

## LES DANGERS DE MONITORING DES INHIBITEURS DE CORROSION A FONCTION NEUTRALISANTE PAR LA METHODE IRON COUNT SUR L'INTEGRITE DES EQUIPEMENTS INDUSTRIELS. CHAMPS GAZIERS – UNITES DE TRAITEMENT DE GAZ – UNITES DE RAFFINAGE

*Mohamed MEKKI DAOUADJI*

*Oil & Gas Department, Alsochem, Reda Algeria, Zeralda, 16001, Algeria*

*E-Mail: [Mohamed.mekki@redachem.com](mailto:Mohamed.mekki@redachem.com)*

**Résumé :** Dans le domaine de lutte contre la corrosion induite par l'acide carbonique dans l'industrie du gaz et par l'acide chlorhydrique dans l'industrie du raffinage, on exige souvent l'adjonction d'une fonction neutralisante dans la formulation d'un inhibiteur de corrosion pour neutraliser l'effet corrosif de ces deux acides.

Le monitoring de l'efficacité de ce type d'inhibiteurs par la technique Iron Count peut devenir dangereux car la vitesse de corrosion est souvent sous estimée.

Il est montré que le suivi de la variation de la concentration du fer total dissous, du pH comme paramètres de monitoring des inhibiteurs de corrosion à fonction neutralisante ne sont pas des paramètres fiables.

La fonction neutralisante à base d'ammoniaque, même si elle assure une neutralisation de l'acide chlorhydrique, est génératrice de dépôt de chlorure d'ammonium. Ce dépôt est un agent de corrosion localisée très sévère sur l'intégrité des équipements dans le secteur du raffinage.

Les fonctions neutralisantes mal étudiées, quoique assurant un pH entre 6.0 et 6.5 exigé par l'exploitation, peuvent ne pas remplir leur rôle de neutralisation des gouttelettes acides condensées au niveau de la génératrice supérieure d'un pipeline de gaz ou de transport d'huile. Dans la phase liquide, la fonction neutralisante de l'inhibiteur de corrosion est un agent de précipitation du fer dissous en hydroxyde ferrique transformable en oxydes ferrique.

Ces dépôts ont des conséquences très graves sur certaines installations gazières.

La méthode de dosage du fer dissous (Iron Count Method) montre ainsi toutes ces faiblesses au-delà d'un pH de 6.0 d'où l'intérêt de faire appel à d'autres techniques dans le secteur gazier. Les techniques ER (Electrical resistance) ainsi que la technique du Coupon de corrosion sont les outils les mieux adaptés.

**Mots clefs :** inhibiteur de corrosion, fonction neutralisante, industrie du raffinage, champ gazier, unité de traitement de gaz.

## 1. INTRODUCTION

La neutralisation de l'acide carbonique généré par absorption de CO<sub>2</sub> du gaz naturel dans les eaux de condensation est une action parfois exigée dans l'exploitation des champs gaziers ou les unités de traitement de gaz. L'appel à un inhibiteur de corrosion filmant et neutralisant est souvent la solution.

Le choix d'un inhibiteur dans ce cas précis d'exploitation peut générer de bons résultats d'efficacité lors du monitoring sans pour autant assurer la protection souhaitée. Ce cas de figure est rencontré lorsqu'on fait appel à la méthode spectrophotométrique du dosage du fer total dissous dans la phase aqueuse (Iron Count Method). En effet, il est tout à fait possible de constater une constance ou une très faible variation dans la concentration du fer dans un pipeline de gaz humide si le pH du fluide traité dépasse la valeur de 6.0. La raison réside dans le fait qu'à partir de ce pH, le fer dissous subit une précipitation en hydroxyde ferreux ou ferrique insoluble [1]. Nous pouvons ainsi entre deux points d'un pipeline ne pas détecter une augmentation de la teneur de fer dissous traduisant ainsi une absence de corrosion alors que la corrosion est bien présente. En plus de cette sous estimation de la sévérité de la corrosion en place, les risques engendrés par les dépôts ferriques sur certaines installations (filtres, rebouilleurs,...) sont inévitables.

