre C., Catalá-Espí A., Sobron P., Koujelev A., Lèveillé R., Depth-resolved chemical mapping of rock coatings using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Planetary and Space Science* 126 (2016) 24–33.
- [281] Trichard F., Moncayo S., Devismes D., Pelascini F., Maurellin J., A. Feugier, Sasseville C., Surma F., Motto-Ros V., Evaluation of a compact VUV spectrometer for elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy application to mine core characterization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry (JAAS)* 32 (2017) 1527–1534.
- [282] Murgich J., Rodriguez J., Aray Y., Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins, *Energy & fuels* 10 (1996) 68–76.
- [283] Östlund J.-A., Andersson S.-I., Nydén M., Studies of asphaltenes by the use of pulsed-field gradient spin echo NMR, *Fuel* 80 (2001) 1529–1533.
- [284] Wargadalam V. J., Norinaga K. Iino M., Size and shape of a coal asphaltene studied by viscosity and diffusion coefficient measurements, *Fuel* 81 (2002) 1403–1407.
- [285] Lisitza N. V., Freed D. E., Sen P. N., Song Y.-Q., Study of Asphaltene Nanoaggregation by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) †, *Energy Fuels* 23 (2009) 1189–1193.
- [286] Durand E., Clemancey M., J.-M. Lanceli, Verstraete J., Espinat D., Quoineaud A.-A., Aggregation States of Asphaltenes, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16266–16276.
- [287] Andrews A. B., Shih W.-C., Mullins O. C., Norinaga K., Molecular Size Determination of Coal-Derived Asphaltene by Fluorescence Correlation Spectroscopy, *Appl Spectrosc* 65 (2011) 1348–1356.
- [288] Andrews A. B., Guerra R. E., Mullins O. C., Sen P. N., Diffusivity of asphaltene molecules by fluorescence correlation spectroscopy, *The journal of physical chemistry. A* 110 (2006) 8093–8097.
- [289] Korb J.-P., Louis-Joseph A., Benamsili L., Probing Structure and Dynamics of Bulk and Confined Crude Oils by Multiscale NMR Spectroscopy, Diffusometry, and Relaxometry, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 7002–7014.
- [290] Dechaine G. P., Gray M. R., Membrane Diffusion Measurements Do Not Detect Exchange between Asphaltene Aggregates and Solution Phase †, *Energy Fuels* 25 (2011) 509–523.
- [291] Chen Z., Wu Y., Zheng M., Liu J., Xu Z., Zhao S., Xu C., Diffusion of sulfur-containing compounds in petroleum residue fractions I. Hindered diffusion through polycarbonate membranes at ambient conditions, *Fuel* 183 (2016) 99–106.
- [292] Liu Z., Chen S.-L., Dong P., Gao J., Ge X., Xu Z., Diffusion Coefficient of Petroleum Residue Fractions in a SiO₂ Model Catalyst, *Energy Fuels* 23 (2009) 2862–2866.

ANNEXES

ANNEXE 1 :

Mesures NMR de la diffusion des asphaltènes dans les solvants

Publication	Nature des asphaltènes	Coefficient de diffusion (m ² /s)
Östlund et al. (2001) [283]	Asphaltènes vénézuéliens dans le toluène (de 0,04 à 5 %pds)	2.10 ⁻¹⁰
Wargadalam et al. (2002) [284]	Asphaltènes type charbon	(à 20°C) 6.10 ⁻¹⁰
Lisitza et al. (2009) [285]	Asphaltènes « UG8 » dans le toluène (de 0,01 à 0,2 %pds)	(à 25°C) De 1. 10 ⁻¹⁰ à 3.10 ⁻¹⁰
Durand et al. (2009) [286]	Asphaltènes Buzurgan, Maya, Oural, Safaniya, Athabasca dans le toluène	(à 25°C) De 0,8 à 6,5. 10 ⁻¹⁰
Andrews et al. (2006 et 2012) [287,288]	Asphaltènes UG8, CAL, BG5, STO dans le toluène	(à 17°C) De 3 à 4.10 ⁻¹⁰
Korb et al. (2013) [289]	Asphaltènes RSV (9 %pds)	(à 20°C) De 0,5 à 3.10 ⁻¹⁰
Gaulier et al. (2016) [42]	Asphaltènes RSV dans le toluène (2 %pds)	(à 20°C) De l'ordre de 10 ⁻⁹

