



*Mousses métalliques, applications en échangeurs thermiques et réacteurs*  
*Société française de Thermique*  
*Sèvres, 25/11/2010*

# Application des mousses métalliques en catalyse: Préparation et caractérisation de revêtements catalytiques

*A. Löfberg<sup>a</sup>, P. Supiot<sup>b</sup>, B. Mutel<sup>b</sup>, S. Paul<sup>a</sup>, A. Essakhi<sup>a</sup>, E. Bordes-Richard<sup>a</sup>,  
V. Meille<sup>c</sup>, I. Pitault<sup>c</sup>, S. Pallier<sup>c</sup>*

*<sup>a</sup> Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS-CNRS) – Villeneuve d'Ascq*

*<sup>b</sup> Institut d'Electronique, Microelectronique et Nanotechnologie (IEMN) – Villeneuve d'Ascq*

*<sup>c</sup> LGPC-CNRS - CPE Lyon - Villeurbanne*

AGENCE NATIONALE DE LA RECHERCHE  
**ANR**

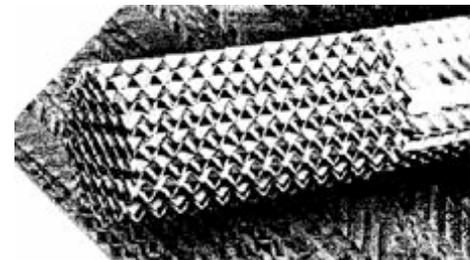
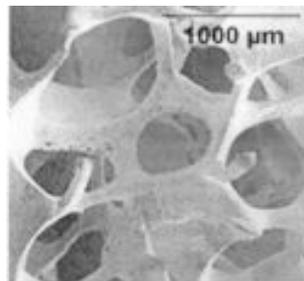
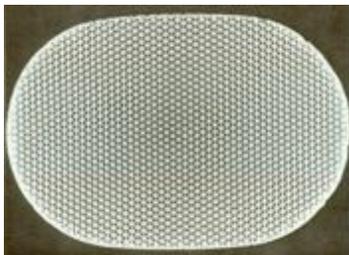
« Millicat » project 06-Blanc-0126-01

Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR CNRS 8181  
Université Lille Nord de France  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex – France

<http://uccs.univ-lille1.fr>

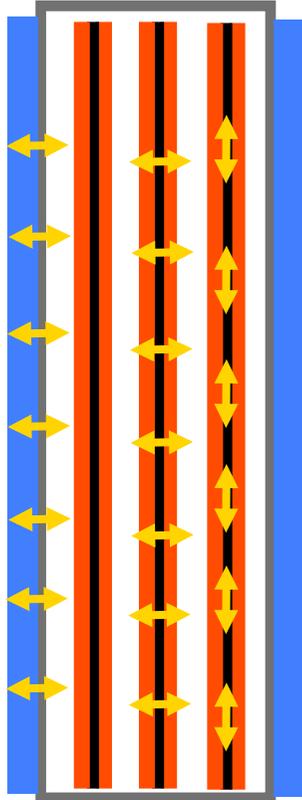


- Objectif: optimiser les performances catalytiques par un meilleur contrôle des flux hydrodynamiques et des échanges thermiques
  - Réactions exothermiques: éviter les points chauds conduisant à des baisses de sélectivité ou la désactivation du catalyseur
  - Réactions endothermiques: éviter les points froids, moins actifs et pouvant être empoisonnés
- Dépôt de catalyseur sur des substrats à haute conductivité thermique (métaux, ...) sous forme de monolithes, de mousses ou de surfaces "planes"



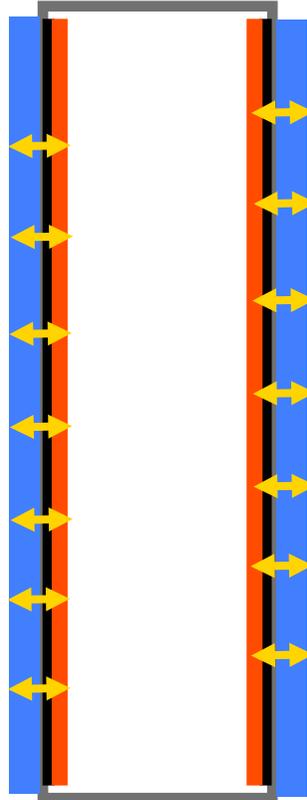
# Introduction

Réacteur à plaques catalytiques



- ☺ Quantité de cat.
- ☹ flux (laminaire)
- ☺ pas de TT externe

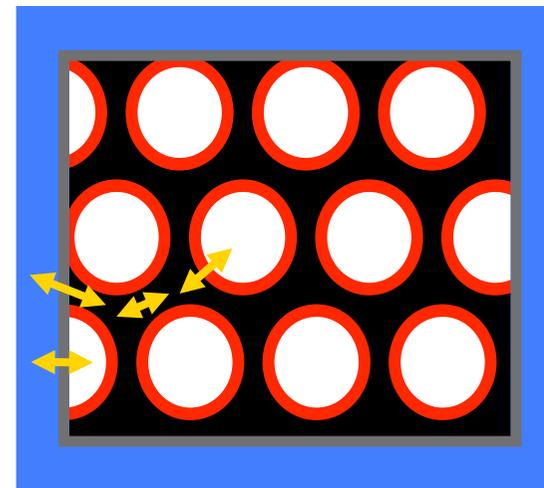
Réacteur à parois catalytiques



- ☹ Quantité de cat.
- ☹ grand volume
- ☺ TT externe

Réacteur structuré à revêtement catalytique:

