

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique.

Intitulé du mémoire

Synthèse des inhibiteurs de corrosion à partir de coupes pétrolières. Etude de l'effet des additifs sur leur efficacité.

Présenté par :

- Boukabous Yasmine.
- Djebbar Hayet.

Encadré par :

Dr. Aoudj Salaheddine.

Année universitaire 2021/2022

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير المواد المضافة على الكفاءة التثبيطية للمواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيونية المصنوعة من القطع البترولية الجزائرية. تم تصنيع اثنين من المواد الخافضة للتوتر السطحي الأنيوني وهما (TA Re) و (TA GO) من زيت الغاز وإعادة التكوين ، على التوالي ، عن طريق السلفنة المباشرة. يتم بعد ذلك تمييز المنتجات المُصنَّعة بالأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء وعن طريق تحديد تركيز الميسلر الحرج (CMC) والاستخراج عن طريق انخفاض الضغط. أجريت دراسة تثبيط تآكل الفولاذ X70 في وسط MI حمض الهيدروكلوريك بواسطة المواد الخافضة للتوتر السطحي المركبة باستخدام تقنية قياس الجاذبية. تم تنفيذ هذا الأخير من أجل تقييم فعالية كل خافض للتوتر السطحي وتأثير المواد المضافة (KI ، KBr) تم دراسة تأثير تركيز المانع والمضاف على معدل التآكل. سلطت النتائج الضوء على التأثير التآزري للإضافتين المستخدمتين مع المواد الخافضة للتوتر السطحي على الفعالية التثبيطية. وبالفعل، فإن كفاءة تثبيط TA GO في غياب KI تبلغ 73٪ وفي وجود KI تبلغ 83٪، بينما تبلغ كفاءة TA GO في غياب KI 73٪ وفي وجود KBr تبلغ 78٪.

Abstract

The aim of this work is the study of the effect of additives on the inhibitory efficiency of anionic surfactants manufactured from Algerian oil cuts. Two anionic surfactants namely TA GO and TA Re were synthesized from gas oil and reformat, respectively, by direct sulfonation. The synthesized products were then characterized by UV and IR and by determination of critical micellar concentration (CMC) and by loss-in-charge extraction. The study of corrosion inhibition of X70 steel in 1M HCl medium by the synthesized surfactants was performed using the gravimetric technique. The latter was implemented in order to evaluate the effectiveness of each surfactant and the effect of additives (KI, KBr). The effect of the inhibitor concentration and the additive concentration on the corrosion rate were examined. The results showed a synergistic effect of the two additives used with the surfactants on the inhibiting efficiency. Indeed, the inhibition efficiency of TA GO in the absence of KI is 73% and in the presence of KI is 83%, that of TA GO in the absence of KBr is 73% and in the presence of KI it is 78%.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet des additifs sur l'efficacité inhibitrice des tensioactifs anioniques fabriqués à partir des coupes pétrolières Algérienne. Deux tensioactifs anioniques à savoir TA GO et TA Re ont été synthétisés à partir de gasoil et de reformat, respectivement, par sulfonation directe. Les produits synthétisés sont ensuite caractérisés par UV et IR et par la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) et par extraction par perte de charge. L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 dans le milieu HCl 1M par les tensioactifs synthétisés a été effectuée en utilisant la technique de gravimétrie. Cette dernière a été mise en œuvre afin d'évaluer l'efficacité de chaque tensioactif et l'effet des additifs (KI, KBr). L'effet de la concentration de l'inhibiteur et celle de l'additif sur la vitesse de corrosion ont été examinés. Les résultats ont mis en évidence un effet de synergie des deux additifs utilisés avec les tensioactifs sur l'efficacité inhibitrice. En effet, l'efficacité d'inhibition de TA GO en absence de KI est de 73% et en présence de KI est de 83%, celle de TA GO en absence de KBr est de 73% et en présence de KI elle est de 78%.

Remerciements

Nous remercions Dieu le plus puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr. Aoudj Salah Eddine, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa disponibilité durant notre pratique et la préparation de ce mémoire.

Mr. Boutoumi et Mr. Khelifa pour leurs aides, et leurs conseils et les renseignements qu'ils n'ont pas hésité à nous apporter pour nous permettre de maintenir la bonne démarche du stage.

Mme. Pahlaouene et toute l'équipe de CRTSE pour leurs aides.

L'ensembles des enseignants pour leurs encouragements et leurs précieux conseils.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quelques soit les thermes embrassés, je n'arriverais jamais à leurs exprimer mon amour sincère.

A mon cher papa, mon précieux offre de Dieux, pour ses encouragements, son soutien, sur tout pour son amour et ses sacrifices afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

A ma chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse.

A mon petit frère Mouadh.

A mes grands-pères et mes grands-mères.

A mes cousines : Rania et Bouchra, et toute la famille.

Sans oublier mon binôme Hayet pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

Yasmine

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père ALI

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère FATIHA.

A mon cher frère SIDAHMED et sa femme FAIZA et mes chères sœurs KHADIDJA, FATIMA EL ZOHRAA et ma adorable petite sœur AYA qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille, et bien sur mon mari NABIL qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mes grands-mères SAFIA et ZINEB, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie.

A tous mes proches et amies, que j'ai connu jusqu'à maintenant NAZIHA, LEILA, ASMA, MERIEM, NASSIMA et DALIA

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme YASMINE pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

Fayot

SOMMAIRE

Liste des figures	
Listes des tableaux	
Liste d'abréviations	1
Introduction	4
1. Corrosion dans l'industrie pétrolière	4
1.1 Caractéristique des pipelines	5
1.2 Intérêt du transport par pipeline	6
1.3 Corrosion des pipelines	7
1.3.1 Corrosion externe	7
1.3.2 Corrosion interne	7
1.4 Type de corrosion	7
1.4.1 Corrosion chimique	7
1.4.2 Corrosion biochimique	8
1.4.3 Corrosion électrochimique	8
1.5 Principaux facteurs de la corrosion pétrolière	11
1.6 Paramètres physicochimique influençant la corrosion pétrolière	11
1.6.1 Effet du Ph	11
1.6.2 Effet de la température	11
1.7 Lutte contre la corrosion pétrolière	11
1.7.1 Choix des matériaux	12
1.7.2 Conception	12
1.7.3 Protection cathodique	12
1.7.4 Revêtements	12
1.7.5 Inhibiteurs	14
2. Inhibiteur de corrosion	14
2.1 Inhibiteur de corrosion	14
2.1.1 Définition	14
2.1.2 Propriétés essentielle d'un inhibiteur de corrosion	15
2.1.3 Compatibilité entre les différents additifs	15
2.1.4 Classification des inhibiteurs	15

2.1.5 Comportement des inhibiteurs dans des milieux acides	15
2.1.6 Types d'adsorption	17
2.1.7 Utilisation des inhibiteurs	18
2.1.8 Mode d'action électrochimie	19
2.1.9 Méthode d'étude de l'effet des inhibiteurs de corrosion	19
2.2 Les tensioactifs	20
2.2.1 définition	20
2.2.2 Classification des tensioactifs	22
2.2.3 Les propriétés des tensioactifs	23
2.2.4 Utilisation des tensioactifs	24
2.3 Effet de synergie des ions halogénures et les inhibiteurs sur la protection contre la corrosion des aciers au carbone	24
2.3.1 Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des tensioactifs	24
2.3.2 Mécanisme d'action de l'effet synergique des ions halogénures et des inhibiteurs de corrosion	27
3. Matériaux et méthodes	27
3.1 synthèses des tensioactifs anioniques	27
3.1.1 matières premières et réactifs	28
Caractérisation de la matière première	29
3.1.2 Synthèse des sulfonates de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières	33
3.2 Caractérisation des tensioactifs	33
3.2.1 Les caractérisations Spectroscopie	33
Spectroscopie UV	34
Spectroscopie FTIR	34
3.2.2 Caractérisation physicochimique	34
Détermination de la concentration micellaire critique CMC	34
Extraction par perte de charge	34
3.3 Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70	34
3.3.1 Etude gravimétrique	37
4. Résultats et discussions	38
4.1. Caractérisation des coupes pétrolières	38
4.1.1 Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures	38

4.2 Caractérisation des tensioactifs synthétisés	39
4.2.1 Calcul du rendement	40
4.2.2 Analyse par spectroscopie UV Visible	41
4.2.3 Analyse par spectroscopie FTIR	43
4.2.4 Détermination de la concentration micellaire critique CMC	45
4.2.5 extraction par perte de charge	46
4.3 étude gravimétrique	46
4.3.1 Etude de l'inhibition de corrosion par TA GO	48
4.3.2 Etude de l'inhibition de corrosion par TA Re	49
4.3.3 Etude de l'effet des additifs sur l'inhibition de corrosion par (TA GO + additifs)	51
Conclusion	
Appendices	
Références	

LISTES DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma de mécanisme de corrosion du fer.	6
Figure 1.2 : Causes d'incidents importants dans les pipelines.	6
Figure 1.3 : Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer dans des Solutions aérées	9
Figure 1.4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.	11
Figure 2.1 : physisorption.	16
Figure 2.2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.	17
Figure 2.3: Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.	18
Figure 2.4 : Représentation schématique d'un tensioactif.	19
Figure 2.5 : Adsorption d'une molécule de sur-factif sur une surface solide	21
Figure 2.6 : Origine de la tensio superficielle.	21
Figure 2.7 : Représentation schématique de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu 1M HCl.	25
Figure 3.1 : le dispositif expérimental de sulfonation.	30
Figure 3.2 : schéma représentant la décantation.	31
Figure 3.3 : représente la formation des cristaux.	32
Figure 3.4 : Procédé général de préparation des sulfonâtes de pétrole.	33
Figure 3.5 : Dispositif expérimental de polissage.	35
Figure 3.6 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.	36
Figure 4.1 : Aspect des produits de synthèse après extraction et purification.	38
Figure 4.2 : Spectre UV de TA GO.	40
Figure 4.3 : Spectre UV de TA Re.	41
Figure 4.4 : Spectre IR de TA GO.	41
Figure 4.5 : Spectre IR de TA Re.	41
Figure 4.6 : graphe représente la variation de la conductivité en fonction des concentrations TA GO à T=30°C.	43
Figure 4.7 : graphe représente la variation de la conductivité en fonction des concentrations de NaCl en TA GO.	44