Si un inhibiteur de corrosion contient une base neutralisante constituée d'ammoniaque, alors les conditions de précipitation du fer sont réunies même à de faibles dosages d'injection. En plus, la neutralisation de gouttelettes d'eau acides au niveau de la génératrice supérieure d'un pipeline ne pourra pas être assurée par une telle base, d'où tout l'intérêt d'avoir des bases organiques volatiles (cyclohexamine, morpholine, ...) dans la composition d'un inhibiteur de corrosion neutralisant destiné à l'industrie gazière [2]. Il est ainsi vital de contrôler la présence ou l'absence de l'ammoniaque dans un inhibiteur de corrosion

Neutralisant avant son utilisation.

La méthode de dosage du fer dissous (Iron Count Method) montre ainsi toutes ces faiblesses au-delà d'un pH de 6.0 d'où l'intérêt de faire appel à d'autres techniques dans le secteur gazier. Les techniques ER (Electrical resistance)

ainsi que la technique du Coupon de corrosion sont les outils les mieux adaptés.

La neutralisation de l'acide chlorhydrique produit par hydrolyse de sels hydrolysables dans l'industrie du raffinage du pétrole brut est souvent accomplie par l'injection aussi d'un inhibiteur neutralisant en tête de colonne de distillation atmosphérique [3]. Les mesures du pH du fluide traité ainsi que la variation de la concentration du fer dissous et la concentration des chlorures dans le circuit sont souvent considérés comme les outils clés de surveillance de la corrosion dans les unités de raffinage. On montrera aussi dans ce cas précis d'exploitation, que ces outils demeurent insuffisants à cause de la précipitation du fer. Au-delà d'un pH de 6.0, même si la concentration du fer demeure faible, ceci ne traduit pas obligatoirement une bonne protection. Il a été démontré que la présence d'ammoniaque dans les inhibiteurs neutralisants génère les chlorures d'ammonium, produit de neutralisation de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque, ce sel est responsable d'une corrosion localisée très sévère sur les lignes en tête de colonne de distillation atmosphérique du pétrole brut [4].

Les techniques ER et celle de la perte de poids sont beaucoup plus adaptées à ce type de circuits à cause de la haute résistivité du fluide.

## 2. Monitoring d'un inhibiteur de corrosion contenant une fonction neutralisante dans un champ gazier (Engineering Puits)

La figure n°1 illustre schématiquement les points d'échantillonnage et de mesures les plus adaptées lors du monitoring de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.

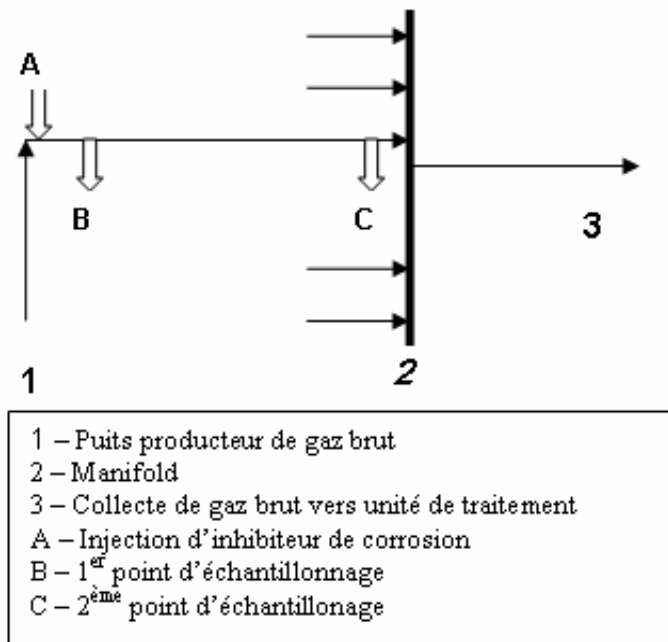


Figure 1. Schéma synoptique d'un puits producteur de gaz, Manifold et collectes de gaz.