- Mousses
- Monolithes



- ☺ Quantité de cat.
- ☺ flux (turbulent) mais complexe
- ☹ TT externe

Catalyseur

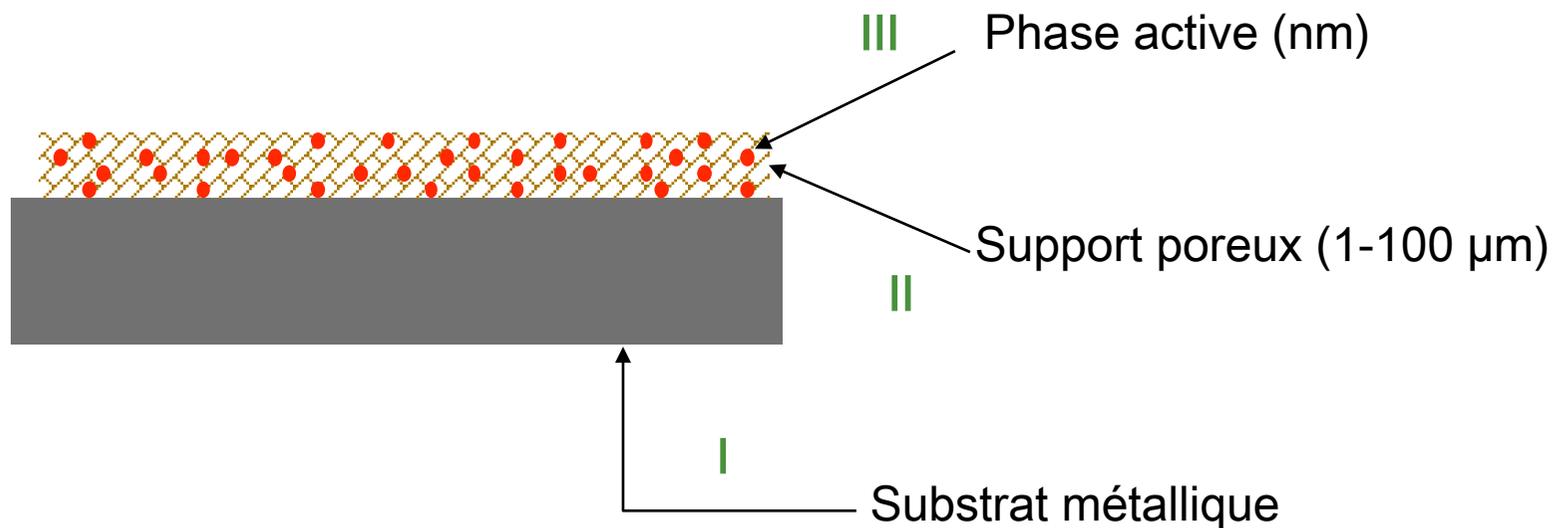
Substrat métallique

Parois externe du réacteur

Caloporteur

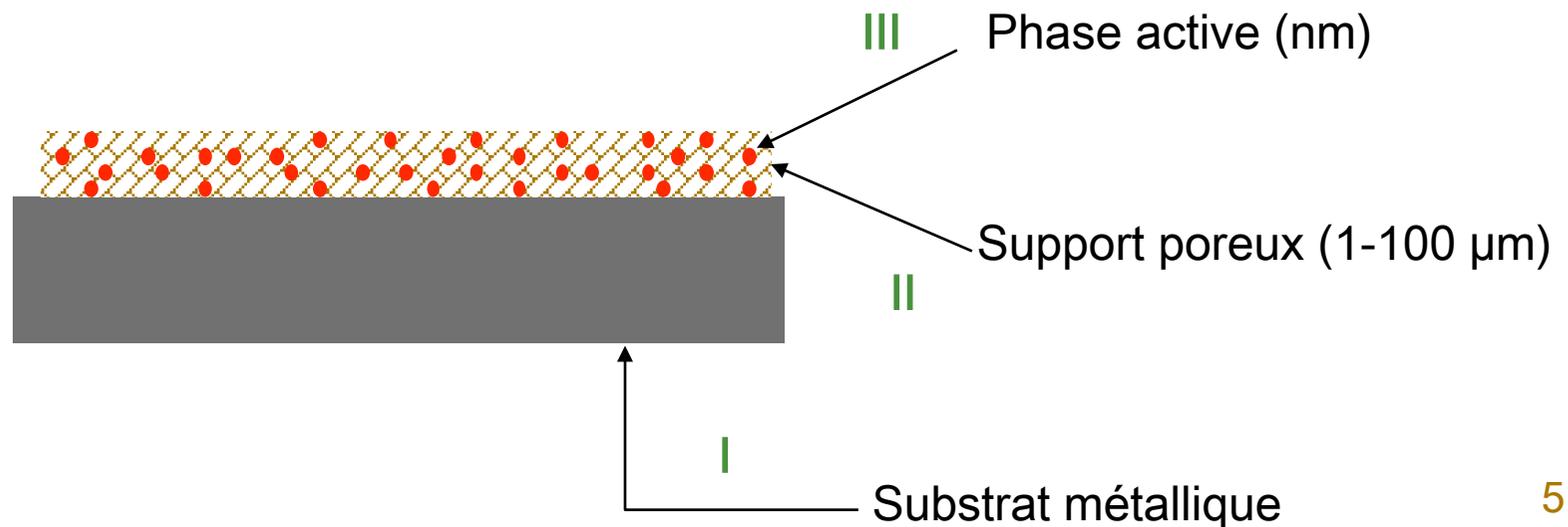
↔ Transferts thermiques (TT)

- Afin d'évaluer le bénéfice de la structuration, **les espèces actives du catalyseur doivent être identiques** mais:
  - Les systèmes structurés nécessitent des méthodes de préparation spécifiques
  - les méthodes de préparation affectent les propriétés catalytiques



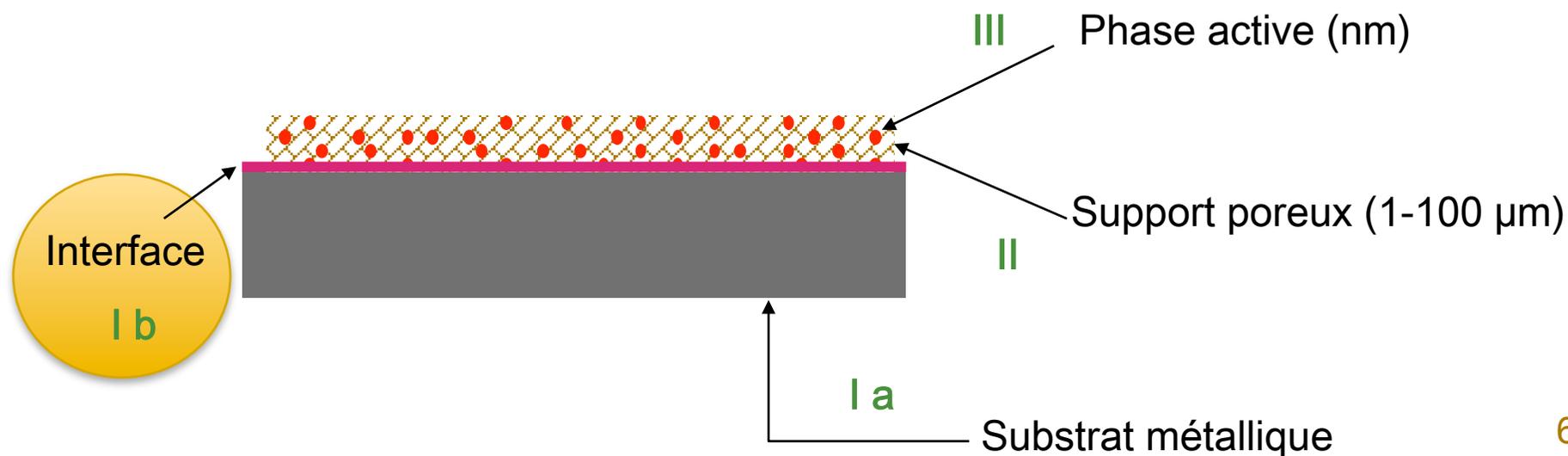
## Réacteurs catalytiques structurés:

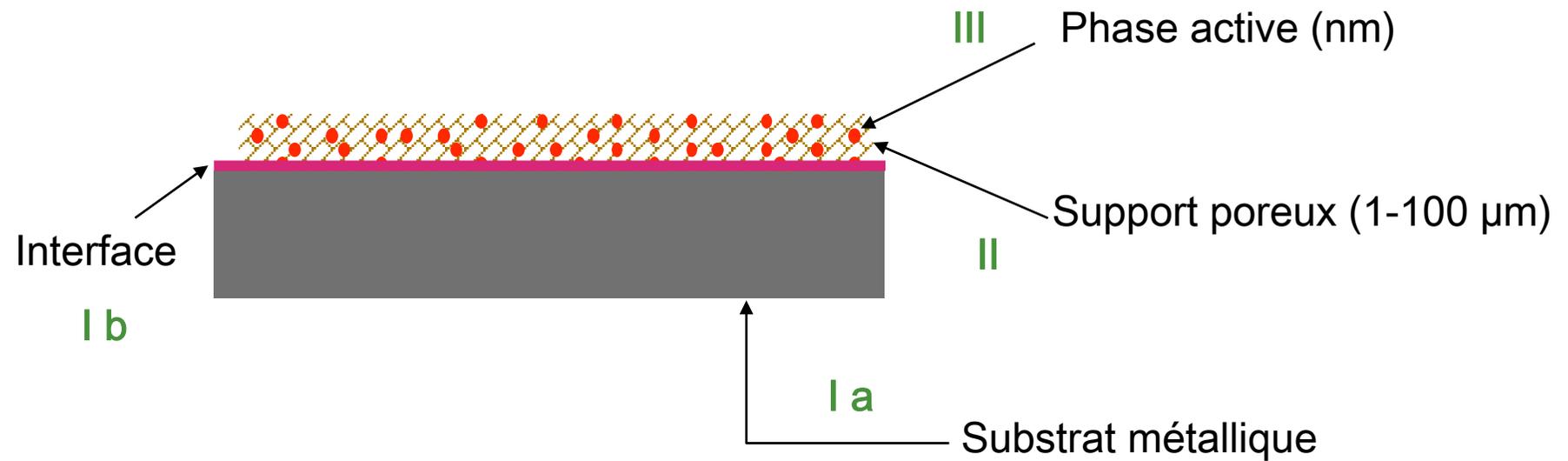
	Ceramique	Metal
Conductivité thermique	faible	élevée
Accrochage mécanique du Catalyseur (oxyde)	oui	non
Coefficients de dilatation		
Compatibilité chimique	oui	non



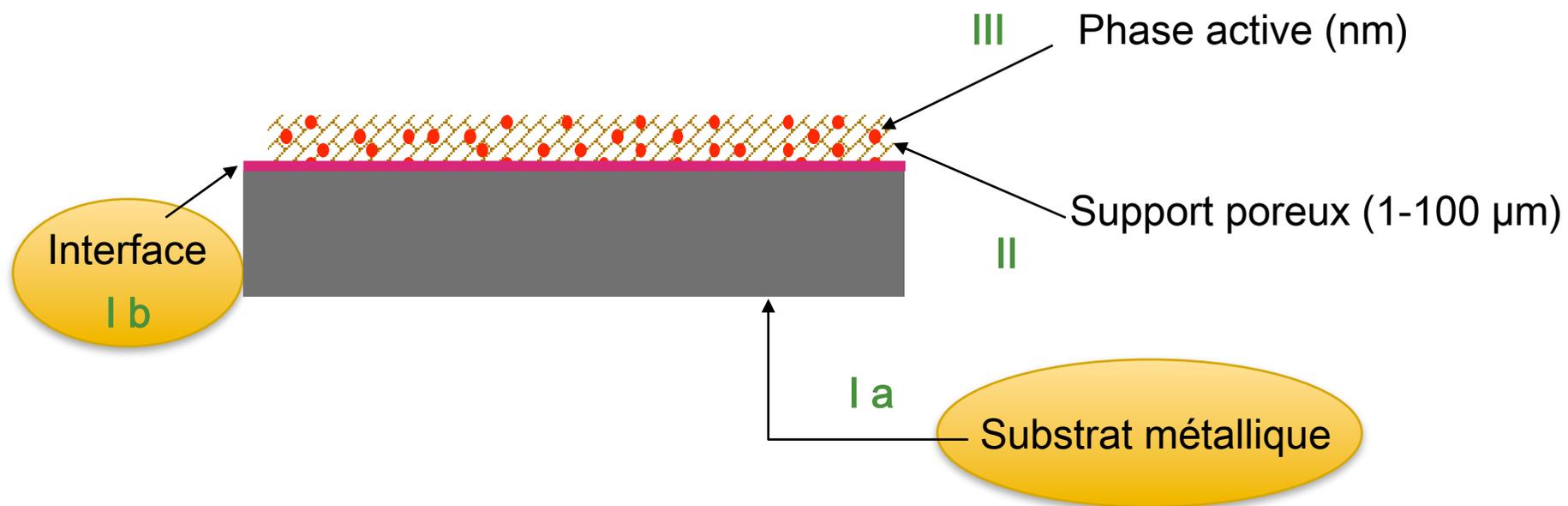
## Réacteurs catalytiques structurés:

	Ceramique	Metal
Conductivité thermique	faible	élevée
Accrochage mécanique du Catalyseur (oxyde)	oui	non
Coefficients de dilatation		
Compatibilité chimique	oui	non





## IV Résistance des revêtements



# I - Préparation/modification du substrat

- Modification de la composition et/ou de la rugosité de surface par traitements chimiques, thermiques, ...
  - Exemples:
    - Acier inoxydable : sur plaques
  
    - Acier inoxydable: mousses

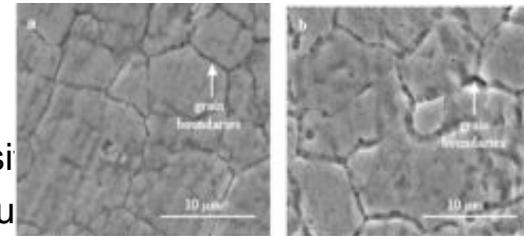
# I - Préparation/modification du substrat

- Modification de la composition et/ou de la rugosité de surface par traitements chimiques, thermiques, ...