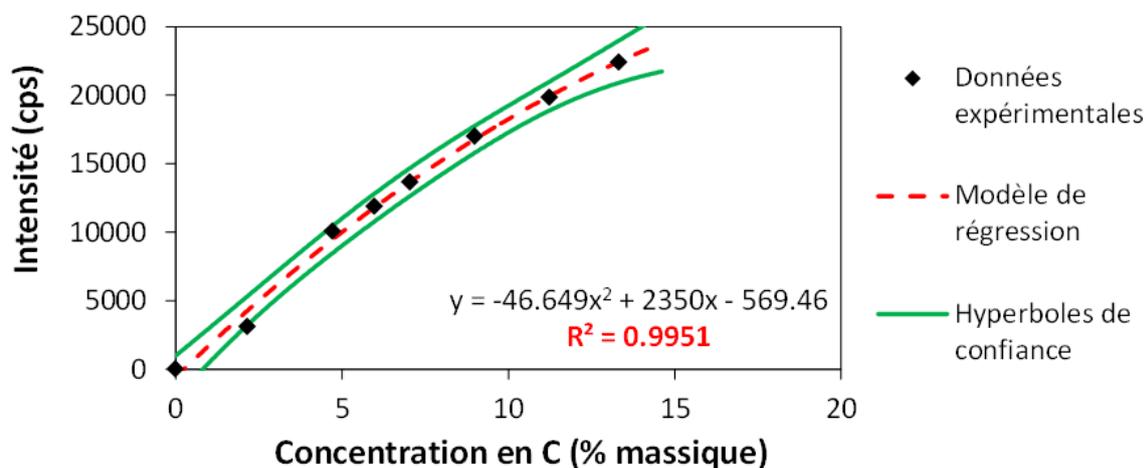
ANNEXE 2 :

Art antérieur de la diffusion des asphaltènes en milieux poreux

Publication	Nature du réseau poreux et des asphaltènes	Coefficients de diffusion effectifs (m ² /s)
Baltus, Anderson (1983) [86]	Membrane poreuse 20 nm Asphaltènes de RSV (Koweït)	(à 25°C) Entre 4.10 ⁻¹² et 10.10 ⁻¹¹
Dechainé, Gray (2011) [290]	Membrane poreuse 20 nm Asphaltènes Athabasca, Safaniya, Boscan	(à 25°C) De l'ordre de 1,6.10 ⁻¹⁰ (à 25°C) De l'ordre de 4.10 ⁻¹⁰
Chen et al. (2016) [291]	Membrane poreuse 15 nm Asphaltènes de RA (Venezuela), étude soufre	(à 25°C) De l'ordre de 5.10 ⁻¹⁰
Galiasso, Morales (1983) [90]	Supports alumine S _{BET} =252m ² .g ⁻¹ d _{pore} =15,8 nm Composés type porphyrines (Ni, V)	(à 25°C) De l'ordre de 4.10 ⁻¹³ (à 110°C) De l'ordre de 10.10 ⁻¹³
Mieville et al. (1989) [98]	Catalyseurs alumine HDT d _{pore} de 4 à 30 nm Asphaltènes Maya, Hondo, Jobo	(à 25°C) De 4 à 11.10 ⁻¹¹
Yang, Guin (1998) [80]	Catalyseurs NiMo/alumine HDT d _{pore} 12,5 nm Asphaltènes Boscan (California Valley)	(à 35°C) Entre 1.10 ⁻¹⁰ et 5.10 ⁻¹⁴
Liu et al. (2009) [292]	Catalyseurs sphériques SiO ₂ / d _{pore} 23 nm RSV Dagang	Entre 10 ⁻¹⁰ et 10 ⁻¹¹
Tayakout et al. (2010) [113]	Catalyseurs NiMo/alumine Asphaltènes Safaniya (dans le toluène)	(à 25°C) De 4 à 8.10 ⁻¹²
Marchal et al. (2010) [96]	Catalyseurs Asphaltènes Safaniya	(charge, avant procédé d'HDT) 8.10 ⁻¹² (effluent, après procédé d'HDT) 6.10 ⁻¹¹
Roussi et al. (2013) [95]	Catalyseurs d'HDT / 12 nm <d _{pore} < 17 nm Asphaltènes type charbon (dans le THF)	(à 25°C) Entre 5.10 ⁻¹² et 3.10 ⁻¹¹
Gaulier et al. (2016) [42]	Supports alumine / d _{pore} 14 nm Asphaltènes Safaniya (dans le toluène)	(à 25°C) De l'ordre de 10 ⁻¹² (à 250°C) De l'ordre de 10 ⁻¹³