Figure. 4. 8 : graphe représente la variation de la conductivité en fonction des concentrations NACL en tensioactif de reformat.	44
Figure 4.9 : la dispersion de la couleur bleue dans la solution (eau+ TA synthétisé) après agitation.	45
Figure 4.10 : Graphe représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.	47
Figure 4.11 : Graphe représente la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur.	47
Figure 4.12 : Graphe représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.	48
Figure 4.13 : Graphe représente la variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.	48
Figure 4.14 : Graphe représente la variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des additifs avec $C_{inh}=300\text{mg/l}$.	49

LISTES DES TABLEUX

Tableau 1.1 : Coût de transport de différents moyens de transport.	5
Tableau 2.1 : Pouvoirs prédominants et domaines d'applications par types de surfactants.	22
Tableau 3.1 : les principaux produits chimiques utilisés lors la synthèse.	27
Tableau 4.1 : Paramètres physico-chimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières.	38
Tableau 4.2 : Rendement en produit de sulfonations des fractions pétrolières.	39
Tableau 4.3 : Longueurs d'onde d'adsorption maximale des tensioactifs synthétisé.	40
Tableau 4.4 : Types de liaisons et nombres d'ondes correspondantes aux groupements dans les sulfonâtes de pétroles.	42
Tableau. 4.5 : Les résultats de la CMC.	43
Tableau 4.6 : les résultats de la CMC.	44
Tableau 4.7: vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de TA GO.	46
Tableau 4.8 : L'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations des additifs.	49

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

CMC	Concentration micellaire critique.
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier.
UV	Ultraviolet.
n_D^{20}	Indice de réfraction à 20°C.
d_{20}^4	La densité à 20°C.
Pa	Point d'aniline.
Xar	La teneur en composé aromatiques.
Xnp	La teneur en composé naphthéniques.
Xpf	La teneur en composé paraffiniques.
TA Re	Tensioactif à partir de la coupe reformat.
TA GO	Tensioactif à partir de la coupe Gasoil lourd.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les objectifs de l'industrie pétrolière consistent à extraire, transporter, raffiner des pétroles en très grandes quantités dans des conditions économiques les plus performantes et pour des conditions de sécurité et de fiabilité des équipements optimales, En 2008, environ 88,7 millions de barils de pétrole ont été raffinés par jour dans le monde [1]. Dans l'industrie pétrolière, les pipelines sont des outils essentiels pour le transport d'importants débits d'hydrocarbures sur de grandes distances. Ils sont le mode de transport le plus sûr et le plus économique [2]. La corrosion interne de ces derniers peut être le fait soit du caractère corrosif du produit transporté, brut sulfureux par exemple, soit, le plus souvent, de la présence de traces d'eau salée qui accompagnent toujours le fluide transporté [3]. Le coût de la corrosion dans cette industrie correspond à environ 3,7 % du coût global de la corrosion. Pour l'industrie pétrolière mondiale, un coût de 35 milliards de dollars par an a été estimé du fait des impacts directs et indirects ainsi que du fait des mesures de contrôle et de prévention. [1]

En termes de protection, les inhibiteurs constituent un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion [4]. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu afin de réduire au maximum la vitesse de corrosion des matériaux. Les composés organiques contenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène sont largement utilisés dans l'inhibition de la corrosion acide de l'acier [5]. Parmi les plus utilisés, dans l'industrie du pétrole et du gaz, les inhibiteurs de type tensioactif.

Plusieurs types de tensioactifs sont utilisés comme inhibiteurs contre la corrosion. On peut distinguer les tensioactifs cationiques ou anioniques. Ces derniers ont fait l'objet de beaucoup de recherches concernant leurs synthèse, application et efficacité inhibitrice. [3]

En Algérie, plusieurs études antérieures ont montré que le tensioactif anionique synthétisé par sulfonation à partir des produits pétroliers est un moyen économique de production d'inhibiteur de corrosion efficace, en raison de la disponibilité de la matière première à des prix abordables. [3]

Par ailleurs, des études récentes ont conclu que l'ajout d'additifs en petite quantité peut améliorer sensiblement l'efficacité inhibitrice.

INTRODUCTION

Cette étude a comme objectif l'évaluation de l'efficacité inhibitrice vis-à-vis de la corrosion des aciers en absence et en présence des additifs. Les additifs utilisés sont les iodures de potassium et les bromures de potassium. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation des tensioactifs anioniques obtenus par sulfonation directe des produits pétroliers, à savoir le gasoil (GA), le reformat (Re), ont été faites. Ensuite, l'efficacité inhibitrice contre la corrosion des sulfonâtes synthétisés à savoir (TA GO) et (TA Re) a été évaluée en milieu HCl 1M en présence d'acier X70 par la technique gravimétrique, ce type d'acier est très utilisé dans les pipes line.

Ce mémoire est présenté en deux parties.

La première partie est théorique. Elle comporte deux chapitres : Le premier présente de la corrosion dans l'industrie pétrolière permettant de justifier le choix du matériau et du milieu corrosif utilisés dans ce travail. Le deuxième chapitre est consacré aux tensioactifs et différents inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement ceux utilisés dans les milieux acides. Il se termine par une partie consacrée aux différentes méthodes d'étude des inhibiteurs.

La deuxième partie est expérimentale. Elle est composée de deux chapitres : Le troisième chapitre concerne le matériel et méthodes de la caractérisation de la matière première utilisée, la synthèse des tensioactifs, la méthode d'évaluation de l'efficacité inhibitrice. Le quatrième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

Enfin, cette étude est achevée par une conclusion générale.

CHAPITRE 1
CORROSION DANS
L'INDUSTRIE
PETROLIERE

CHAPITRE I

CORROSION DANS L'INDUSTRIE PETROLIERE

Les aciers au carbone tiennent une place privilégiée dans l'industrie du fait de leurs très bonnes propriétés mécaniques et leurs faibles couts. Cependant, ils présentent l'inconvénient majeur d'avoir avec le milieu environnant, une réactivité assez grande qui conduit plus ou moins à leur destruction. [2]

Dans les activités de production et de transport des hydrocarbures, on rencontre pratiquement différentes formes de corrosion. Cette dernière est liée soit à la présence de certaines substances qui accompagnent les hydrocarbures, soit aux conditions de fonctionnement ou aux choix des matériaux. [6,7]

La corrosion concerne tous les équipements, aussi bien ceux en contact avec le fluide (équipement de fond, tubing, casing, équipement de têtes de puits, bac, etc.) que ceux en contact avec l'air ou avec le sol.

La corrosion des métaux est définie selon la norme ISO 7539-3 : 1989, comme une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. [8]

L'industrie de pétrole est parmi les plus grandes victimes des phénomènes de corrosion, plus particulièrement le réseau de pipelines. Ce phénomène dévastateur cause de graves problèmes environnementaux et économiques. [9-10]

Dans la chaîne de l'industrie pétrolière, les pipes représentent la partie la plus exposée à la corrosion.

1-1 Caractéristique des pipelines :

Par définition, les pipelines sont des canalisations destinées à transporter des hydrocarbures sous pression et sur de grandes distances.

Le premier pipeline a été construit en 1869 par Benson pour éviter le monopole du transport de pétrole par chemin de fer. Ces derniers permettent l'échange de produits entre

raffineries, dépôts pétroliers et installations portuaires. Sa longueur peut varier de quelques kilomètres à des centaines, voire des milliers de kilomètres. [11]

Un oléoduc se caractérise tout d'abord par sa ligne qui est constituée de tubes d'acier pouvant résister à une pression de 100 bars environ, son diamètre courant est compris entre 15 cm à 1 mètre, son épaisseur varie de 4 à 13 mm. La profondeur d'enfouissement dans le sol varie selon son ancienneté et ses lieux de passages. La réalisation d'un pipeline est soumise à une réglementation de construction et d'exploitation précise. [2]

L'acier au carbone est un alliage, composé essentiellement de fer contenant jusqu'à 2% en masse de carbone. Un certain nombre d'éléments sont toujours présents tels que le silicium et le manganèse dont les teneurs peuvent atteindre 0,5% pour le silicium et 1,8% pour le manganèse dans les aciers de construction. On trouve également le soufre, le phosphore et des gaz tels que l'oxygène, l'azote et l'hydrogène. [12]

1-2 Intérêt du transport par pipeline :

Il offre l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface et de ne pas imposer de retour à vide, contrairement à tous les autres modes de transport, ce qui est un gage d'efficacité énergétique. Il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an. Le mode de transport massif le moins coûteux sur longue distance et pour des volumes élevés. [13]

Tableau 1.1 : Coût de transport de différents moyens de transport. [3]

Moyen de transport	Coût de transport/100 km
Oléoduc	1,8 à 2,1 €/t
Camion 20 t	4,5 €/t
Camion 38 t	4,1 €/t
Train 2000 t	2,7 €/t
Train 1000 t	3,3 €/t
Wagon isolé	4,1 €/t
Navire 10.000 t pour 300 km	2,4 €/t
Barge (100 km)	2,7 à 4,1 €/t

1-3 Corrosion des pipelines :

La corrosion est un phénomène naturel. Les métaux élaborés industriellement à partir d'un minerai à la suite d'opérations souvent complexes ont tendance lorsqu'ils sont livrés à eux-mêmes, à se transformer en composés chimiques nouveaux de plus en plus stables. [14]

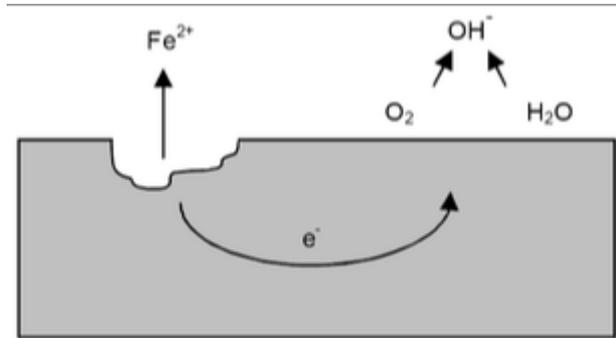


Figure 1.1 : Schéma de mécanisme de corrosion du fer.