- Exemples:

- **Acier inoxydable : sur plaques**

Traitement avec  $H_2SO_4$  : augmentation de la rugosité  
enrichissement en  $Fe_2O_3$  après traitement thermique



- **Acier inoxydable: mousses**

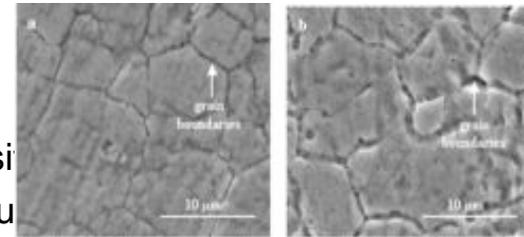
# I - Préparation/modification du substrat

- Modification de la composition et/ou de la rugosité de surface par traitements chimiques, thermiques, ...

- Exemples:

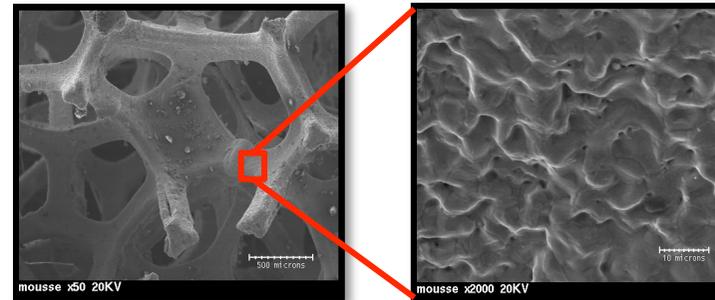
- **Acier inoxydable : sur plaques**

Traitement avec  $H_2SO_4$  : augmentation de la rugosité  
enrichissement en  $Fe_2O_3$  après traitement thermique



- **Acier inoxydable: mousses**

Porvair® inox 316L, 40 ppi, rugosité à l'échelle micrométrique existante



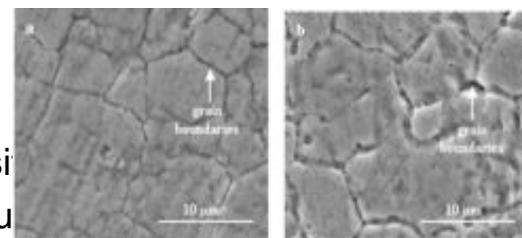
# I - Préparation/modification du substrat

- Modification de la composition et/ou de la rugosité de surface par traitements chimiques, thermiques, ...

- Exemples:

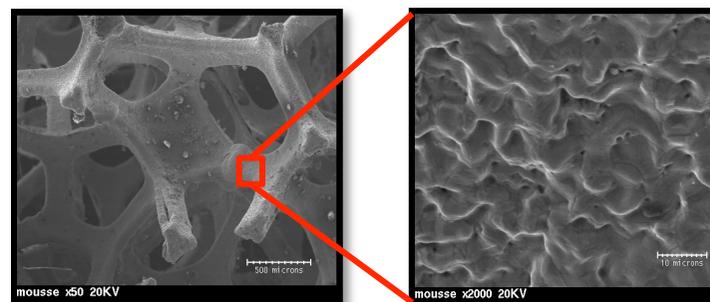
- **Acier inoxydable : sur plaques**

Traitement avec  $H_2SO_4$  : augmentation de la rugosité  
enrichissement en  $Fe_2O_3$  après traitement thermique



- **Acier inoxydable: mousses**

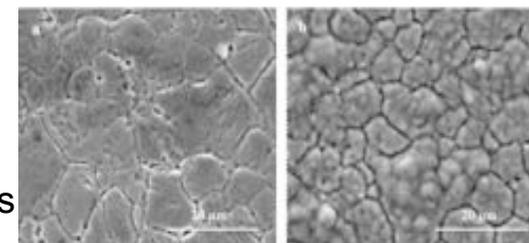
Porvair® inox 316L, 40 ppi, rugosité à l'échelle micrométrique existante



- **Acier inoxydable :**

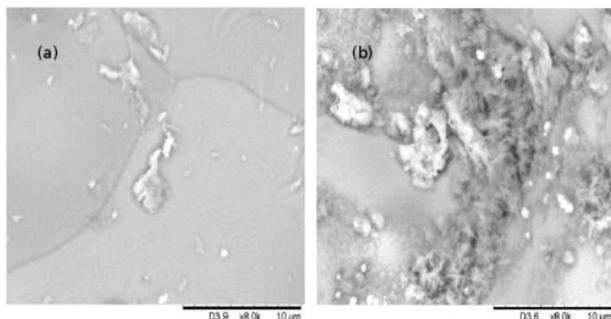
Greffage de  $TiO_x$  ( $Ti(OBu)_4$ )

Mise en évidence de  $Fe_2O_3$  et  $Fe_2TiO_5$  (DRX, XPS) pas

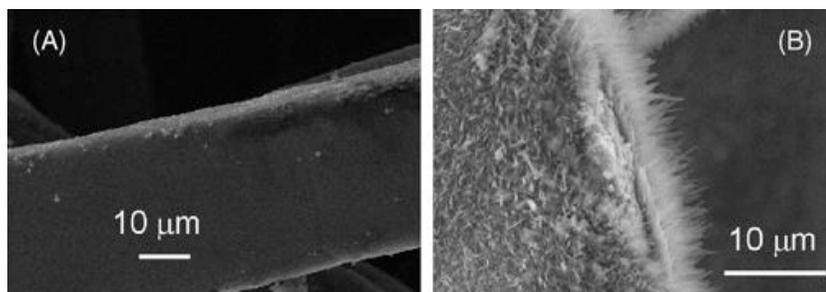


# I - Préparation/modification du substrat

- **FeCrAl** : Formation d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par traitement thermique sous air



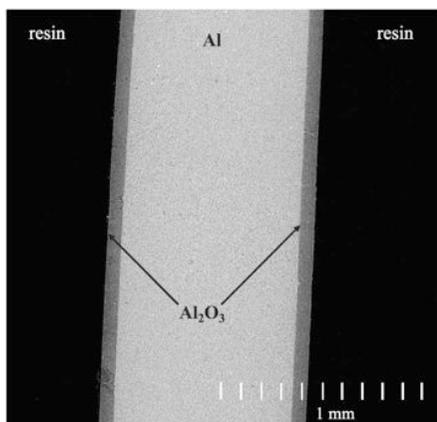
1100 °C (plaques)



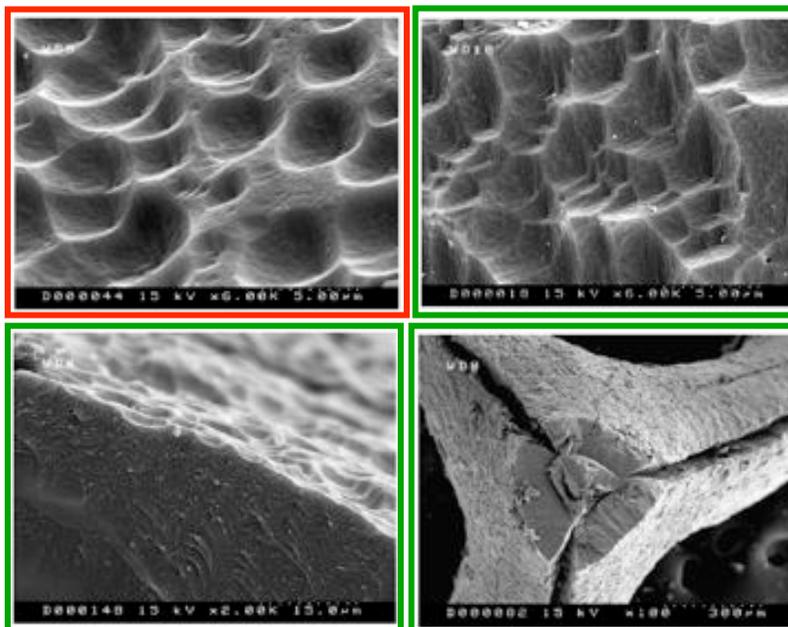
950 °C (fibres)