L'analyse du fer total dissous aux points B et C sans et avec injection de l'inhibiteur de corrosion à une concentration définie permet d'évaluer l'efficacité du produit selon l'équation 1.

$$E\% = \left( \frac{\Delta C_0 - \Delta C}{\Delta C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$\Delta C_0$  : Variation de la concentration du fer entre le point C et B sans injection d'inhibiteur de corrosion.

$\Delta C$  : Variation de la concentration du fer entre le point C et B avec injection d'inhibiteur de corrosion.

$E\%$  : Efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

L'examen des résultats figurant dans le tableau 1, montre qu'au-delà d'un pH de 6.0, cette équation surestime la protection apportée par l'inhibiteur de corrosion. La comparaison entre les mesures effectuées par la méthode du dosage du fer dissous (tableau 1), la méthode ER (figure 2) et la méthode de perte de poids (tableau 2) montre cette incohérence.

Tableau 1 – Résultats de monitoring d'un inhibiteur de corrosion dans un champ gazier par la méthode Iron Count.

Méthode Iron Count					
Nombre de jours	Cinhibiteur (l/MNm <sup>3</sup> )	C <sub>B</sub> (ppm)	C <sub>C</sub> (ppm)	pH	E%
01	0	24.5	71.0	4.35	---
02	0	23.0	72.0	4.30	---
03	0	23.5	75.0	4.45	---
04	0	23.0	71.5	4.35	---
05	10	15.0	22.0	6.30	85.7
06	10	16.0	23.0	6.40	85.7
07	10	19.0	12.0	6.90	---
08	10	14.0	20.0	6.75	87.7
09	10	15.0	18.0	6.50	93.9
10	10	18.0	17.0	6.80	---
11	10	16.0	21.5	6.45	88.8
12	10	17.0	19.5	6.30	94.9
Efficacité moyenne = 89.4 %					

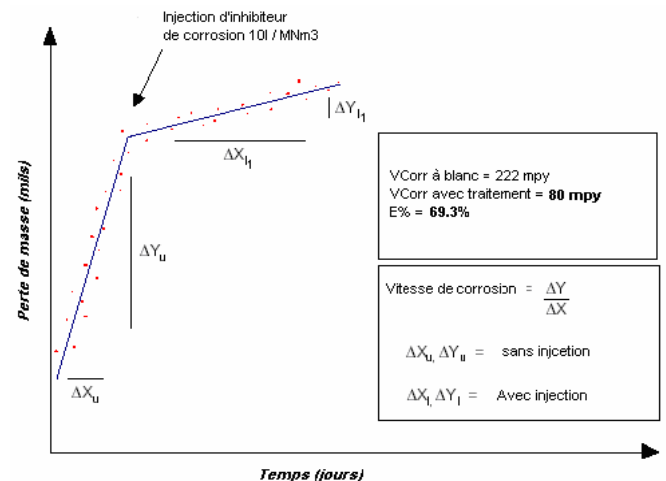


Figure 2. Analyse des mesures obtenues par la méthode ER. Notons que l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion selon la méthode du dosage du fer dissous est de 89.4% alors que celle obtenue par la méthode ER n'est que de 69.3%. On remarque aussi (7<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> jour du monitoring) que la concentration du fer dissous au point C est plus faible qu'au point B alors qu'on devrait obtenir l'inverse.

La chute de la concentration du fer dissous dans le sens de l'écoulement reflète bien une précipitation du fer à des valeurs de pH supérieures à 6.0. C'est cette précipitation du fer qui fait chuter le terme DC dans l'équation 1 et par conséquent une surestimation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

Notons aussi que la vitesse de corrosion du pipeline avec traitement est de 80 mpy selon la méthode ER et 83 mpy selon la méthode de perte de poids.