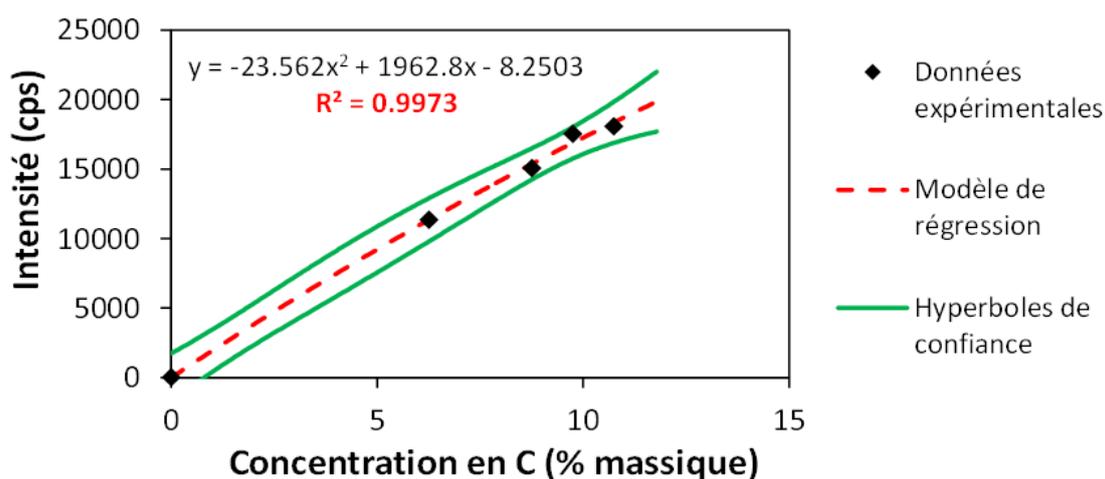
ANNEXE 3 : Etalonnage de l'analyse du carbone

Grains d'HDT - Etude 1 - Asphaltène Safaniya



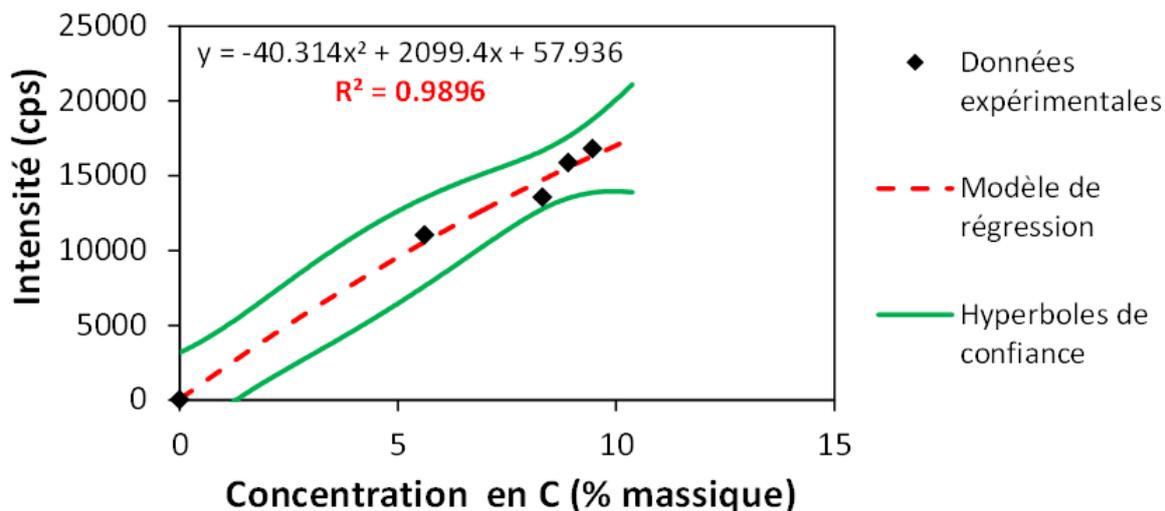
Concentration en C (% m)	0	2,16	4,72	5,98	7,05	9,00	11,23	13,33
Intensité (cps)	0	3109,0	10049,1	11866,1	13641,1	16986,0	19849,2	22407,3

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Safaniya



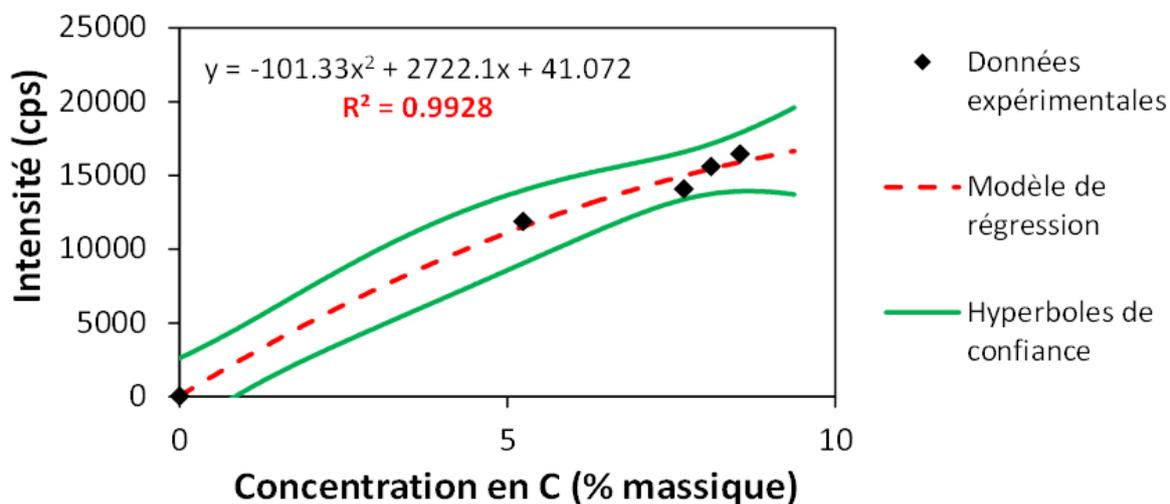
Concentration en C (% m)	0	6,26	8,76	9,75	10,75
Intensité (cps)	0	11335,8	15043,8	17527,1	18071,5