Dans l'industrie pétrolière, les pipelines allient des débits importants et confirment année après année qu'ils sont le mode le plus sûr et le plus économique de transport des hydrocarbures. [15] Cependant, leur enfouissement conduit à une série de pertes systématiques et les autres sont accidentelles.

Les pertes par corrosion, représentent une composante importante du pourcentage des pertes technologiques au cours du processus de transport par pipelines, ainsi qu'une considérable source de pollution. [16]

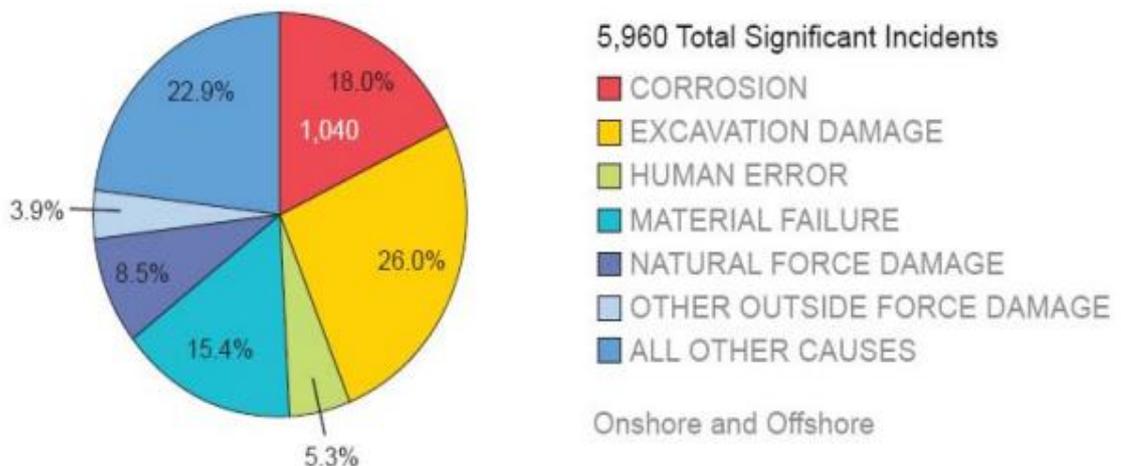


Figure 1.2 : Causes d'incidents importants dans les pipelines.

En Algérie, une étude effectuée par Mr. Boukhallat a donné les résultats représentés sur la figure 1.2 et qui montrent que le nombre de fuites qui étaient enregistrées en l'année 2005 et avoisinaient 1800 [17].

Par ailleurs, selon les chercheurs, la majorité des fuites enregistrées sur les pipelines sont essentiellement la conséquence de corrosion interne, accentuée par la corrosion externe. [18].

1-3-1 Corrosion externe :

La corrosion externe désigne un type de mécanisme de dégradation électrochimique qui se produit à la surface des métaux. Elle est principalement due à des facteurs environnementaux tels que le sol, l'eau et l'air. [19]

1-3-2 Corrosion interne :

La corrosion interne des pipelines est caractérisée par un double effet, l'endommagement des canalisations et ces conséquences, ainsi que la contamination des fluides transportés par les produits de corrosion. Elle peut être le fait soit du caractère corrosif du produit transporté, brut sulfureux par exemple, ou plus couramment des traces d'eau qui accompagnent toujours le fluide transporté et qui se déposent sur la paroi de la canalisation. [20]

1-4 Types de corrosion :

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [21] :

1-4-1 Corrosion chimique :

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide, le métal, et une phase gazeuse ou liquide. Dans le cas où le réactif est gazeux, il apparaît un phénomène dit la corrosion sèche. Si le réactif est un liquide, il se produit une attaque du métal avec formation d'un produit de corrosion à sa surface même. [21]

1-4-2 Corrosion biochimique :

C'est l'attaque bactérienne des métaux, en particulier dans les canalisations enterrées. Elle est due essentiellement aux sécrétions des micro-organismes présents dans le milieu, en contact avec le métal. [21]

1-4-3 Corrosion électrochimique :

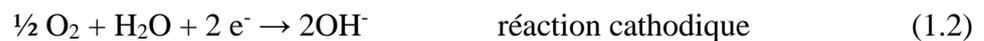
Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité, soit dans le métal, soit dans le milieu environnant. L'existence de ces hétérogénéités détermine la formation d'une pile, un courant électrique circule alors entre anode et cathode et les zones qui constituent les anodes sont le centre attaqué. Elle se manifeste surtout lorsqu'on en présence de deux couples redox, l'un donneur l'autre accepteur, justifiant l'apparition d'une réaction d'oxydation du métal. [21]

1-5 Principaux facteurs de la corrosion pétrolière :

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier sont causés par des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel [22]. Les principaux facteurs conférant à l'eau une agressivité sont :

1-5-1 Oxygène :

La corrosion électrochimique des aciers en présence de l'oxygène s'effectue selon les réactions suivantes [23] :



L'oxygène est introduit dans les canalisations lors des opérations d'arrêt, de vidanges des équipements ou par les pompes. L'oxygène, bien qu'en faible quantité (6 à 8 mg/L dans les conditions normales), agit comme dépolarisant des zones cathodiques. Il est facilement réduit, selon la réaction 1.2, entraînant une alcalinisation locale de l'eau et une augmentation de sa conductance, la combinaison entre l'eau et l'oxygène entraîne une corrosion plus importante [24]

La solubilité de l'oxygène tend à diminuer quand la concentration de la solution en sel et/ou la température augmentent [25]. Dans l'eau saturée en oxygène dissous, la vitesse de corrosion initiale peut atteindre une valeur d'environ 100 mg/dm². Jour. Cette vitesse diminue après une période de quelques jours lorsqu'un film d'oxyde de fer est formé pour agir comme barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène [26].

1-5-2 Sels :

La salinité de l'eau contenue dans les gisements de pétrole est très élevée (plus de 3 à 4 fois celle de l'eau de mer). La concentration de chlorure de sodium constitue, à lui seul, 80 à 85% de la salinité globale et peut parfois atteindre et même dépasser les conditions de saturation. [27]

Les sels sont présents dans l'eau sous forme d'anions et de cations en équilibre chimique. Ces ions sont responsables de la bonne conductivité électrique de l'eau. La figure 1.3, montre l'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de fer dans l'eau saturée en oxygène à température ambiante. La vitesse de corrosion augmente rapidement avec la concentration pour atteindre un maximum à 3%, [25] puis elle décroît.

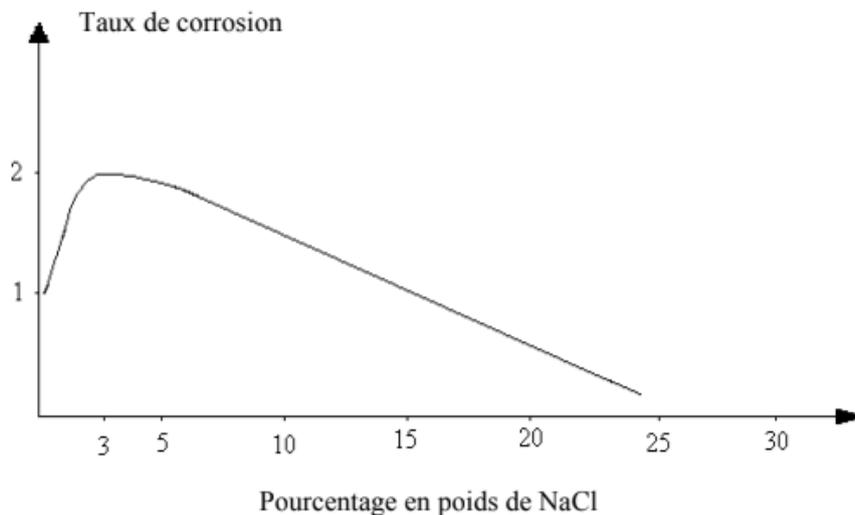


Figure 1.3 . Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de fer dans des solutions aérées [28].

1-5-3 Micro-organismes :

La corrosion bactérienne ou la biocorrosion a été définie, selon Chanterau [29], par tout phénomène de corrosion initié ou accéléré directement par les micro-organismes ou par l'intermédiaire de substances provenant de leur métabolisme. Dans l'industrie pétrolière, la corrosion bactérienne la plus sévère, est due à l'activité des bactéries sulfato-réductrices, qui séjournent dans les couches de rouille, pauvres en oxygène, en contact avec le métal. Leur action est de réduire les sulfates, les sulfites et tout composé organique à base de soufre en sulfure d'hydrogène (H_2S) et en sulfure de fer [29].