*P. Fornasiero et al. / Catalysis Today 137 (2008) 475–482*

- **Aluminium** : Formation d'  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par anodisation



*T. Giornelli et al. Thin Solid Films 479 (2005) 64–72*



*O. Sanz et al. Applied Catalysis A: General 340 (2008) 125–132*

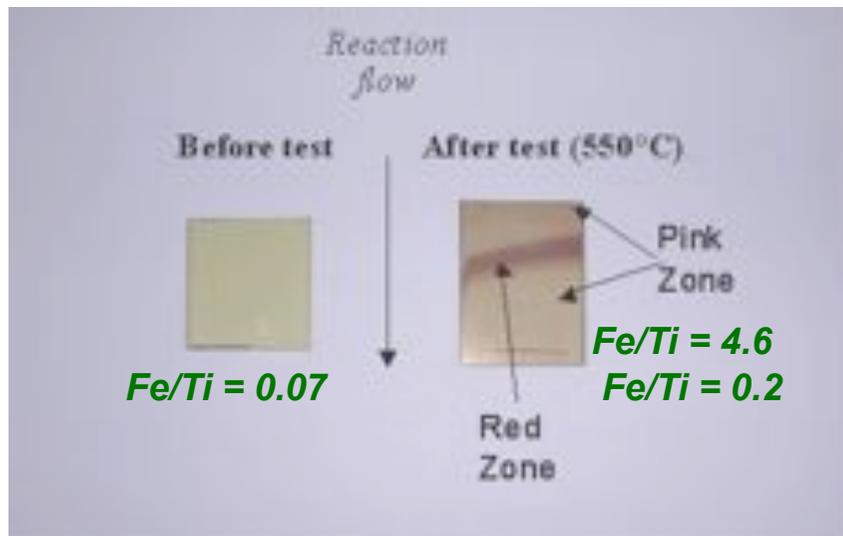
non anodisé  
anodisé

4-6A, 30 °C, 20 min.

# I - Préparation/modification du substrat

- Dans certaines conditions (atmosphère, température, ...) des espèces chimique du substrat métallique peuvent migrer vers la couche d'oxyde et empoisonner le catalyseur.

## XPS avant et après réaction

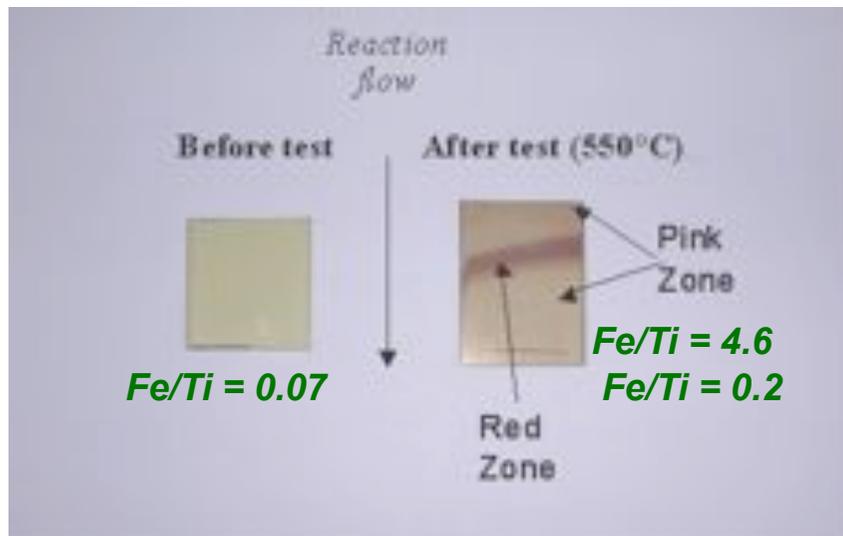


$VO_x/TiO_2$  déposé sur plaques SS316,  
ODH du propane

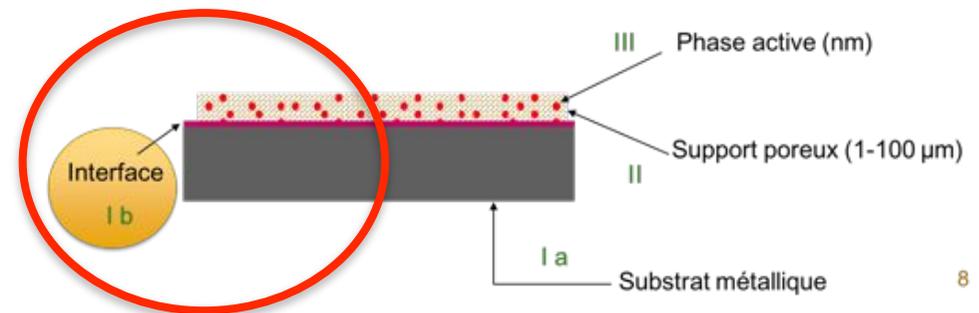
# I - Préparation/modification du substrat

- Dans certaines conditions (atmosphère, température, ...) des espèces chimique du substrat métallique peuvent migrer vers la couche d'oxyde et empoisonner le catalyseur.

## XPS avant et après réaction

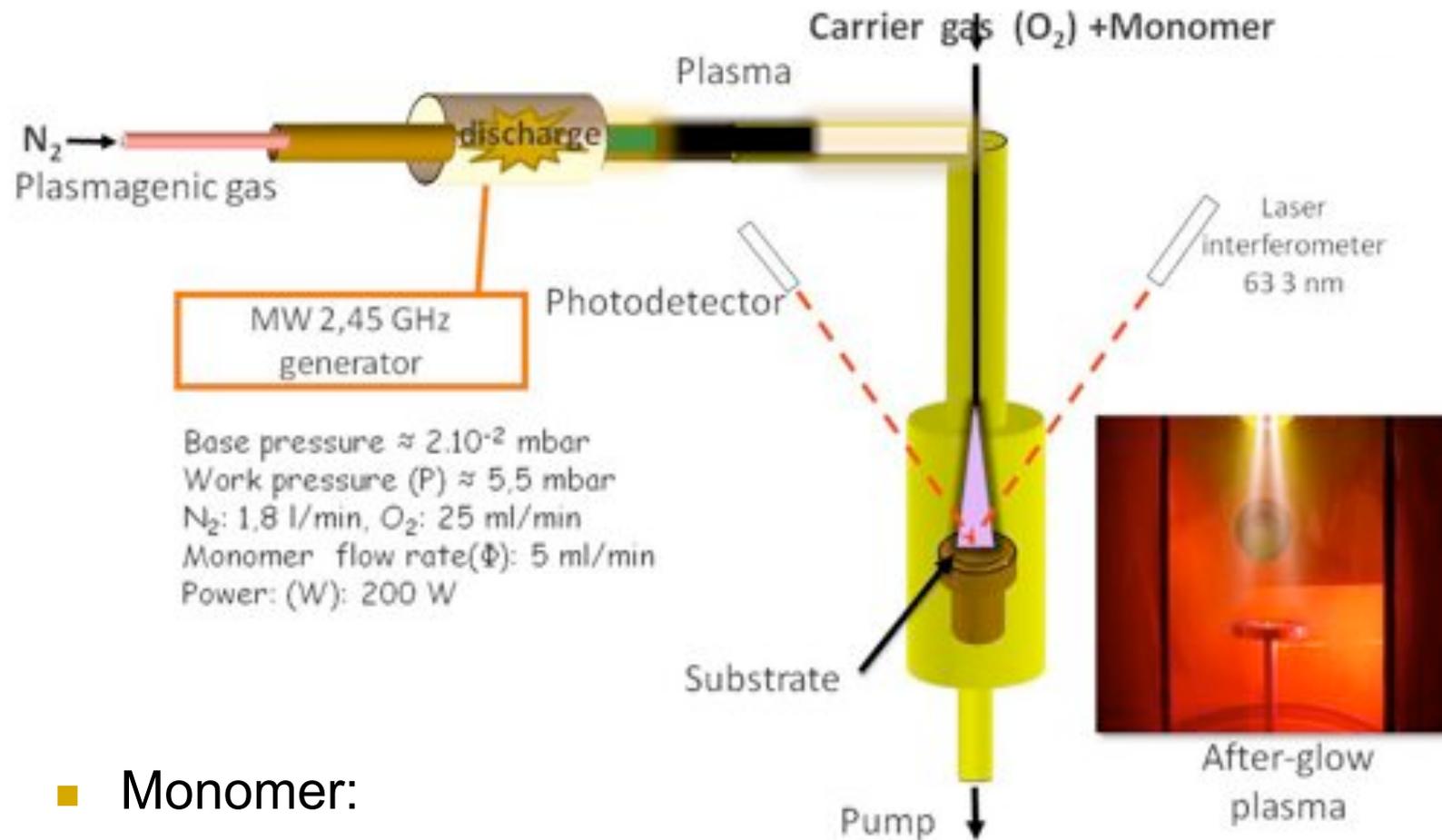


VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> déposé sur plaques SS316,  
ODH du propane