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Athabasca



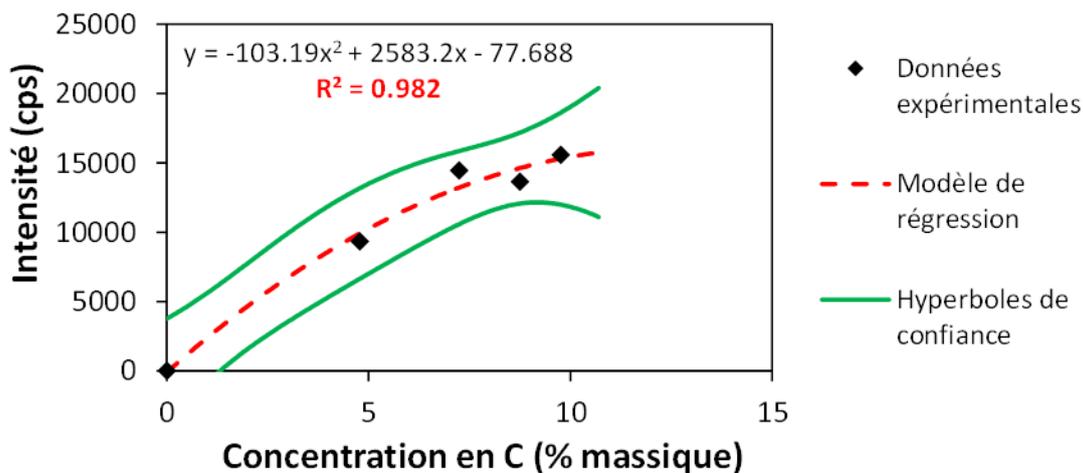
Concentration en C (% m)	0	5,61	8,31	8,90	9,46
Intensité (cps)	0	11016,8	13548,3	15860,7	16785,2

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Boscan



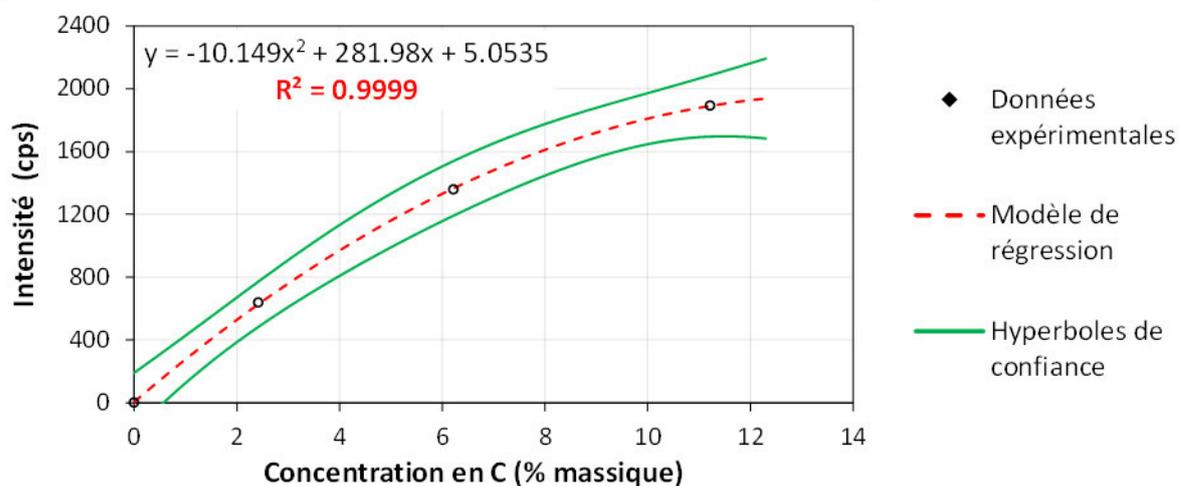
Concentration en C (% m)	0	5,24	7,69	8,11	8,55
Intensité (cps)	0	11856,6	14041,5	15566,5	16441,3