Les deux méthodes sont corrélables et montrent bien l'incohérence dans les résultats obtenus par la méthode Iron Count.

Selon la méthode Iron Count, l'inhibiteur de corrosion est très efficace à 10 l/MNm<sup>3</sup> alors que les méthodes ER et celle de la perte de poids indiquent tout à fait l'inverse.

Les inhibiteurs de corrosion riche en bases neutralisantes sont ainsi toujours des produits très efficaces quand ils sont évalués par la méthode du dosage du fer dissous même quand ils ne le sont pas.

Tableau 2 – Résultats de monitoring d'un inhibiteur de corrosion dans un champ gazier par la méthode de perte de poids.  
Coupon en acier au carbone

Masse initiale du coupon (g)	14.1728
Masse finale du coupon (g)	12.4890
Surface exposée du coupon (cm <sup>2</sup> )	9.97
Temps d'exposition (jours)	38
Concentration moyenne de l'inhibiteur durant toute période de monitoring (l/MNm <sup>3</sup> )	10.7
Vitesse de corrosion calculée avec traitement	2.08 mm/an
$V_{Corr} = 468 \cdot \frac{\Delta P}{t \cdot S}$	83 mpy

V<sub>Corr</sub> (mm/an) ; perte de poids (DP en g) ; temps d'exposition (t en jours) ; Surface du coupon (S en cm<sup>2</sup>)

### 3. Monitoring d'un inhibiteur de corrosion contenant une fonction neutralisante dans une unité de traitement de gaz (Exploitation)

Les points usuels d'injection d'un inhibiteur de corrosion dans une unité de traitement de gaz sont situés dans les lignes où la condensation de l'eau du gaz brut est très probable.

Ces points sont la batterie d'aérocondenseurs juste après le 1<sup>er</sup> séparateur gaz brut-eau (slug catcher) et la ligne du gaz de régénération des tamis moléculaires très chargée en eau désorbée. La figure 3 illustre d'une manière simplifiée ces deux points d'injection ainsi le point de monitoring classique et le point recommandé.

L'eau échantillonnée à la sortie du séparateur, en aval des aérocondenseurs, en absence et en présence d'inhibiteur de corrosion sont analysées périodiquement pour déterminer la concentration du fer dissous ainsi que la mesure du pH.

Souvent, on considère dans les unités de traitement de gaz l'augmentation du pH (4.0 à 5.0) sans inhibiteur de corrosion à des valeurs oscillantes entre 5.5 et 6.5 avec l'injection d'inhibiteur comme un critère de bonne neutralisation de l'acide carbonique d'une part, d'autre part, l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est toujours élevée par la méthode Iron Count quand l'inhibiteur est riche en matière neutralisante,

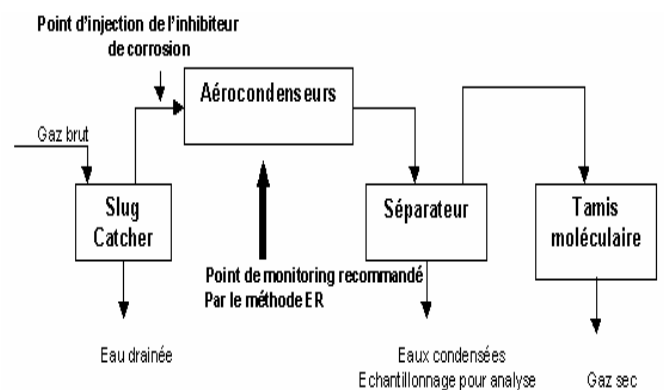


Figure 3a : Point de monitoring actuel (méthode de dosage du fer) et point recommandé (méthode ER) - section traitement de gaz