1-5-4 Acides minéraux :

La présence des acides dans le milieu augmente l'agressivité des attaques de ce dernier envers le métal, on a :

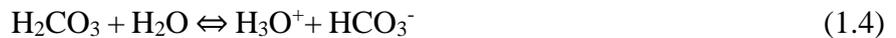
- L'acide chlorhydrique se forme par hydrolyse des chlorures à haute température. Il est présent dans les colonnes de distillation et dans les condenseurs.
- L'acide sulfurique, est utilisé en grande quantité dans de nombreuses opérations, telles que l'alkylation et la polymérisation.
- Les acides naphthéniques : Ces composés cycliques saturés n'ont pas d'action directe sur la corrosion en tête de tour mais au niveau du brut, ils favorisent l'hydrolyse du chlorure de sodium à un niveau de température où elle ne se produirait pas. [30]

1-5-5 Gaz acides :

Les acides qui causent d'énormes problèmes de corrosion dans les systèmes de production, de transport et de stockage des hydrocarbures :

- Le CO₂ qui abaisse le pH et provoque une corrosion chimique appelée : corrosion douce ou « Sweet corrosion » dans le cas d'installation de gaz. [2]

Le gaz carbonique (CO₂) dans l'eau donne lieu à des équilibres ;



Il en résulte une acidification de l'eau en contact avec le métal. [3]

- L'H₂S appelée aussi « Sour corrosion », qui provoque la corrosion de différents types suivant la nature des métaux et les conditions de production. [31]

En présence de l'eau, sulfure d'hydrogène (H₂S) contribue à acidifier le milieu, tout comme le CO₂, comme il est illustré dans les équations :



1-6 Paramètres physico chimique influençant la corrosion pétrolière :

1-6-1 Effet du pH :

Comme le montre la Figure (I.4) [32], en milieu aqueux, la résistance à la corrosion des aciers dépend du pH. Aux pH bas, il y a réduction de protons et la corrosion est d'autant plus marquée que le milieu est acide.

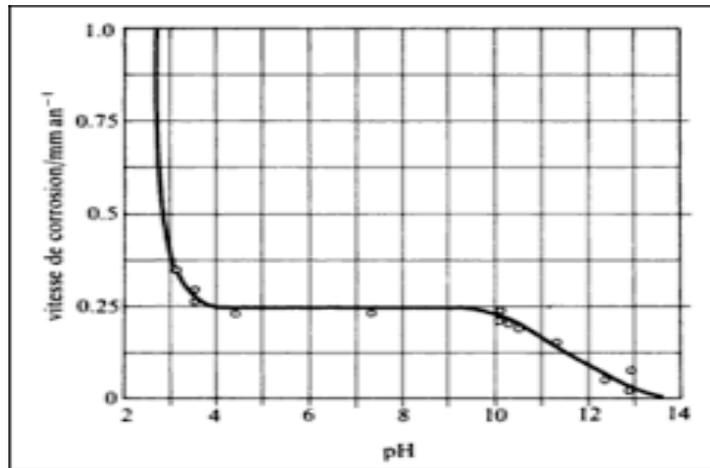


Figure 1.4 : Variation de la vitesse de corrosion de l'acier en fonction du pH.

1-6-2 Effet de la température :

Si le processus de corrosion est contrôlé par une activation pure, l'effet de la température sur la vitesse de corrosion peut être traduit par l'expression d'Arrhenius. [33]

$$I_{corr} = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (1.8)$$

1-7 Lutte contre la corrosion pétrolière :

Il existe cinq méthodes principales de contrôle de la corrosion :

1-7-1 Choix des matériaux :

La méthode la plus simple pour contrôler la corrosion est la sélection de matériaux structurels qui changent la composition, modifient la contrainte de la microstructure et éliminent la contrainte de traction. [34]

1-7-2 Conception :

Une autre méthode consiste à appliquer des principes de conception rationnelle qui peuvent éliminer de nombreux problèmes de corrosion et réduire le temps et les coûts associés à l'entretien et à la réparation de la corrosion. [35]

1-7-3 Protection cathodique :

C'est une méthode électrique pour réduire la vitesse de corrosion des structures métalliques dans des électrolytes tels que le sol ou l'eau. Pour réaliser cette protection, le système de protection cathodique par courant imposé (ICCP) et le système de protection cathodique par anodes sacrificielles (SACP) sont utilisés. [36]

1-7-4 Revêtements :

Les revêtements, c'est-à-dire l'isolation du métal de l'environnement corrosif, constituent l'une des méthodes les plus importantes de protection contre la corrosion. Les revêtements peuvent être métalliques (acier étamé et acier galvanisé) ou non métalliques (organiques ou inorganiques). [37]

1-7-5 Inhibiteurs :

La diminution de l'agressivité du milieu, par adjonction d'inhibiteurs, connaît une large application industrielle, spécialement dans l'industrie pétrolière. C'est la méthode la plus souple et la moins coûteuse. [20]

CHAPITRE 2
INHIBITEURS DE
CORROSION

CHAPITRE 2

INHIBITEURS DE CORROSION.

Les agents de surfaces synthétiques ont connu un développement considérable, du fait de la diversité de leurs usages.

Il est clair que la meilleure façon de combattre ce problème de corrosion est la prévention. Parmi les différentes méthodes permettant d'éviter ou de prévenir la destruction et la dégradation de la surface du métal, l'inhibiteur de corrosion est l'une des meilleures méthodes de protection connue contre la corrosion et les plus utiles dans l'industrie.

2-1 Inhibiteurs de corrosion :

2-1-1 Définition :

Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif. [38]

2-1-2 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :

Un inhibiteur de corrosion doit vérifier un certain nombre de propriétés fondamentales :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu.
- Être stable à la température d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité. [39]

2-1-3 Compatibilité entre les différents additifs :

Un certain nombre de problèmes pour l'utilisation d'un inhibiteur sont à considérer :

- Sa dégradation possible dans le milieu liquide ; la perte en inhibiteur peut résulter de la précipitation, de réactions chimiques avec d'autres espèces, l'adsorption sur des surfaces, la dégradation par des micro-organismes, la dégradation thermique.
- Sa solubilité et sa dispersibilité.
- Sa compatibilité avec d'autres espèces chimiques se trouvant dans la solution.
- La possibilité de formation d'émulsions ; les inhibiteurs sont souvent tensioactifs et conduisent à la formation d'émulsions, parfois impossibles à casser. [40]

2-1-4 Classification des inhibiteurs :

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés : [41].

- Par mécanisme réactionnel (adsorption, passivation).
- Par réaction partielle (anodique, cathodique).
- Par domaine d'application (milieu acide, milieu neutre).
- Par formulation des produits [organique (tensioactifs cationique, tensioactifs anionique, produits azotés ...etc.), minéraux] .

2-1-5 Comportement des inhibiteurs

Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces inhibiteurs agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels de corrosion pour en diminuer la vitesse. [42]

2-1-6 Types d'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface universel, car toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant des atomes et molécules se trouvant à proximité. [43]

Deux types d'adsorption peuvent être distingués : la physisorption (formation de liaisons faibles) et la chimisorption.

➤ Physisorption :

Encore appelée adsorption physique, conserve l'identité aux molécules adsorbées ; trois types de forces sont à distinguer :

- Les forces de dispersion (Van der Waals) toujours présentes.
- Les forces polaires.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.
- Les forces électrostatiques. [43]

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. [44]

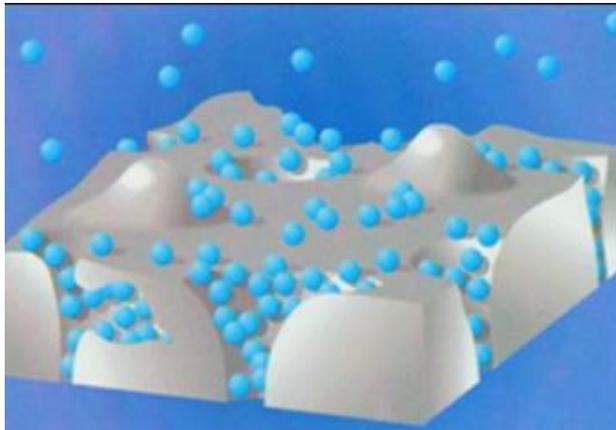


Figure 2.1 : physisorption. [43]

➤ Chimie-sorption :

Une telle liaison s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule d'inhibiteur (figure 1). Ce centre se comportera par exemple comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface (doublet électronique libre sur l'atome d'azote) [6]. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre qui peut contribuer à renforcer l'effet donneur d'électrons de ce centre actif (exemple de l'atome d'azote), donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Pour la même raison, on explique que les amines cycliques sont en règle générale de meilleurs inhibiteurs que les amines aliphatiques. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P, O. [42]

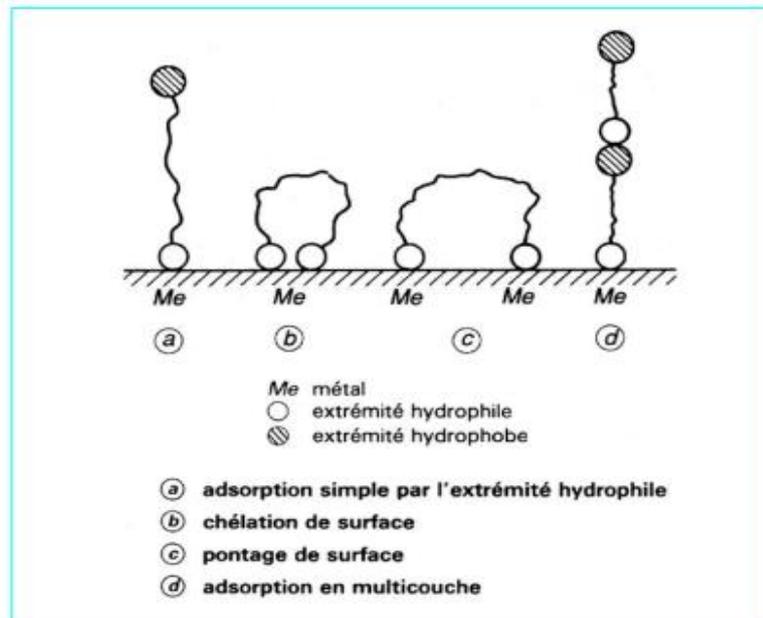


Figure 2.2 : Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. [42]

2-1-7 Utilisation des inhibiteurs :

Les inhibiteurs ont plusieurs domaines d'application :

- L'industrie pétrolière
- Le traitement des eaux
- La protection temporaire des métaux L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux [45].