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Djeno



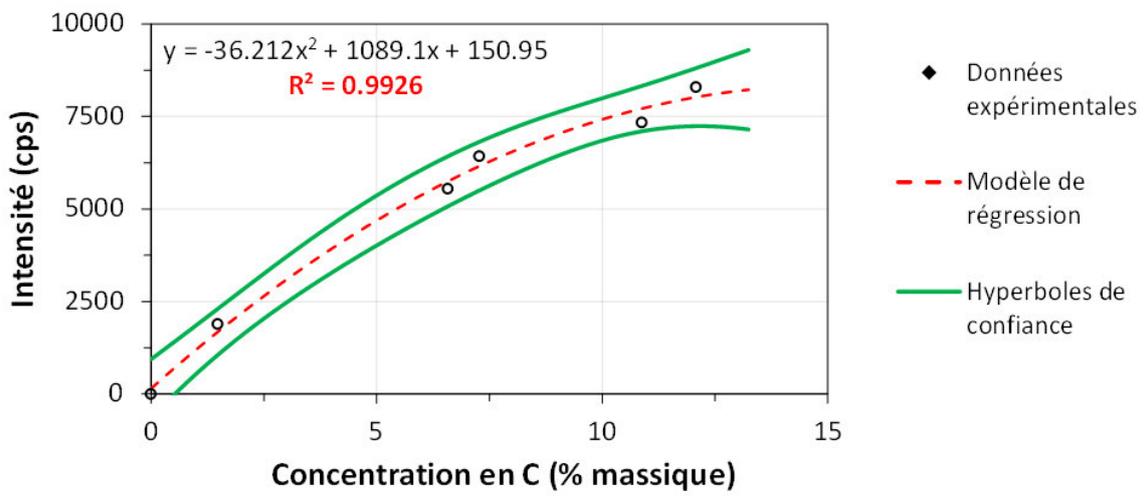
Concentration en coke (% m)	0	4,78	7,24	8,75	9,76
Intensité (cps)	0	9339,2	14451,1	13622,8	15571,8

Extrudés de reformage en lit fixe



Concentration en coke (% m)	0	2,42	6,22	11,22
Intensité (cps)	0	638,5	1359,1	1892,9

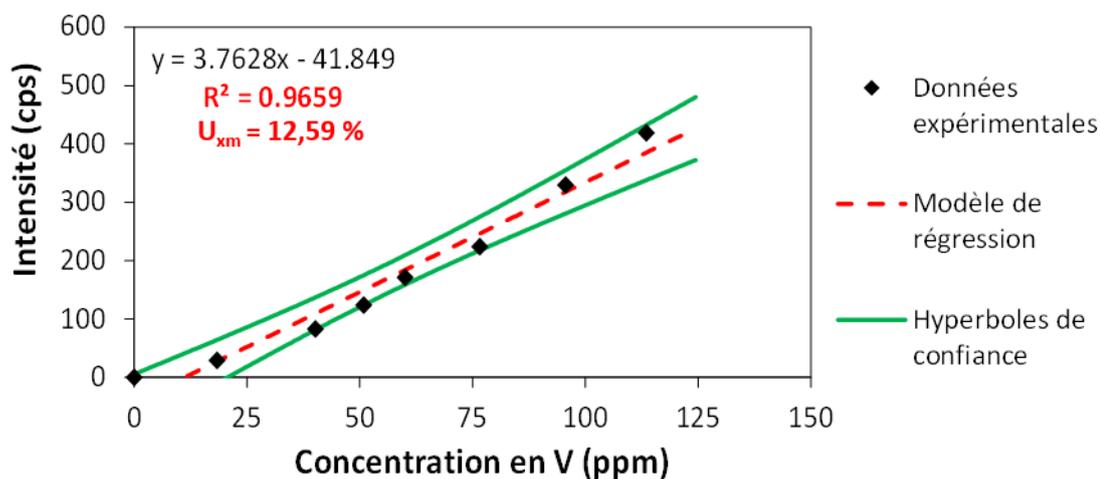
Bille de reformage CCR



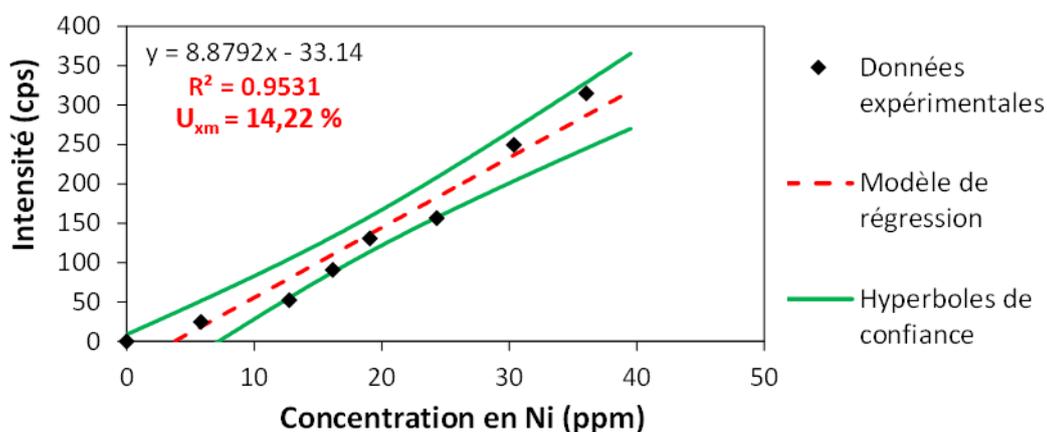
Concentration en coke (% m)	0	1,48	6,58	7,28	10,88	12,08
Intensité (cps)	0	1885,8	5542,6	6425	7335,6	8291,9