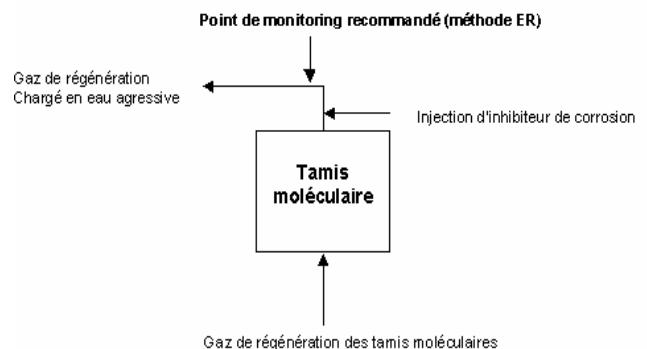


Figure 3b : Point de monitoring recommandé (méthode ER) - ligne de gaz de régénération chargée d'eau agressive

donc une précipitation maximale du fer dissous.

Le phénomène de précipitation du fer avec injection d'inhibiteur de corrosion est inévitable quand on exige des valeurs de pH de l'ordre de 5.5 à 6.5.

En conséquence l'efficacité évaluée est surestimée. La protection du faisceau tubulaire des aérocondenseurs est considérée acceptable à excellente en se basant sur cette efficacité mais l'historique des événements de percement et de rebouchage indiquent bien le contraire.

Dans un tel cas de figure, il est plus judicieux d'évaluer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion contenant une fonction neutralisante dans les unités de traitement de gaz par la méthode de perte de poids. La méthode est délicate dans ces unités sauf dotation des zones où la condensation d'eau est très probable en manchettes où il sera possible par jeux de vannes d'isoler ou de mettre en service la manchette qui supporte le coupon de corrosion.

La mise en place d'une sonde ER dans un des tubes des aérocondenseurs est nécessaire afin d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion dans un environnement réel, (écoulement, phases en présence). Une autre sonde ER est aussi envisageable dans la ligne de récupération des gaz de régénération des tamis moléculaires qui est chargée d'un gaz humide, acide et corrosif.

La méthode ER est préférée dans les unités de traitement de gaz à cause de la haute résistivité du fluide en circulation et où la méthode LPR est inapplicable.

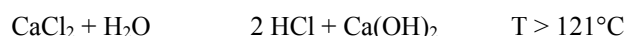
#### 4. Monitoring d'un inhibiteur de corrosion neutralisant dans une unité de topping

Le schéma synoptique illustré par la figure 4, indique le point usuel d'injection de l'inhibiteur neutralisant ainsi que le point d'échantillonnage pour l'évaluation de son efficacité.

Comme la teneur du fer est le critère principal sur lequel repose le principe de monitoring d'un inhibiteur de corrosion dans une multitude de raffineries, alors il va falloir s'entourer de toutes les précautions de son application sur site et surtout savoir qu'elle génère des résultats où l'efficacité est surestimée

à partir d'un pH de 6.0.

En plus, la teneur des chlorures dans les eaux de condensation n'est pas un indicateur d'efficacité de l'inhibiteur de corrosion. En effet la concentration des chlorures est une fonction directe de la quantité de HCl formée, donc de la quantité de sels hydrolysables dans le brut distillé comme indiqué par les réactions chimiques données ci-dessous :



La teneur des sels hydrolysables est elle même fonction de l'effort de neutralisation du brut par NaOH en amont du processus de distillation et en aval du processus de dessalage tel indiqué par les réactions chimiques données ci-dessous :