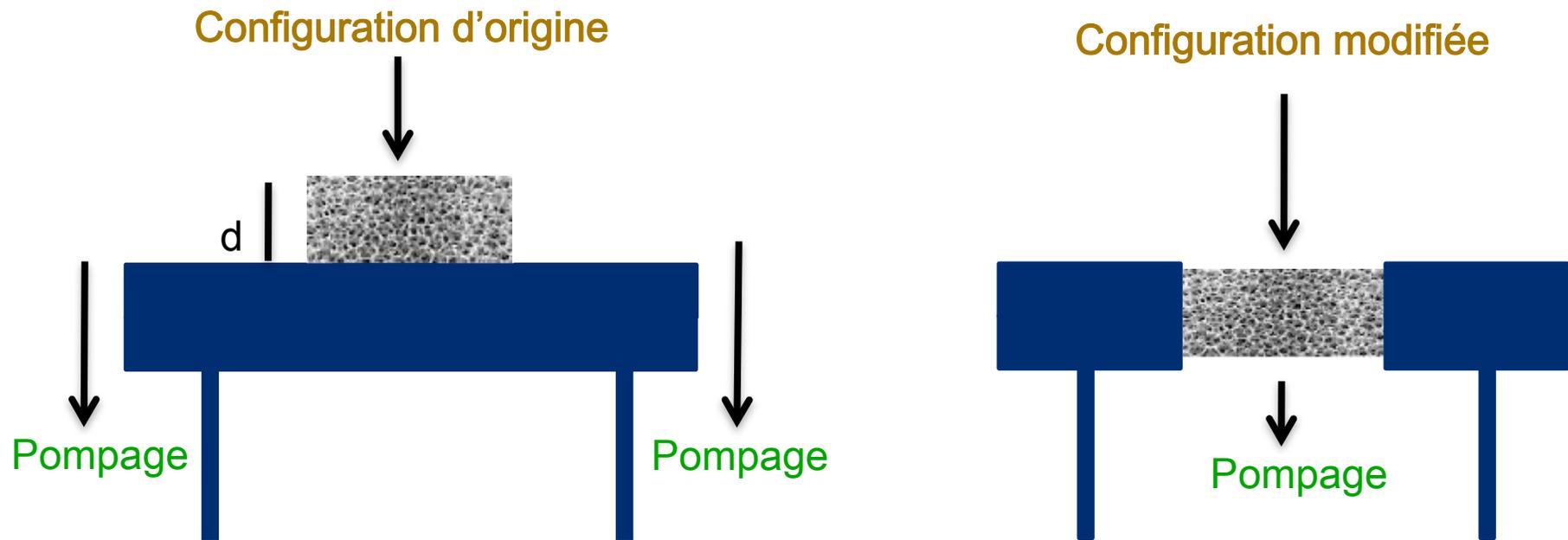
Recouvrement du métal par une  
couche dense de protection  
Exemple : SiO<sub>2</sub> obtenu par RPECVD

- Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition



- Monomer:  
Tetramethyldisiloxane TMDSO

## Modification du porte échantillon RPECVD



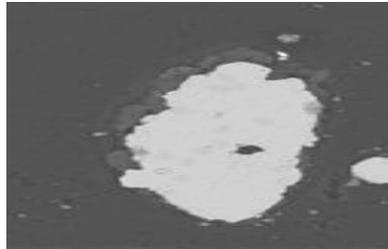
échantillons:  $\text{Ø}10$  ou  $15\text{mm}$ , épaisseur  $7\text{mm}$

# REPCVD : SiO<sub>x</sub> sur mousses métalliques

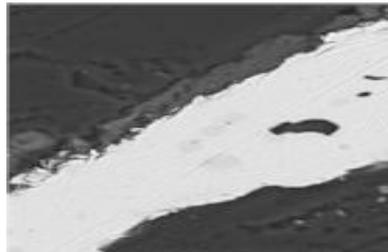
Configuration d'origine

Configuration modifiée

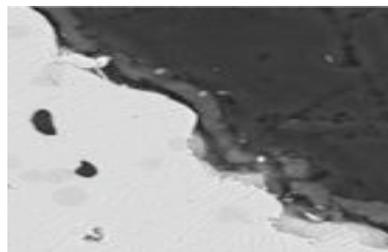
d ~ 12 μm



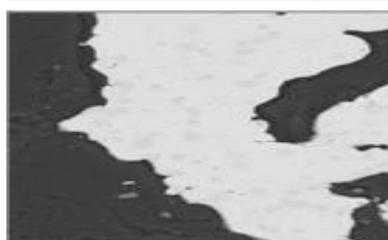
d ~ 10 μm



d ~ 5 μm



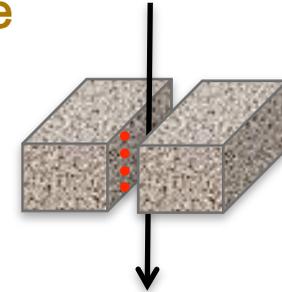
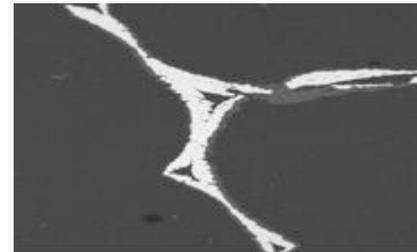
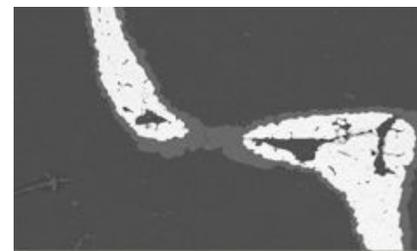
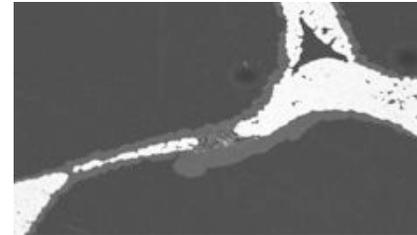
d ~ 0 μm



dessus



dessous



15 min

d: 5-50 μm

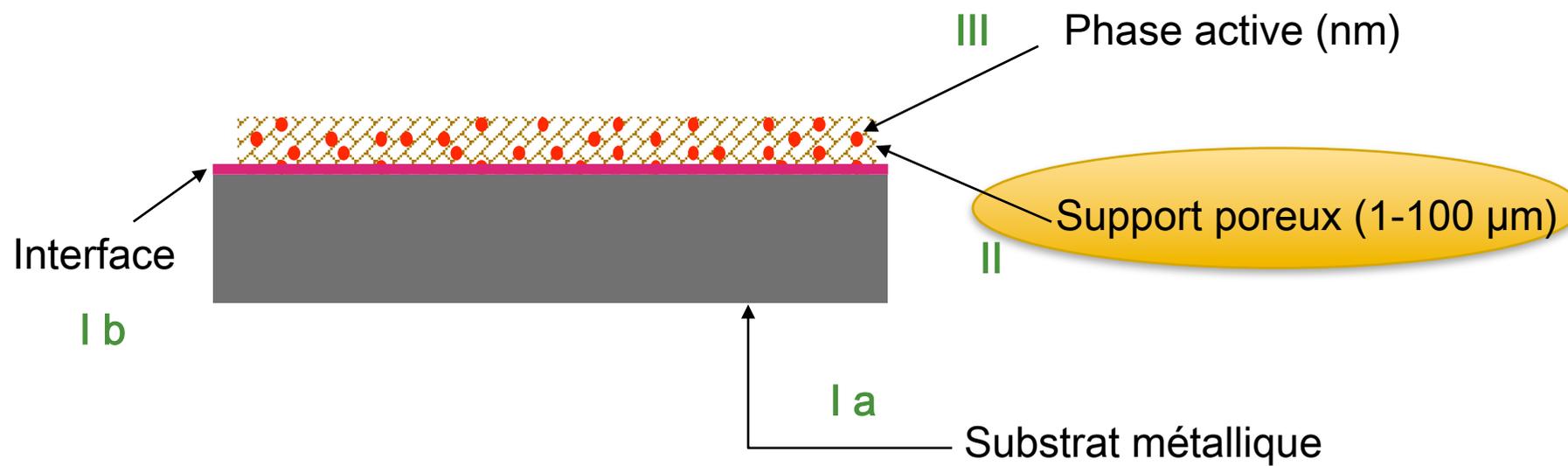
Une couverture complète par ppTMDSO peut être obtenue au travers de l'échantillon (7 mm)

- Calcination/minéralisation du ppTMDSO:
  - RPECVD durées > 7-8 min conduit à des couches trop épaisses (**25-50 $\mu\text{m}$** ) qui ne résistent pas à la calcination (1°C/min -> 650°C -1 h)
  - < 7-8 min, épaisseurs de **5-10  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_x$**   
EPMA montre une bonne couverture mais des craquelures persistent
  - **pas de Fe détecté par XPS**



*B. Mutel , et al, Polymer Engineering and Science (2010), accepted*

*A. Essakhi, et al, Studies in Surface Sciences and Catalysis, Vol. 175 (E. Gaigneaux and P. Ruiz, Eds) Elsevier 2010 p.17*



- Méthodes basées sur des « liquides »:
  - Sol-gel
  - Suspensions
  - Hybride
  - Electrophorèse
- autre méthodes
  - CVD
  - PVD

## II – Support poreux

- Méthodes basées sur des « liquides »:
  - Sol-gel
  - Suspensions
  - Hybride
  - Electrophorèse
- autre méthodes
  - CVD
  - PVD