2-1-8 Mode d'action électrochimie :

Dans la classification relative au mode d'action électrochimique, on peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés). [46] L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide). [43]

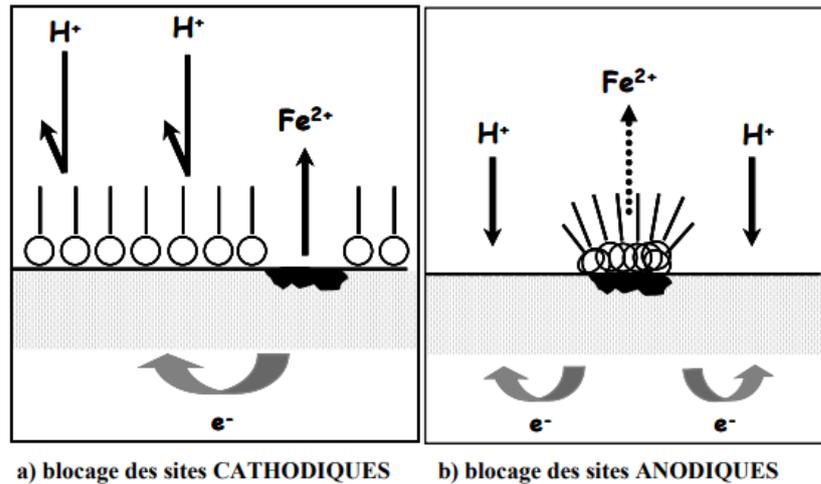


Figure 2.3 : Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide. [43]

2-1-9 Méthode d'étude de l'effet des inhibiteurs de corrosion :

Les méthodes les plus répandues pour l'étude de la corrosion en laboratoire ainsi que pour calculer un taux de corrosion (CR) sont les techniques gravimétriques et électrochimiques :

a. Méthode gravimétrie :

Elle mesure la perte de poids, est l'une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre. Un échantillon de métal testé, préalablement soigneusement dégraissé et poli, est pesé et immergé dans une solution électrolytique pendant un temps déterminé (t). Au bout de ce temps, l'échantillon est retiré, éclusé, dégraissé et pesé. La perte de poids moyenne (Δm) est calculée par l'équation suivante [2] :

$$\Delta m = m_2 - m_1. \quad (2.1)$$

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V = \frac{\Delta m}{s \cdot t} \quad (2.2)$$

L'efficacité inhibitrice d'un inhibiteur est donnée par la relation suivante :

$$E_w(\%) = \frac{V_{\text{corr}} - V_{\text{corr}}(\text{inh})}{V_{\text{corr}}} * 100 \quad (2.3)$$

b. Méthodes électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- ❖ Méthodes stationnaires : Mesure du potentiel de corrosion, Méthode de Tafel, Méthode de la résistance de polarisation.
- ❖ Méthodes transitoires : Spectrométrie d'impédance électrochimique. [3]

2-1 Les tensioactifs :

2-2-1 Définition :

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules organiques, amphiphiles [47] d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) [48].

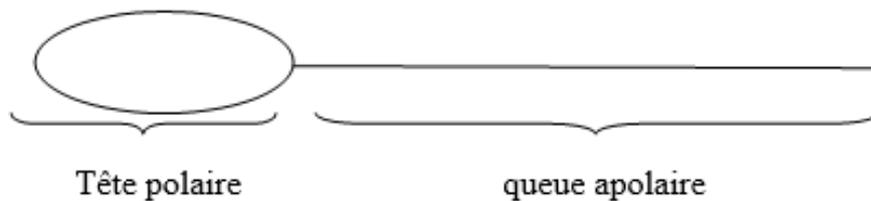


Figure2.4 : Représentation schématique d'un tensioactif [48].

- Le groupement hydrophobe ou lipophile : est constitué d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires, ramifiées ou aromatiques. Ce groupe hydrocarboné peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène [49].
- Le groupement hydrophile : ou tête polaire est constituée d'un seul ou de plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques, contenant des hétéroatomes tels que N, O, S ou P, qui se trouvent dans des groupes amines, alcool, sulfonâtes, phosphate, etc. [50].

2-2-2 Classification des tensioactifs :

La classification universelle des tensioactifs est en fonction de la nature de leur partie hydrophile. En effet, les tensioactifs sont répartis en quatre grandes classes :

- Les tensioactifs non ioniques.
- Les tensioactifs amphotères.
- Les tensioactifs cationiques.
- Les tensioactifs anioniques. [3]

2-2-3 Les propriétés des tensioactifs :

L'existence de la différence d'affinité au sein d'une même molécule est à l'origine des propriétés des tensioactifs dans l'eau. [51]

a. Adsorption aux interfaces :

Les molécules de tensioactifs comportant une partie hydrophile et une partie lipophile ont tendance à s'orienter, à se concentrer, aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-hydrocarbure ou huile), liquide-solide (eau-surface apolaire, huile-surface polaire) qu'aux interfaces liquide-gaz (eau-air). Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de Gibbs ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactif à l'interface (excès superficiel) et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque l'interface est saturée, la tension interfaciale est minimale et constante. [3] L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la diminution consécutive de la tension interfaciale sont responsables des deux phénomènes qui suivent :

- La dispersion est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide-liquide (émulsions), aux dispersions solide-liquide (suspensions) qu'aux dispersions air-liquide (mousses). [52]
- Le mouillage est favorisé par la diminution de la tension interfaciale solide-liquide. Ce concept s'applique au mouillage d'une surface hydrophile par une huile. [52]

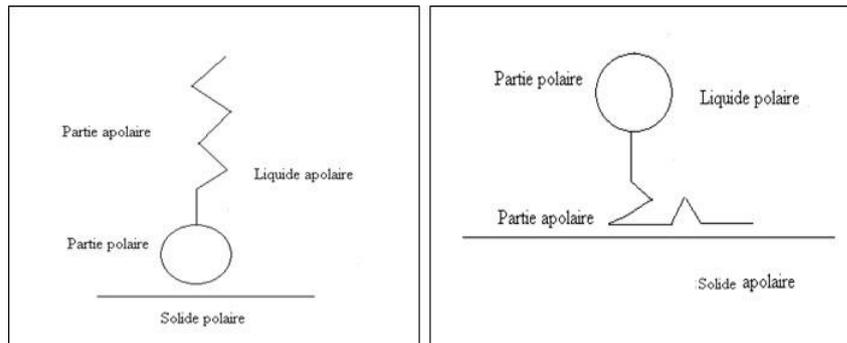


Figure 2.5 : Adsorption d'une molécule de sur-factif sur une surface solide. [3]

b. Tension superficielle :

La tension superficielle est une propriété des liquides qui permet de maintenir en équilibre leur surface libre.

Au sein d'un liquide au repos, chaque molécule est soumise à l'attraction des proches voisines. La résultante de ces forces, dirigées dans toutes les directions, est nulle en moyenne à la surface de séparation entre le liquide et le gaz qui le surmonte, les forces de cohésion ne présentent plus cette symétrie moyenne : chaque molécule subit de la part des molécules placées à l'intérieur du liquide, des forces d'attraction dont la résultante, normale à la surface est dirigée vers l'intérieur du fluide, n'est compensée par aucune autre force. [53]

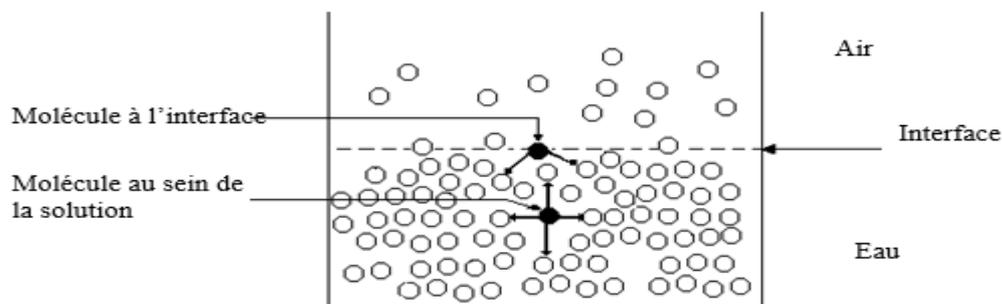


Figure 2.6: Origine de la tension superficielle. [53]

c. Concentration micellaire critique :

La concentration micellaire critique est la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemblent sous forme de micelles [54]. Ces agrégats de taille nanométrique ou sub-nanométrique ont fait l'objet de nombreuses études et sont encore à l'heure actuelle le sujet

Chapitre 2 inhibiteurs de corrosion.

de nombreux travaux. Les micelles peuvent avoir différentes formes en fonction des caractéristiques du tensioactif considéré [55]. La littérature est riche d'exemples de systèmes micellaires, à une faible concentration, les micelles sont plus ou moins sous forme sphérique (globulaire) et à des concentrations plus importantes on observe des micelles cylindriques, lamellaires ou des vésicules, etc. Les micelles sont alors plus compactes [55].

➤ Influence de la température :

Les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. A partir d'une certaine température, appelée point de Kraft, la solubilité augmente beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspond au début de la formation de micelles dans la solution. La position du point de Kraft est très sensible à la structure de la molécule du tensioactif. [3]

3-2-4 Utilisation des tensioactifs :

Tableau 2.1 : Pouvoirs prédominants et domaines d'applications par types de surfactants.

[56]

Type	Pouvoirs prédominants	Domaines d'Applications
Non ioniques Alkylpolyglucosides Ethoxylates	<ul style="list-style-type: none">- Emulsifiant- Mouillant	Produits de soin de la peau.
Amphotères Bétaïnes. Phospholipides.	<ul style="list-style-type: none">- Moussants.	<ul style="list-style-type: none">- Détergents.- hygiène corporelle.