ANNEXE 4 : Etalonnages de l'analyse du V et du Ni

Grains d'HDT - Etude 1 - Asphalte Safaniya

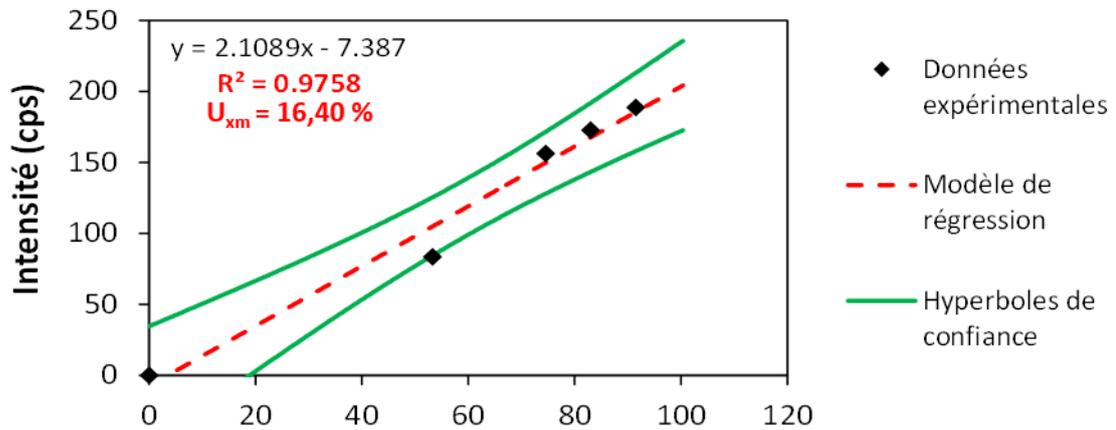


Concentration en V (ppm)	0	18,40	40,20	50,93	60,04	76,62	95,66	113,49
Intensité (cps)	0	29,0	82,8	123,8	171,1	223,8	329,4	418,7

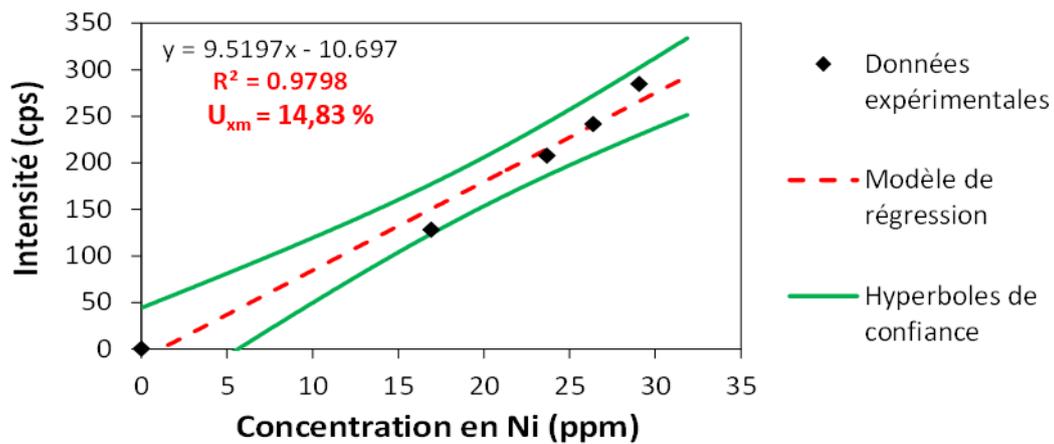


Concentration en Ni (ppm)	0	5,84	12,76	16,17	19,07	24,33	30,38	36,04
Intensité (cps)	0	24,6	52,5	90,9	130,4	156,3	249,4	314,8