## II – Support poreux

- Sol-gel
  - Avantages: grande variété de supports, textures
  - Inconvénients: maîtrise délicate de l'interface sol-métal
    - exemple: formation de  $\text{TiO}_2$  sur plaque

$\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4 + \text{HN}(\text{EtOH})_2$   
 +  $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$  (1 : 1 : 1 : 26.5)  
 + PEG (0 - 1,5 g/100 ml)

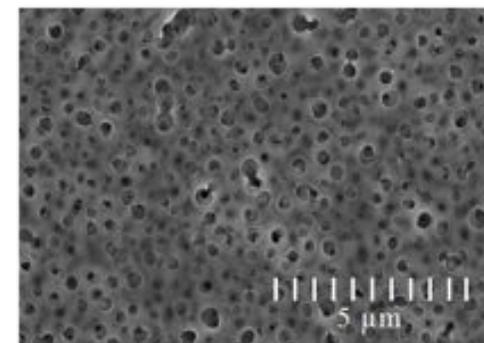
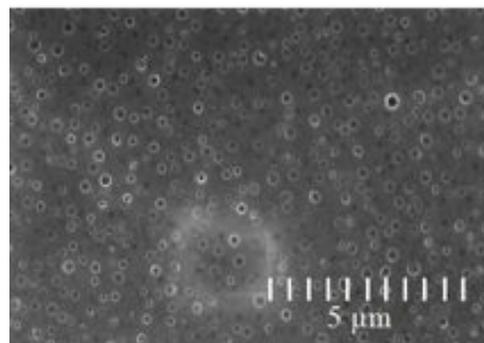
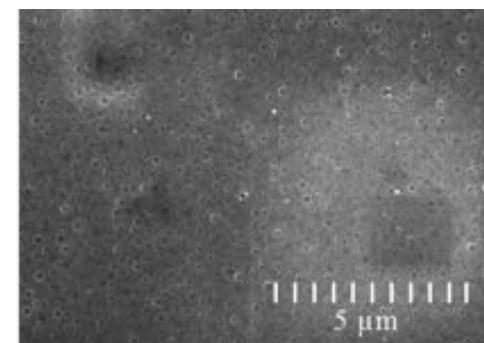
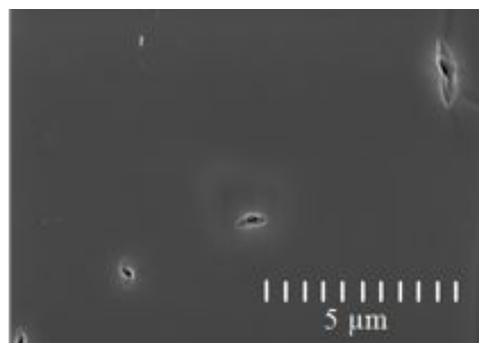
PEG (%poids)	0	0.5	1	1.5
S ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )	17.5	38.0	49.5	61.5

- Sol-gel
  - Avantages: grande variété de support, textures
  - Inconvénients: maîtrise délicate de l'interface sol-métal

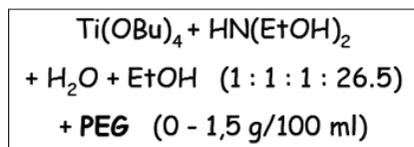
$\text{Ti}(\text{OBu})_4 + \text{HN}(\text{EtOH})_2$   
 $+ \text{H}_2\text{O} + \text{EtOH} \quad (1 : 1 : 1 : 26.5)$   
 $+ \text{PEG} \quad (0 - 1,5 \text{ g}/100 \text{ ml})$

PEG (%poids)	0	0.5	1	1.5
S ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )	17.5	38.0	49.5	61.5

PEG (%mass)	0	0.5	1	1.5
SD ( $\text{m}^2/\text{m}^2$ )	1900	2000	1900	1900



- Sol-gel
  - Avantages: grande variété de support, textures
  - Inconvénients: maîtrise délicate de l'interface sol-métal



PEG (%poids)	0	0.5	1	1.5
S (m <sup>2</sup> /gr)	17.5	38.0	49.5	61.5

Risques de démixtion, instabilité du gel, ...  
Convient pour des couches fines (< 1µm)

PEG (%mass)	0	0.5	1	1.5
SD (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	1900	2000	1900	1900

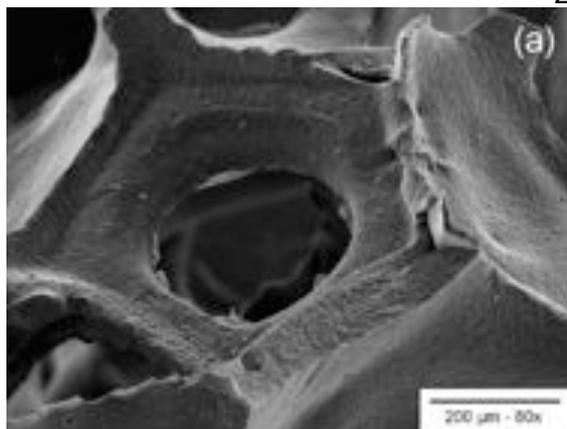
- Suspensions
  - Avantages: maintien des propriétés texturales de la poudre d'origine
  - Inconvénients: maîtrise de la suspension (stabilité), viscosité, reproductibilité ...
    - température, concentration, granulométrie, pH, ...

