



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **13 décembre 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur ANDARI Fouad**

Titre de la thèse : « *Impact de la composition de la biomasse sur la corrosion : cas de l'hydrotraitement des huiles végétales et de déchets pour produire des bio-carburants* »

Résumé



La transition des bruts pétroliers vers des sources renouvelables de la biomasse pousse les raffineurs à repenser les technologies existantes afin d'intégrer ces nouveaux types de charges. Les changements dans la composition des charges nécessitent pour les procédés de réévaluer le choix des matériaux et les techniques de remédiation contre la corrosion. Dans le cas de l'hydrotraitement des huiles végétales et des graisses animales pour produire des biocarburants, le procédé est constamment exposé à des concentrations élevées de composés oxygénés, réactifs, et naturellement présents dans la charge initiale ou provenant de la dégradation de la matrice. L'examen des différentes sections de l'unité d'hydrotraitement révèle que les composés oxygénés sont surtout présents dans la section en amont de l'unité menant à l'entrée du premier réacteur. Cette section comprend des lignes de transfert, des points d'injection et d'alimentation, et des échangeurs de chaleur. Ces ensembles sont fabriqués avec de différents grades d'aciers, les plus souvent utilisés étant des aciers au carbone, des aciers faiblement alliés et des aciers inoxydables austénitiques.

Des tests de corrosion ont été effectués sur différentes charges lipidiques. Une sélection de charges industrielles a été faite sur la base de différences dans leur composition chimique, leur source d'extraction, et leur propriétés physico-chimique. Les charges étudiées comprennent des huiles végétales raffinées, des graisses animales, des huiles de cuisson usagées, et des effluents industriels. Des mesures de perte de masse sur des coupons métalliques après les tests immersion dans différentes charges lipidiques montrent une évolution linéaire de la vitesse de corrosion des aciers carbone et faiblement alliés avec la teneur initiale en acides gras libres d'une bio-huile. A 220°C, des vitesses de corrosion généralisée supérieures à 1 mm/y sont observées sur les aciers au carbone et faiblement alliés dans des charges hautement acides ($> 16 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$). Dans les distillats d'acides gras ($200 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$), une corrosion localisée est observée sur l'acier AISI 321. L'effet de la température a été étudié dans

une plage comprise entre 100 et 290°C. Une relation cinétique suivant la loi d'Arrhenius a été établie pour la corrosion des aciers au carbone et faiblement alliés. Dans des charges acides, la corrosion localisée de l'acier AISI 321 évolue en fonction de la température. Indépendamment de la température et de la composition de la charge, l'acier AISI 316L (contenant 2% de molybdène) présente toujours une résistance élevée aux piqûres et à la perte de masse, ce qui suggère un rôle important de la teneur en Mo dans la stabilisation du film passif. Une approche avec des mélanges modèles consistant à doper une huile non corrosive avec des acides gras libres individuels confirme que l'acidité initiale est un paramètre de premier ordre dans la corrosion de l'acier au carbone tandis que la structure de l'acide a un impact modéré. Des analyses chimiques montrent que les produits de corrosion sont formés par chélation des acides gras libres avec des cations métalliques formant ainsi des complexes de coordination par liaisons métal-oxygène. Les produits de corrosion sont entièrement solubles dans la solution en raison des longues chaînes d'acides hydrocarbonés, ce qui réduit la possibilité de formation d'une couche protectrice. De plus, la consommation d'acides gras libres est directement corrélée à la perte de masse totale des aciers exposés : deux acides peuvent se lier à un seul atome de fer, ce qui suggère la présence de différentes configurations de liaison. Un mécanisme de corrosion par les acides gras libres est suggéré.