Chapitre 2 inhibiteurs de corrosion.

<p>Cationiques</p> <p>Amines (R₃NH⁺).</p> <p>Ammoniums.</p> <p>Quaternaires (R₄N⁺).</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Adoucissant textiles. - Anti microbien 	<ul style="list-style-type: none"> - Bactéricides. - Shampoings.
<p>Anioniques</p> <p>Savons (RCOO⁻)</p> <p>Sulfonâtes (RSO₃⁻)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Moussant. - Nettoyant. - Inhibiteur. 	<ul style="list-style-type: none"> - Industrie pétrolière. - Domestique. - Agroalimentaire. - Pharmaceutiques

2-3 Effet de synergie des ions halogénures et les inhibiteurs sur la protection contre la corrosion des aciers au carbone :

L'efficacité inhibitrice des inhibiteurs de corrosion peut être améliorée d'une manière synergique par l'addition des ions halogénures dans le milieu corrosif. La synergie peut être considérée comme une méthode efficace pour diminuer la quantité d'inhibiteurs utilisés et pour diversifier l'application d'inhibiteur dans un milieu corrosif. [57]

La synergie apparaît généralement soit à la suite d'une interaction entre les composants de la formulation d'inhibiteur, soit grâce à l'interaction entre l'inhibiteur et l'un des ions présents dans la solution aqueuse. Selon Fishtik et al. [58], deux mécanismes possibles expliquent l'adsorption des paires d'ions à la surface du métal. Dans le premier mécanisme, les paires d'ions sont formées dans la solution, puis adsorbées à partir de la solution sur la surface métallique de la manière suivante :



Dans le deuxième mécanisme, les ions halogénures sont d'abord adsorbés sur la surface métallique, puis l'inhibiteur est associé à l'ion halogénure adsorbé de sorte que la formation de la paire d'ions se produise directement sur la surface métallique. [58]





Où : Y_s , X_s et $(YX)_s$ représentent respectivement un inhibiteur, un ion halogénure et une paire d'ions dans la solution, tandis que Y_{ads} , X_{ads} et $(YX)_{ads}$ représentent les mêmes espèces précédentes à l'état adsorbé. [58]

2-3-1 Effet des ions halogénures sur l'action inhibitrice des tensioactifs :

Les tensioactifs ont une large gamme d'applications en raison de leur capacité à s'associer les uns aux autres sur les interfaces [59]. Cette caractéristique a également attiré les chercheurs pour étudier les tensioactifs comme des inhibiteurs de corrosion des métaux.

Malik et al. [60] ont examiné de manière exhaustive les tensioactifs en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux. Bien que les tensioactifs ont une meilleure efficacité inhibitrice pour les métaux, ils sont très coûteux par rapport aux autres inhibiteurs organiques. Pour pallier cet inconvénient, une réduction de la quantité d'inhibiteur utilisée est une option. Cet objectif a été atteint grâce à l'addition de certaines substances ayant un effet synergique et l'addition d'ions halogénures a été abondamment documentée.

L'effet synergique des ions halogénure avec les tensioactifs peut être dû à la co-adsorption des molécules qui est compétitive ou coopérative. En adsorption compétitive, l'anion et le cation sont adsorbés sur différents sites du métal. En adsorption coopérative, l'anion est chimisorbé sur la surface du métal et le cation est alors attiré dans la couche déjà occupée par l'anion adsorbé. Il semble que l'adsorption coopérative plutôt que compétitive prédomine dans le processus de coadsorption des tensioactifs et des ions halogénures [61].

2-3-2 Mécanisme d'action de l'effet synergique des ions halogénures et des inhibiteurs de corrosion :

Il est bien établi que les ions halogénures sont capables d'améliorer considérablement l'efficacité inhibitrice des espèces organiques d'une manière synergique. Cependant, le mécanisme d'action n'est pas bien compris. Les études ont conclu que la synergie est le résultat d'interactions paire d'ions entre l'inhibiteur organique et les ions halogénures. Deux mécanismes possibles ont été proposés pour expliquer l'adsorption de telles paires d'ions sur la surface du métal [62]. Dans le premier cas, on suppose que la paire d'ions est formée en premier dans la solution avant d'être adsorbé sur la surface métallique comme représenté dans les équations d'équation (2.4) et (2.5). Dans le second cas, il a été proposé que les ions

Chapitre 2 inhibiteurs de corrosion.

halogénures soient d'abord adsorbés sur la surface métallique, ce qui entraîne un rechargement de la double couche électrique et que l'inhibiteur soit entraîné dans la double couche par interaction électrostatique avec les ions halogénures adsorbés, formant ainsi directement des paires ions sur la surface du métal selon les équations. (2.6) et (2.7). Ce dernier mécanisme proposé est largement rapporté à partir de données expérimentales.

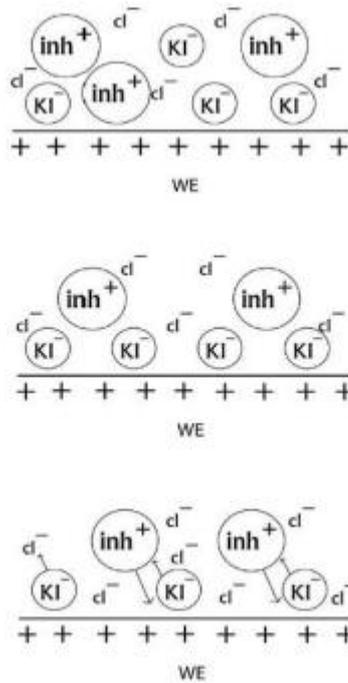


Figure 2.7 : Représentation schématique de l'effet du KI sur le mécanisme d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier en milieu 1M HCl. [57]

Chapitre 3

Matériels et méthodes.

Chapitre 3

Matériels et méthodes.

La partie expérimentale est scindée en trois parties :

- Synthèse des surfactants anioniques à partir des fractions pétrolières.
- Caractérisation des surfactants anioniques.
- Application de ces tensioactifs dans l'inhibition de la corrosion de l'acier X70.

3-1 synthèses des tensioactifs anioniques :

3-1-1 matières premières et réactifs :

Les produits utilisés comme matière première de synthèse sont d'origine pétrolière : gasoil (GO), Reformat (Re), fournis par la raffinerie d'Alger. Les coupes sont issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut.

Les produits chimiques utilisés pendant la synthèse des tensioactifs sont résumés dans le tableau (3.1).

Tableau 3.1 : les principaux produits chimiques utilisés lors la synthèse.

Produits	Utilisation
Acide sulfurique 98%.	Agent de sulfonation.
Huile de paraffine.	Chauffage lors de la réaction.
Isopropanol.	Agent d'extraction des sulfonâtes de pétrole.
Hydroxyde de sodium.	Agent de neutralisation.
Ethanol.	agent de purification.

- Caractérisation de la matière première :

a. Mesure de la densité :

La densité des hydrocarbures est une propriété utilisée par l'industrie pétrolière pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. Elle est aussi importante pour indiquer la flottabilité des hydrocarbures dans l'eau en cas de déversement. [63]

La densité est un paramètre physique sans dimension. C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T, sur le poids du même volume d'eau à une température standard de 4°C. La densité se mesure souvent à 20 °C et a pour symbole d_4^{20} . [64]. Les mesures de densité ont été effectuées au laboratoire de Naftal Chiffa.

b. Indice de réfraction :

Les rayons lumineux changent de vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction. L'indice de réfraction qui est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre [47]. Les mesures de l'indice de réfraction ont été effectuées au laboratoire de la raffinerie d'Alger.

c. Point d'aniline :

La notion de point d'aniline a été introduite industriellement pour tenir compte du fait que deux fluides [65]. Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestent par l'apparition d'un trouble net [66]. Les mesures du point d'aniline ont été effectuées au laboratoire de la raffinerie d'Alger selon la norme ASTM D 611.

d. Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures :

En général les produits pétroliers sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures, caractérisés par les trois familles : paraffiniques, naphthéniques et aromatiques. Plusieurs méthodes permettent de déterminer la composition des fractions pétrolières [67], parmi lesquelles : les méthodes utilisant les corrélations empiriques telle que la méthode n-d-Pa de Robert et Riazi-Daubert [68]. C'est une méthode simple, rapide et peu onéreuse qui repose sur les résultats de corrélations et sur le comportement des mélanges d'hydrocarbures. Elle permet d'avoir rapidement une idée sur la composition du pétrole brut ou de la fraction pétrolière. Elle est basée sur la résolution d'un système d'équation où figurent les paramètres

physico-chimiques suivants : indice de réfraction (n^{20}_D), la densité (d^{20}_4) et le point d'aniline (Pa). Le système d'équations se présente comme suit :

$$X_{ar} = 1039,4 n^{20}_D - 470,4 d^{20}_4 - 0,315 Pa - 1094,3 \quad (3.1)$$

$$X_{np} = -1573,3 n^{20}_D + 840,15 d^{20}_4 - 0,4619 Pa + 1662,2 \quad (3.2)$$

$$X_{pf} = 100 - (X_{ar} + X_{np}) \quad (3.3)$$

Où :

X_{ar} : représente la teneur en aromatiques.

X_{np} : représente la teneur en composés naphténiques.

X_{pf} : représente la teneur en paraffines.

3-1-2 Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières :

Dans la première étape de notre étude, on a préparé les sulfonâtes de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières en utilisant l'acide sulfurique.

a. Description du montage expérimental :

Le dispositif expérimental est constitué d'un ballon tricol en pyrex de 1l, une ampoule d'addition, d'un thermomètre et une ligne de dégazage. L'ensemble est plongé dans un bain marie à température contrôlable, l'ensemble de mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant toute la période de la réaction (figure 3.1).