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Safaniya

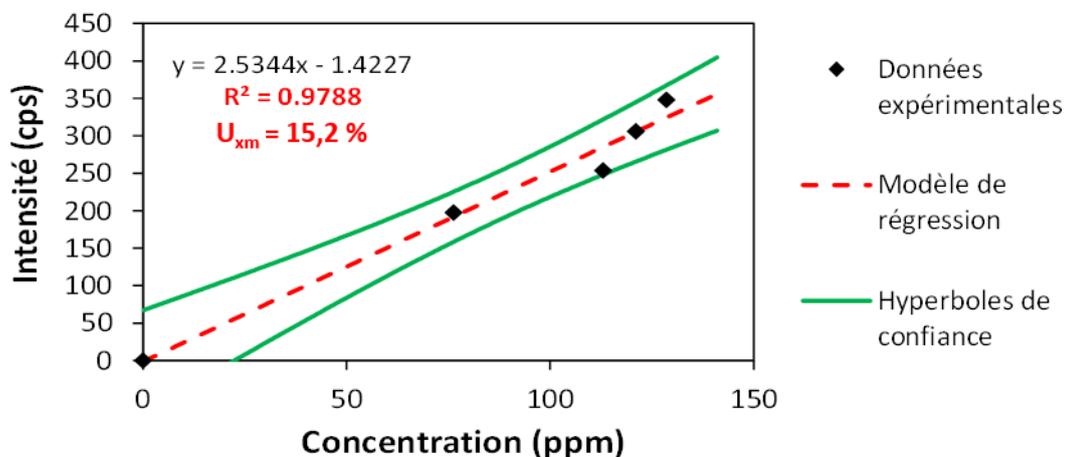


Concentration en V (ppm)	0	53,27	74,58	83,05	91,54
Intensité (cps)	0	83,4	156,3	172,6	188,6

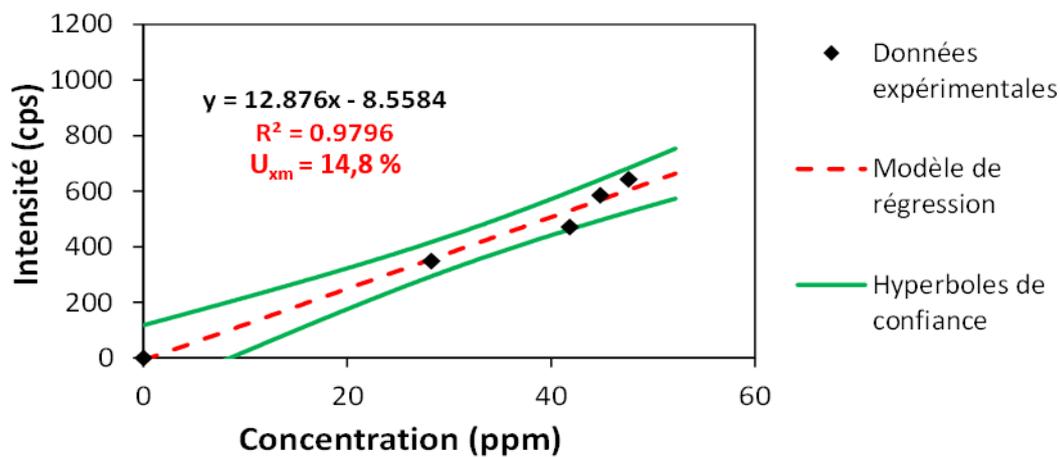


Concentration en Ni (ppm)	0	16,92	23,68	26,38	29,07
Intensité (cps)	0	127,9	207,4	241,2	284,4

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Athabasca

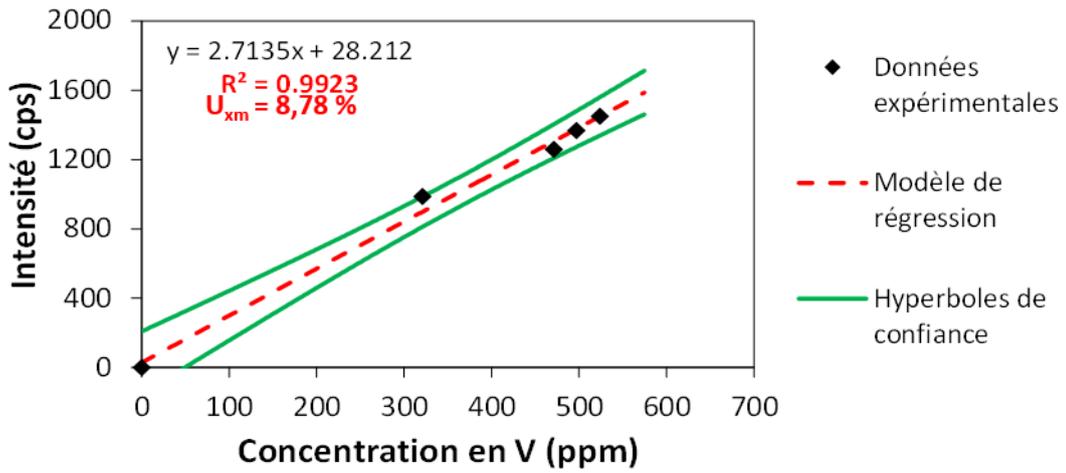


Concentration en V (ppm)	0	76,26	112,95	121,01	128,55
Intensité (cps)	0	197,6	253,6	305,8	347,9