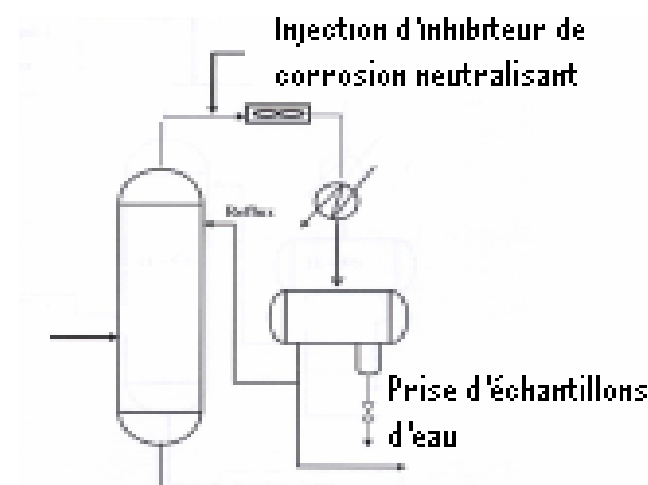


Figure 4 : Point d'injection de l'inhibiteur de corrosion neutralisant et point d'échantillonnage des eaux pour analyse. NaCl formé est un sel difficilement hydrolysable en HCl. Il apparaît donc que cette méthodologie de monitoring de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion neutralisant via les paramètres pH, concentration du fer dissous et la teneur des chlorures dans les eaux de condensation n'est pas fiable.

et est incapable de rendre compte sur les problèmes de corrosion très sévères (corrosion localisée) et de bouchage des lignes d'aspiration des pompes par le sulfure de fer (FeS). En effet, au delà d'un pH de 6.0, le pourcentage de dissociation de H<sub>2</sub>S en HS<sup>-</sup> ou en ions sulfures S<sup>2-</sup> devient très important d'où le risque de dépôt de FeS. La couche de FeS est protectrice [5] mais sous l'effet de l'écoulement turbulent, des décollements localisés sont très fréquents, les surfaces nues sont un véritable siège de la corrosion localisée (figure 5).

La solution consiste à procéder au monitoring de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en aval des aérocondenseurs de tête par la méthode ER et non pas la méthode LPR car nous sommes toujours dans un circuit où le fluide circulant possède une haute résistivité.

Un coupon de corrosion pourra éventuellement être placé dans la ligne de drainage des eaux de condensation.

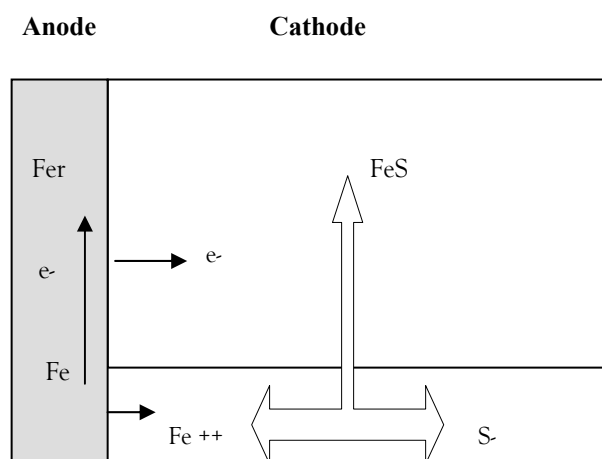


Figure 5 : La mise à nu d'une surface de fer sous un dépôt de FeS induit une corrosion localisée sur la zone nue (anode)

Quand on sait que le FeS est dissous par HCl généré par l'hydrolyse de sels hydrolysables selon la réaction :



Ce phénomène explique pourquoi les premiers plateaux de tête de la colonne de distillation atmosphérique et les tubes des condenseurs sont des zones vulnérables, car c'est dans ces zones que la présence de HCl est très probable.

Il est important de maintenir le pH des eaux inférieur à 6.0 pour éviter la dissociation de H<sub>2</sub>S donc de formation d'ions sulfures S<sup>2-</sup>, donc la corrosion sulfureuse [5].

### 5. Les inhibiteurs de corrosion neutralisant contenant de l'ammoniaque

Il est bien connu que l'ammoniaque réagit avec l'acide chlorhydrique pour former le chlorure d'ammonium. Ce sel

sous forme de dépôt ou en solution, cause une sévère corrosion localisée au point de rosée, en tête de colonne de distillation [4]. Il est donc nécessaire de procéder au contrôle de la présence d'ammoniaque dans un inhibiteur de corrosion neutralisant.

Le chauffage d'une solution de l'inhibiteur sous un papier tournesol imbibé de phénol phtaléine ou le dosage de l'ammoniaque par voie colorimétrique en utilisant le réactif de Nessler demeurent des méthodes simples, fiables et rapides.

