

VALIDATION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LE CONTRÔLE DE LA RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS DANS DES CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES

Loïc Sorbier¹, Yannick Blouët¹, Lina Jolivet^{1,2}

¹ IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France

² ABLATOM SAS, 5 Rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

Contexte

- **Catalyseurs hétérogènes** utilisés pour la production et la purification de carburants ou pour la pétrochimie
- Catalyseur hétérogène : un support poreux de forme millimétrique sur lequel est déposée une phase active
- Mesure de la **répartition de la phase active** à l'échelle du grain (conception, contrôle qualité)
- Méthode de référence : profils en microsonde de Castaing et descripteurs (coefficient R , épaisseur de croûte, ...) [1,2]
 - $R = 1$ répartition uniforme, $R < 1$ répartition egg-shell, $R > 1$ répartition egg-yolk
- Ecart type relatif (RSD) de la concentration globale C_G : homogénéité grain à grain du lot
- L'imagerie LIBS est plus **rapide** et plus **représentative** que la microsonde [3,4]



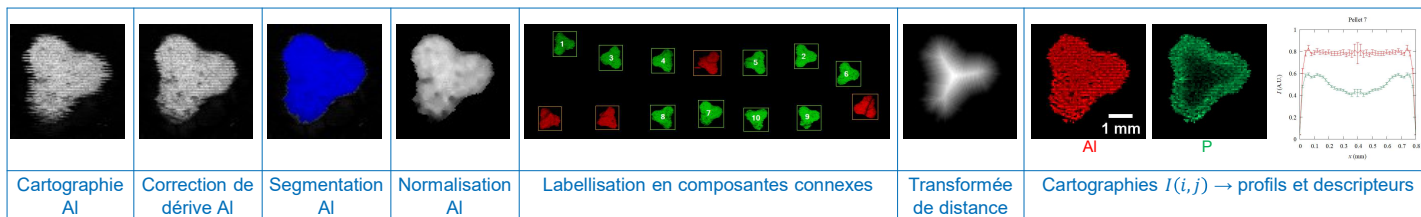
L'imagerie LIBS peut-elle remplacer la microsonde de Castaing pour l'analyse de catalyseurs ?

Imagerie LIBS des grains de catalyseurs

- 14 grains d'un lot industriel AlNiMoP inclus en résine (STRUERS Polyfast) et polis mécaniquement
- Cartographies LIBS acquises sur imageur ABLATOM ELM-XS-I
- Paramètres : laser Nd:YAG (1064 nm), 7 ns, 100 Hz, 2 mJ, taille pixel $p = 20 \mu\text{m}$, 980×280
- 2 spectromètres Czerny-Turner
- Al (I) 257.51 nm, Mo (II) 253.84 nm, P (I) 253.56 nm, C (I) 247.86 nm, Ni (I) 341.47 nm
- Extraction des cartographies élémentaires par soustraction de bandes spectrales (pic-fond)



Traitement des images et calcul des descripteurs



Correction de dérive : Corrélation de lignes [5] Normalisation : Filtre médian sous masque Transformée de distance : $T(i,j)$ PBEDT [6]

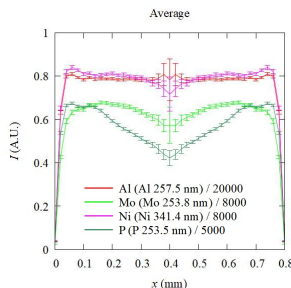
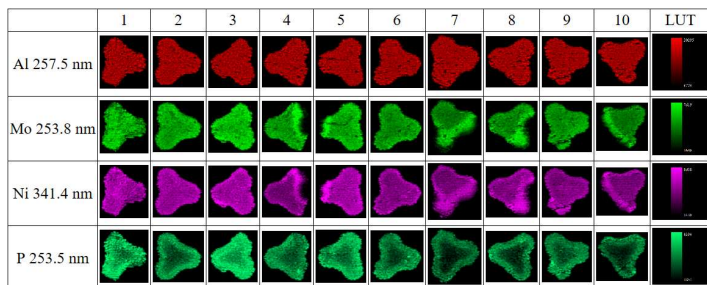
Notations : M' masque avec trous, δ fonction de Dirac, \mathcal{H} fonction de Heaviside, ε partie entière, d_{max} distance max, p taille de pixel

Hypothèses : masse volumique constante, relation linéaire entre intensité et concentration $c(i,j) = k \times I(i,j)$

$$\text{Intensité globale : } I_G \approx \frac{\sum_{(i,j)} \delta[M'(i,j)]\mathcal{H}[T(i,j)]I(i,j)}{\sum_{(i,j)} \delta[M'(i,j)]\mathcal{H}[T(i,j)]}$$

$$\text{Coefficient de répartition : } R \approx \left(\frac{I_G \times \sum_{(i,j)} \delta[M'(i,j)]\mathcal{H}[T(i,j)]|d_{max}-T(i,j)|^3}{\sum_{(i,j)} \delta[M'(i,j)]\mathcal{H}[T(i,j)]|d_{max}-T(i,j)|^3 I(i,j)} \right)^2$$

Résultats



| R | Al | Ni | Mo | P |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Sonde | 1.026 | 0.958 | 0.925 | 0.887 |
| | ± 0.009 | ± 0.014 | ± 0.010 | ± 0.050 |
| LIBS | 0.995 | 0.983 | 1.058 | 0.901 |
| | ± 0.005 | ± 0.048 | ± 0.127 | ± 0.034 |

| $RSD I_G$ (%) | Al | Ni | Mo | P |
|---------------|-----|-----|----|----|
| Sonde | 6.1 | 13 | 13 | 15 |
| LIBS | 0.5 | 5.9 | 11 | 11 |

Conclusion

- Mise au point du calcul des descripteurs de répartition à l'échelle du grain de catalyseur à partir de cartographies LIBS
- L'imagerie LIBS détecte les hétérogénéités de composition ($RSD I_G$) et de répartition (R) sur un lot de catalyseur industriel
- La vitesse d'acquisition de la LIBS mène à une meilleure représentativité pour un temps d'analyse équivalent par rapport à la sonde : section complète vs profil seul

Références

[1] L. Sorbier in *Catalysis by transition metal sulphides*, Ed. H. Toulhoat & P. Raybaud, Editions Technip Paris, 2013, pp.407-411
 [2] L. Sorbier, A.S. Gay, A. Fécant, M. Moreaud et N. Brodusch 2012 *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **32** 012023
 [3] F. Trichard, L. Sorbier, S. Moncayo, Y. Blouët, C.P. Lienemann et V. Motto-Ros, *Spectrochimica Acta Part B* **133** (2017) 45-51
 [4] L. Sorbier, F. Trichard, S. Moncayo, C.P. Lienemann et V. Motto-Ros 2018 *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **304** 012016
 [5] L. Jones, P. Nellist, *Microscopy and Microanalysis* **19** (2013) 1050-1060
 [6] J. Wang, Y. Tan, *CVPR-2011*, 20-25 June 2011, edited by IEEE, pp. 1625-1632