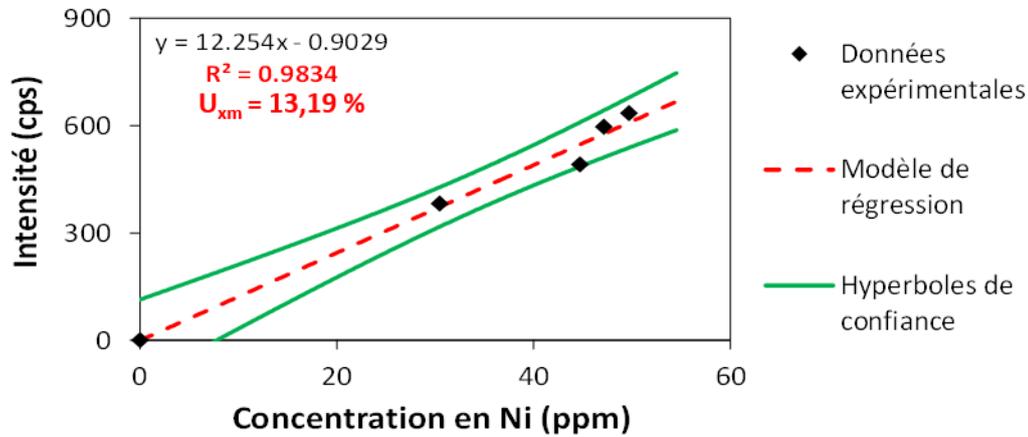


Concentration en Ni (ppm)	0	28,23	41,81	44,80	47,59
Intensité (cps)	0	348,8	471,4	585,7	642,7

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Boscan

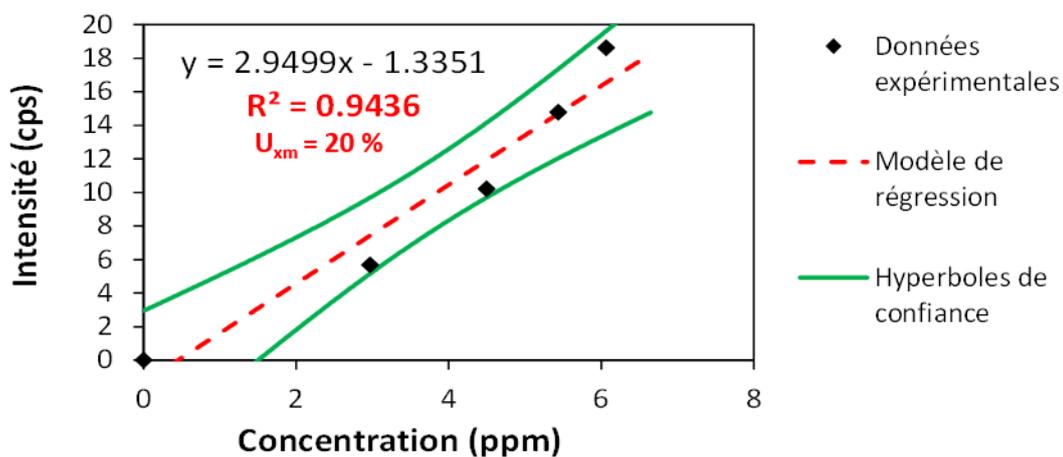


Concentration en V (ppm)	0	321,08	471,32	496,96	524,06
Intensité (cps)	0	986,1	1258,3	1358,0	1449,2

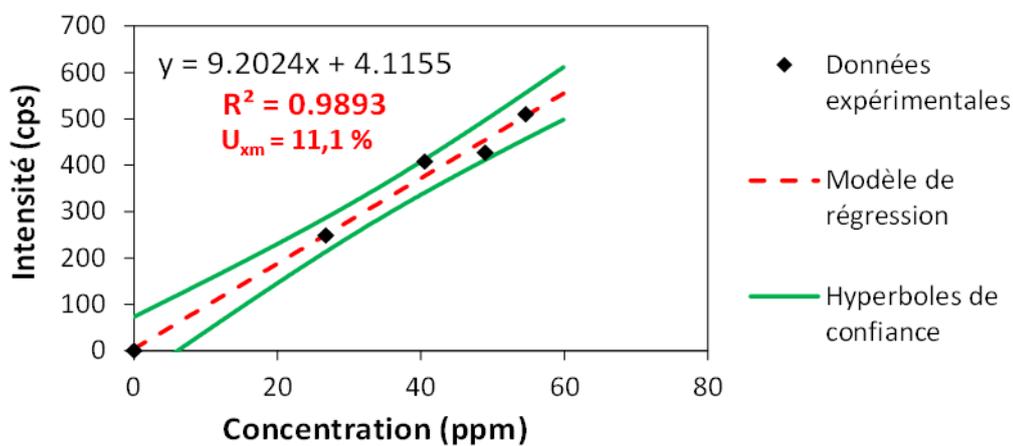


Concentration en Ni (ppm)	0	30,46	44,71	47,15	49,72
Intensité (cps)	0	382,0	490,7	596,6	634,2

Grains d'HDT - Etude 2 - Asphaltène Djeno



Concentration en V (ppm)	0	2,97	4,50	5,44	6,06
Intensité (cps)	0	0	10,20	14,80	18,60



Concentration en Ni (ppm)	0	26,74	40,51	48,97	54,61
Intensité (cps)	0	248,4	407,5	426,9	509,8