Mode opératoire :

La synthèse des sulfonâtes se fait selon trois étapes principales sont : la réaction de sulfonation, l'extraction des tensioactifs sulfonés et la purification.

a. Réaction de sulfonation :

1- Une pesé de la quantité nécessaire de la matière première est introduite dans le ballon tricol. Une arrivé d'azote permet d'éviter les réaction d'oxydation. L'acide sulfurique, contenue dans l'ampoule d'addition, est ajouté goutte à goutte sous forte agitation jusqu'à épuisement. On place ensuite le ballon dans un bain d'huile de paraffine et on chauffe jusqu'à une température comprise entre 55 et 60°C pendant une heure. Le chauffage permet l'augmentation du rendement de la première réaction ayant lieu à froid.

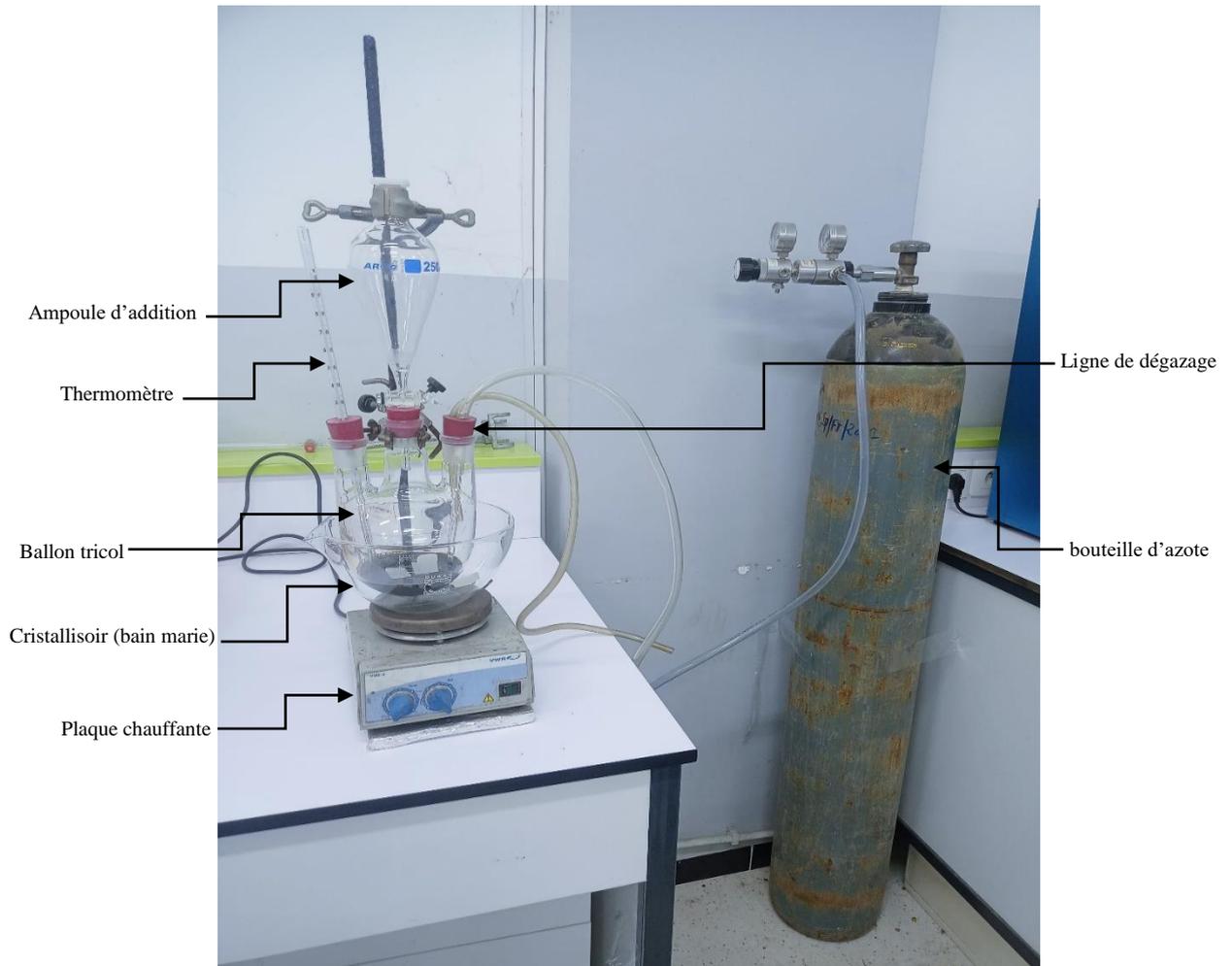


Figure 3.1 : le dispositif expérimental de sulfonation.

2- On verse le contenu du tricol dans une ampoule à décanter et on laisse reposer pendant 24 heures afin d'obtenir une bonne séparation. Deux phases sont obtenues, une huile non sulfonée est la phase supérieure et l'acide sulfoné sous forme de boue acide est la phase inférieure plus dense. (figure 3.2).

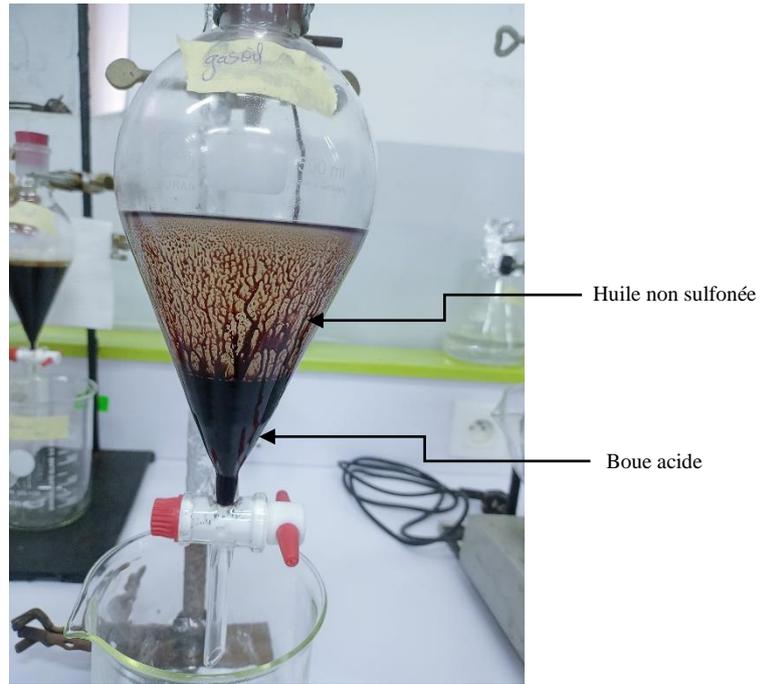


Figure 3.2 : schéma représentant la décantation.

3- L'huile non sulfonée est recyclée dans un autre ballon dans les mêmes conditions opératoires pour une seconde sulfonation. L'huile non sulfonée encore récupérée est recyclée une autre fois pour un dernier traitement.

b. Extraction des sulfonâtes :

1- On ajoute à la boue acide récupérée 10% en volume d'alcool isopropylique dilué dans l'eau et on neutralise le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à pH = 6 à 8.

2- L'extraction des sulfonâtes de pétrole a lieu aisément en ajoutant au mélange 10% en volume d'alcool isopropylique dilué dans une ampoule à décanter et laisser décanter pendant 24h et on récupère la phase inférieure contenant les sulfonates dans la solution alcoolique. On met la phase récupéré dans un réfrigérateur jusqu'à la formation des cristaux.



Figure 3.3 : représente la formation des cristaux.

3- On élimine la phase liquide par filtration sous vide pour récupérer les sulfonâtes.

c. Purification :

Le produit final contient de sel minéral et de sel organique pour le purifier on le dissout dans l'éthanol chaud, suivie d'une filtration et d'une évaporation sous vide. Cette purification est répétée plusieurs fois.