## II – Support poreux

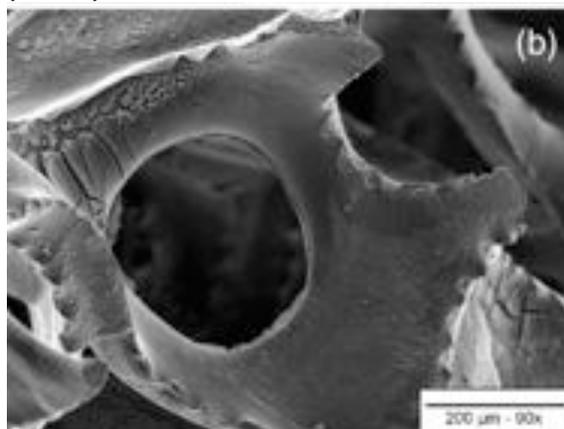
- Suspensions

- exemples

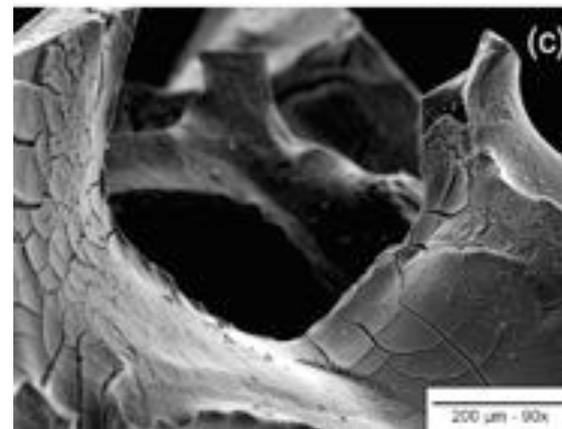
- $\text{TiO}_2$  (P25) sur b-SiC



25 g/L



75 g/L



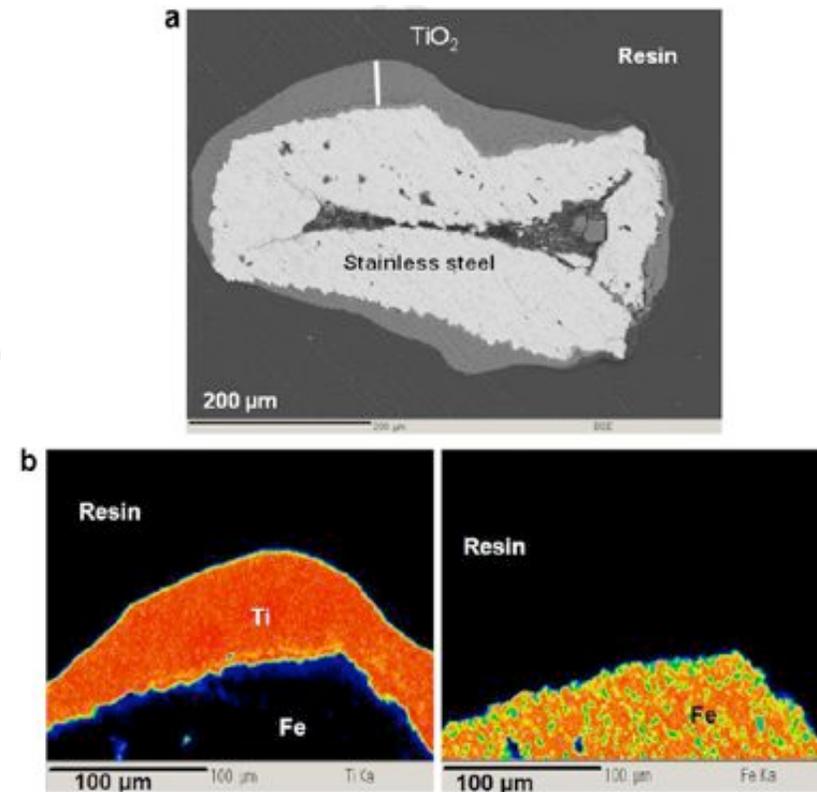
125 g/L

P. Rodriguez et al.  
Applied Catalysis A: General 360 (2009) 154–  
162

## II – Support poreux

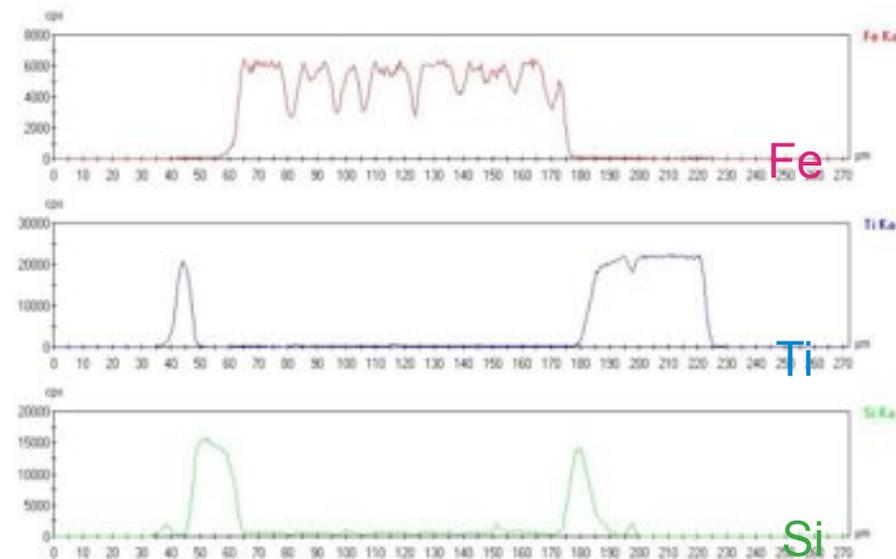
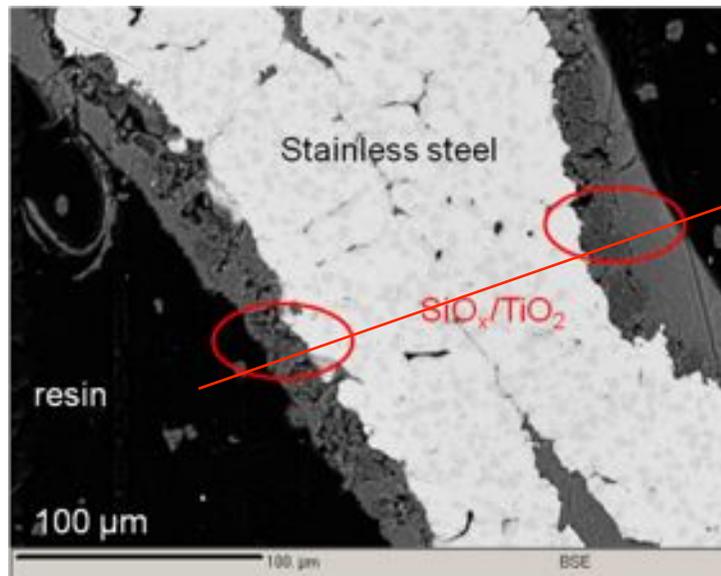
- Suspensions
  - $\text{TiO}_2$  (Sigma-Aldrich) sur acier inox

37 %  $\text{TiO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{O}$



## TiO<sub>2</sub> coating on SiO<sub>2</sub>/SS foams

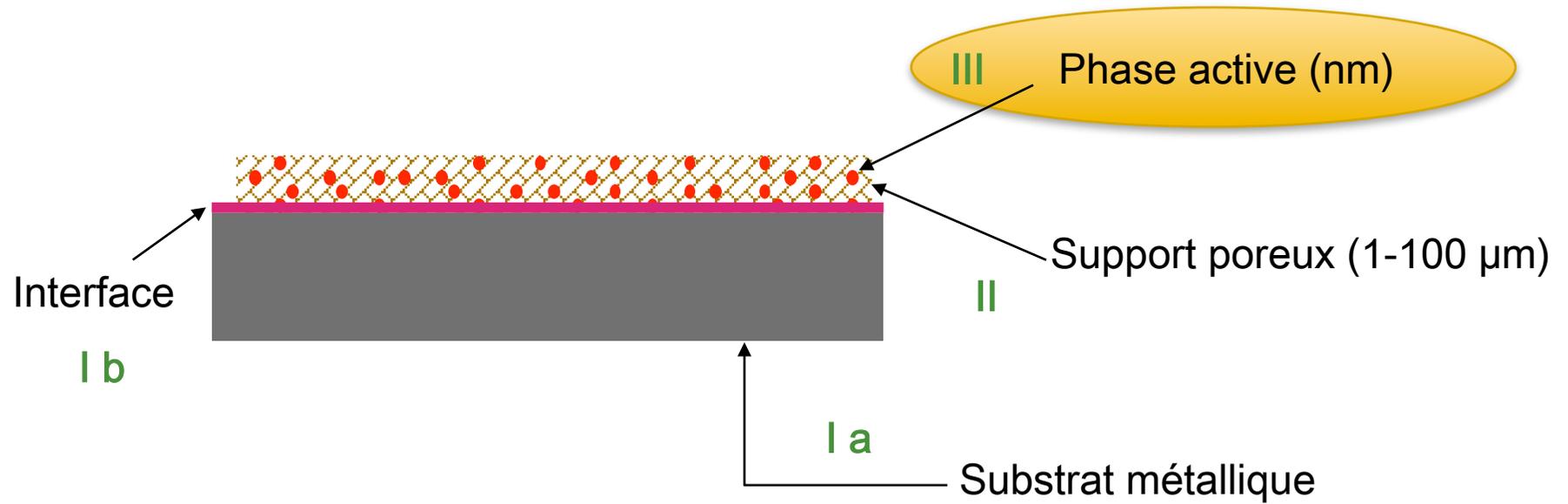
- TiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich) sur acier inox avec couche de protection SiO<sub>x</sub>



- bon recouvrements mais uniformité à améliorer:
  - SiO<sub>x</sub>: 5-15 µm
  - TiO<sub>2</sub>: 10 to 50 µm

30-50 mg TiO<sub>2</sub> /ml mousse



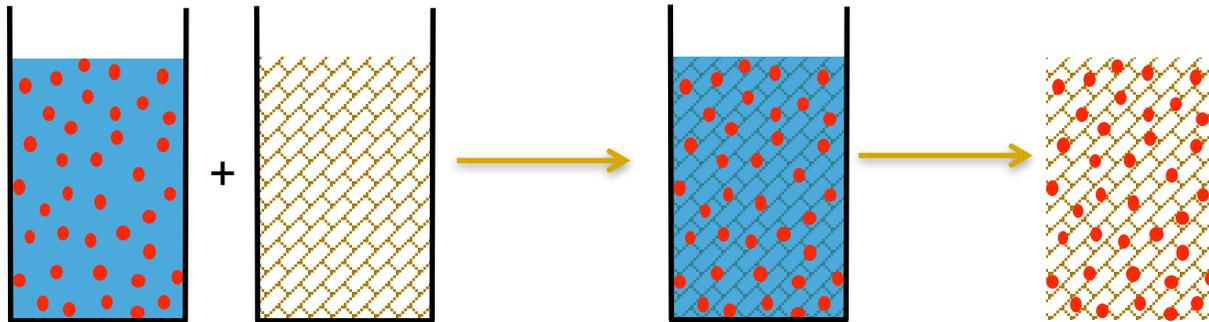


## III – Phase active

- Dépôt préalable sur le support poreux
  - Avantages: maintien et contrôle de la teneur en phase active
  - Inconvénients: traitement d'accroche du support peut modifier les propriétés catalytiques
- Dépôt de la phase active séparé:
  - Avantages: optimisation de l'accroche du support sans risques pour la phase active
  - Inconvénients: maîtrise complexe de la teneur en phase active

### III – Phase active

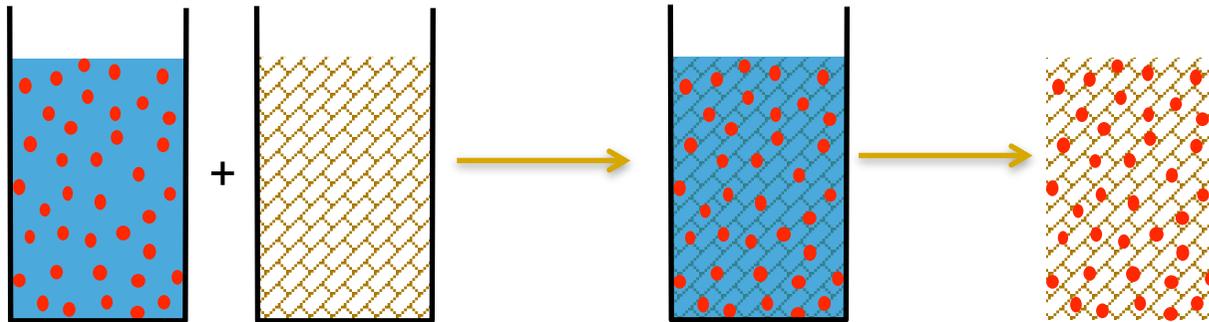
Imprégnation à « humidité naissante » (Incipient wetness)