Les vraies bases neutralisantes sont en fait soit des amines organiques de faible poids moléculaire ou de bases organiques volatiles tel que la morpholine et la cyclohexamine

Les bases organiques à base d'amine ont l'intérêt de neutraliser l'acidité des eaux, ce qui est favorable pour la génératrice inférieure d'un pipeline alors que les bases volatiles ont pour rôle de protéger la génératrice supérieure d'un pipeline via la neutralisation des gouttes d'eau acides condensées.

### 6. CONCLUSION

Lors du monitoring de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion neutralisants dans les unités de topping, il est recommandé :

- d'éviter les inhibiteurs contenant de l'ammoniaque car source de production de chlorures d'ammonium, reconnu comme un sel engendrant une corrosion localisée sévère et insoluble dans la phase hydrocarbonée donc une source de colmatage,
- d'évaluer leur efficacité par la méthode de la résistance électrique (ER method),

- d'abandonner le contrôle de l'efficacité de l'inhibiteur neutralisant et filmant via la mesure du pH, la concentration du fer dissous et la concentration des chlorures dans les eaux de drainage car cette méthode est non fiable au delà d'un pH de 6,
- de ne pas corréler le taux de chlorures dans les eaux de drainage avec l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion car aucune corrélation n'existe entre ces deux paramètres,
- de corréler le taux de chlorures avec l'effort de dessalage et de neutralisation des sels hydrolysables par NaOH en amont de la distillation atmosphérique,
- éviter des pH d'exploitation au delà de 6 afin de minimiser les risques de la corrosion sulfureuse

Lors du monitoring de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion contenant une fonction neutralisante dans l'industrie du gaz (puits - collectes et unités de traitement de gaz), il est recommandé :

- d'abandonner la méthode Iron Count si le pH du fluide traité dépasse une valeur de 6 à cause de la précipitation du fer,
- d'éviter les inhibiteurs trop neutralisant car engendrant beaucoup de dépôts ferriques, source de problème pour différents équipements industriels (pompes, rebouilleurs,...),
- d'adopter la méthode ER et la méthode de perte de poids pour mieux évaluer la vraie fonction protectrice du produit qui est souvent la fonction filmante de l'inhibiteur de corrosion,
- se rappeler toujours que l'ammoniaque n'est pas un inhibiteur de corrosion mais à la limite de la définition d'un inhibiteur neutralisant,
- neutraliser l'acidité d'un fluide sans assurer la formation d'un film protecteur sur la surface d'un métal, n'assure pas une inhibition de la corrosion car cette neutralisation d'acidité a généré une autre source de

neutralisation d'acidité a généré une autre source de corrosion, les sels, promoteurs de la corrosion saline,

Vaut mieux assurer l'adsorption d'un film protecteur d'inhibiteur de corrosion sur la surface du métal même si le fluide au contact de l'acier et de caractère acide.

## REFERENCES

- [1] Arce E.M. , Ramirez R. et Cortes F. Experimental demonstration of corrosion phenomena. Part II. Corrosion Phenomena of Steel in Aqueous Media, J. Chem. Ed., 68, p 351-354 (1991).
- [2] C.Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion dans l'industrie pétrolière", 2ème école maghrébine de corrosion, Alger, (1993).
- [3] Foroulis (Z.A), "Corrosion and Corrosion inhibition in the Petroleum Industry", Werk.u. Korrosion, 3, 121 (1982).
- [4] O.Forsen, J. Aromaa et M. Tavi, "Corrosion resistance of different materials in dilute ammonium chloride-Bearing Environments", Corrosion Science, vol.35, nos 1-4, pp 297-301 (1993).
- [5] American Petroleum Institute, Division of Refining N.W, guide for inspection of refinery equipment", chap.2,"condition causing deterioration or failures", 2<sup>nd</sup> Edition (1973).