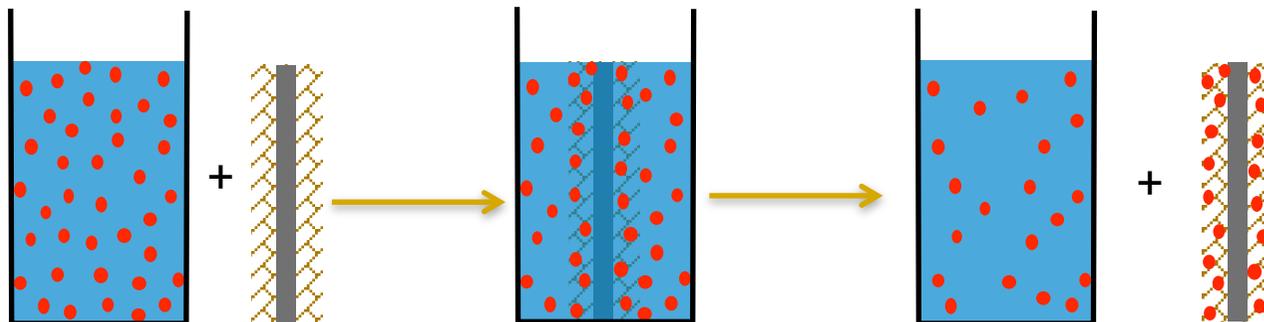
Transposition à des plaques hasardeuse, ...  
... à des mousses **impossible**

### III – Phase active

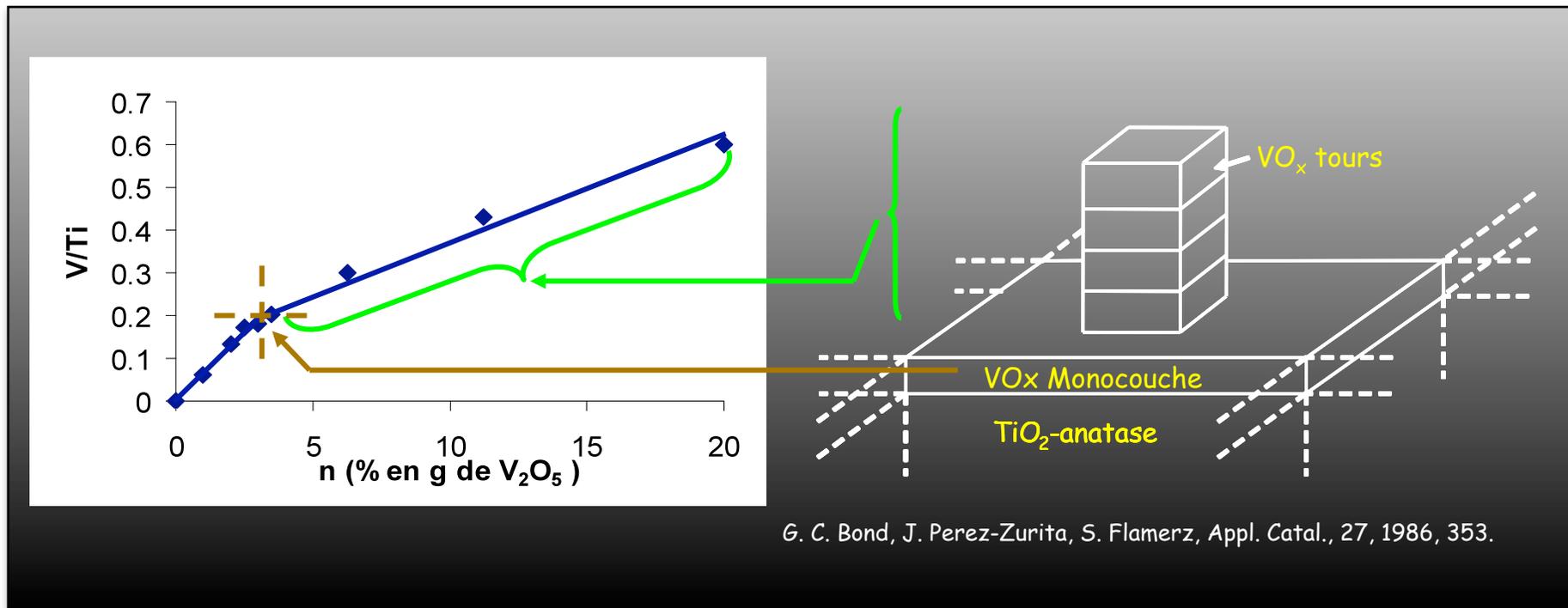
Imprégnation à « humidité naissante » (Incipient wetness)



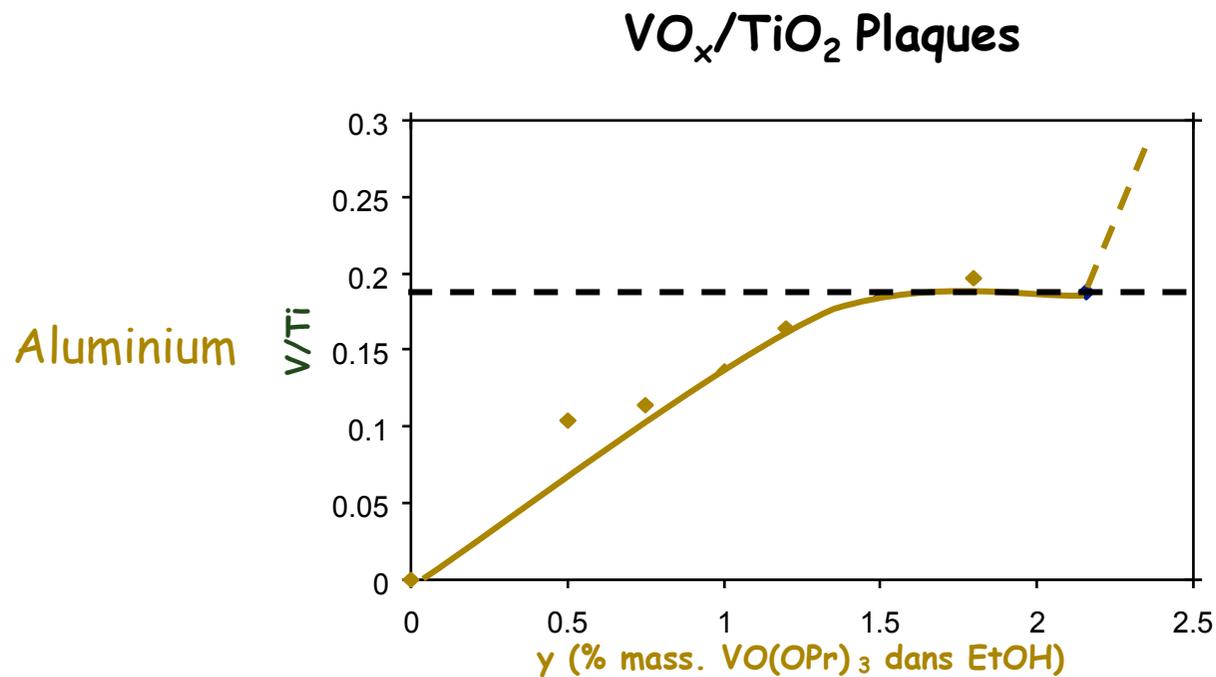
Solution: greffage



- Exemple: dépôt de V sur  $\text{TiO}_2$



- Exemple: dépôt de V sur  $\text{TiO}_2$



- Dépôt de concentrations données de V jusqu'à 1 monocouche

## IV - Resistance du revêtement !

- Procédure spécifique doit être mise au point en fonction du support (plaque, mousse, ...)
- Exemple : **VO<sub>x</sub> / TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / mousse inox**
  - m1:
    - traitement sous ultrasons dans l'heptane (1min)
    - séchage sous N<sub>2</sub> à 200°C – 40h
  - m2: m1 suivi de
    - vieillissement à sous N<sub>2</sub> 400°C suivi de
    - air+vapeur d'eau (80/20%) - 8h
    - suivi de N<sub>2</sub>+air+vapeur+acide acétique (79/10/10/1) - 5h
    - séchage sous N<sub>2</sub> à 200°C – 40h
  - m3: m2 suivi de
    - traitement sous ultrasons dans l'heptane (1min)
    - séchage sous N<sub>2</sub> à 200°C – 40h



	Traitement « mécanique »	Traitement « chimique »
	(m1 - m2)/(m1 - m0) (%)	(m1 - m3)/(m1 - m0) (%)
SiO <sub>2</sub>	0.37	5.29
TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.08	5.14
VO <sub>x</sub> /TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.47	3.88

A. Essakhi et al.  
 Microporous and Mesoporous Materials xxx  
 (2010) sous presse

- L'obtention de revêtements catalytiques est un processus long et complexe:
  - chaque étape de la préparation peut avoir une influence sur les propriétés catalytiques des matériaux
  - la transposition de technique « poudres » n'est jamais évidente
  - chaque étape nécessite une caractérisation approfondie
- Les outils de caractérisation ne sont pas toujours adaptés aux objets structurés et en particulier aux mousses
- Les tests de stabilité “classiques” des revêtement ne sont pas forcément adaptés aux mousses
  - Nécessité de développer des test spécifiques à chaque cas d'étude



Agence Nationale de la Recherche  
« Millicat » project 06-Blanc-0126-01



***Merci pour votre attention !***