Acide
sulfurique

Acide
sulfurique

Acide
sulfurique

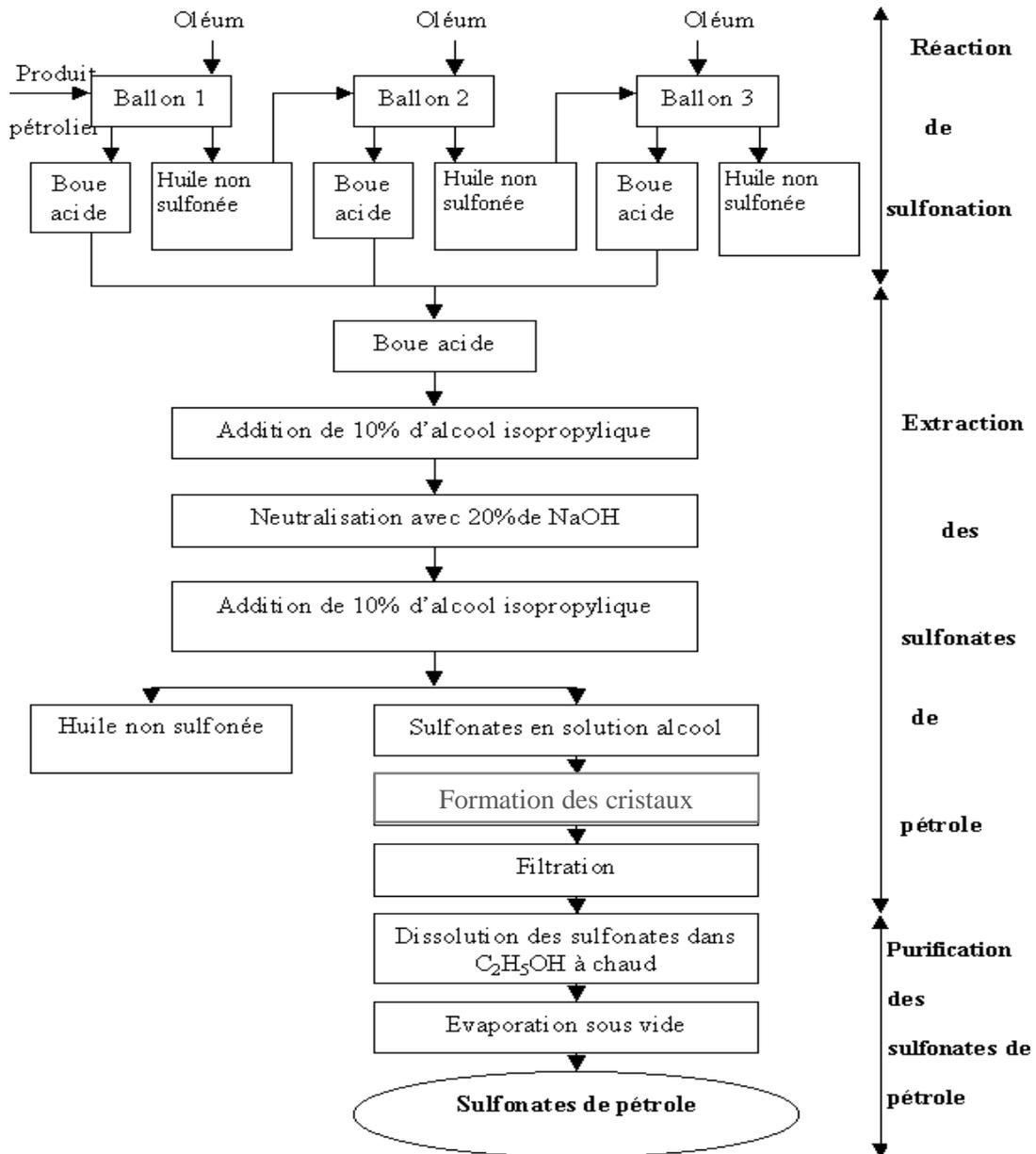


Figure 3.4 : Procédé général de préparation des sulfonâtes de pétrole.

3-2 Caractérisation des tensioactifs :

3-2-1 Les caractérisations Spectroscopie :

- Spectroscopie UV :

La spectroscopie UV-Visible est indispensable pour une identification de la nature des liaisons et de la détermination de la concentration de composés en solution, mais elle est pauvre en information structurale. La détermination de l'absorption maximale a été réalisée en faisant un balayage des longueurs d'onde. L'appareil utilisé est du type SHIMADZU

1700. Des cellules de 1cm^3 ont été remplies de solutions à analyser, très diluées. Etant donné que les solutions sont incolores, le balayage a été effectué dans le domaine de l'UV proche.

- Spectroscopie FTIR :

Pour s'assurer que le produit obtenu lors de la réaction est bien celui attendu, la spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes appropriées pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. Le pastillage de nos produits dans du bromure de potassium nous a permis de caractériser nos tensioactifs synthétisés en utilisant un spectrophotomètre type SHIMADZU type FTIR 8900. On a aussi analysé les produits pétroliers par FTIR dans des pastilles de KBr.

3-2-2 Caractérisation physicochimique :

- Détermination de la concentration micellaire critique CMC :

La détermination de la concentration micellaire critique peut se faire par plusieurs techniques impliquant plusieurs appareils. Parmi les méthodes les plus rapides et précises, la méthode conductimétrie est la plus appropriée. La concentration micellaire critique a été déterminée en mesurant les conductivités des différentes concentrations avec des différentes températures. La conductivité est fonction de la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé pour la mesure est un conductimètre de type EC 215 Hanna instruments.

- Extraction par perte de charge :

Ce test est consacré pour la confirmation que notre produit est un tensioactif anionique. Dans un tube à essai, on prend une petite quantité de bleu méthylène dilué dans une quantité de chloroforme et y ajouter la solution contenant le tensioactif synthétisé. Le mélange doit être bien agité pour voir la dispersion du couleur bleu dans la solution.

3-3 Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier X70 :

3-3-1 Etude gravimétrique :

La méthode gravimétrie consiste à exposer des échantillons à un milieu corrosif pendant un temps déterminé et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai.

- Dispositifs :

- Un bain marie a été utilisé pour le maintien l'électrolyte à la température désirée.
- Des béchers de 100 ml.
- Des pinces en plastique utilisés pour maintenir les échantillons.
- Des papiers abrasifs de granulométrie croissante (80 jusqu'au 2000) utilisés pour le polissage des échantillons.
- Une balance de précision.

- Protocoles de la mesure gravimétrique

➤ Préparation de l'échantillon

Les étapes sont préparées comme suit :

- Polissage : les échantillons d'acier X70 subissent un polissage au papier abrasif de granulométrie croissante (du grain 80 jusqu'au 2000).
- Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée.



Figure 3.5 : Dispositif expérimental de polissage

➤ Protocole

Cette méthode ne nécessite pas un appareillage compliqué. Son principe consiste à mesurer la masse avant et après immersion dans le milieu agressif HCl 1M en présence et en absence de l'inhibiteur (GO), et des additifs KI et KBr.

Les dimensions des échantillons d'alliage utilisés sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Les pièces sont des parallélépipèdes de dimensions (l, L, e) en cm.

Chapitre 3 matériels et méthodes

Les pièces métallique, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant une solution de HCL 1M sans et avec l'inhibiteur (GO) dans différentes concentrations, et différentes concentrations d'additifs. La valeur de l'efficacité inhibitrice est déterminée après différentes heures d'immersion, à une température bien déterminée.



Figure 3.6 : Dispositif expérimental de la gravimétrie.

Chapitre 4

Résultats et discussions

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1. Caractérisation des coupes pétrolières :

4.1.1 Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures :

Afin d'estimer les teneurs en familles d'hydrocarbures de nos produits pétroliers en utilisant la méthode n-d-Pa, nous avons déterminé les paramètres physicochimiques, à savoir la densité (d^{20}_4), l'indice de réfraction (n^{20}_D) et le point d'aniline (Pa). Les paramètres physiques déterminés ainsi que les différentes teneurs en hydrocarbures contenus dans chaque produit sont regroupés dans le tableau 4.1.

Les densités à 20°C ont été retrouvées en utilisant le tableau A.1, de correction, donné en annexe.

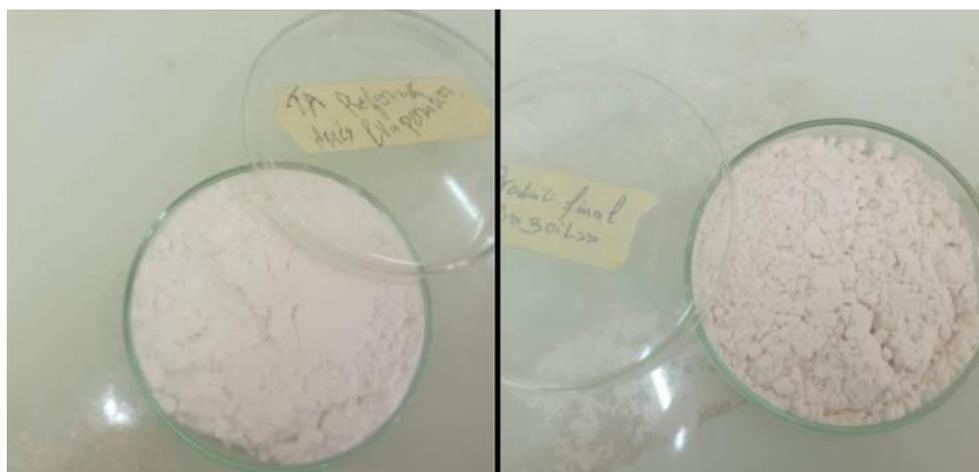
Tableau 4.1 : Paramètres physico-chimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières.

Coupes	d^{20}_4	n^{20}_D	Pa (°C)	X_{ar}	X_p	X_{pf}
Gasoil	0,8221	1,4658	70	20	14,45	65,54
Reformat	0,830	1,4475	/	16,90	/	/

4.2 Caractérisation des tensioactifs synthétisés :

La réaction de sulfonation des produits pétroliers est réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Rapport produit pétrolier (g) / volume d'acide sulfurique (ml) = 10.
- Température de la réaction : 55-60°C.



a. TA Re

b. TA GO

Figure 4.1 : Aspect des produits de synthèse après extraction et purification.

4.2.1 Calcul du rendement :

Les tensioactifs synthétisés sont sous forme de poudre de couleur blanche. Les rendements calculés la masse finale obtenue par rapport à la quantité initiale de la coupe pétrolière. Ils sont regroupés dans le tableau 4. 2.

$$R = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (4.1)$$

Tableau 4.2 : Rendement en produit de sulfonations des fractions pétrolières.

Coupes	Gasoil	Reformat
Rendement %	16.09	14.89

Les résultats obtenus sont satisfaisants avec ceux trouvés dans la littérature, en effet le rendement de sulfonation avec l'acide sulfurique ne peut jamais dépasser les 20% [3].

D'après les études précédentes, le rendement est lié à la teneur de composé aromatique des fractions utilisées comme matière première ; le rendement est proportionnel au pourcentage en composés aromatiques. [3]

Le rendement dépend aussi de nombre d'opération de sulfonation, et la température de réaction qui doit être maintenue entre 55 et 60°C ; à cet intervalle la réaction donnera lieu à des produits tels que les sulfonâtes.

Chapitre 4 : résultats et discussions

4.2.2 Analyse par spectroscopie UV Visible

L'analyse de ces spectres montre que les produits de la sulfonation présentent des bandes d'adsorption dans le domaine 260-287 nm. En se référant à la littérature [69], la présence des composés aromatiques est confirmée.

Tableau 4.3 : Longueurs d'onde d'adsorption maximale des tensioactifs synthétisés.

Tensioactifs synthétisés	Longueurs d'onde d'adsorption maximale (nm)
TA GO	270,5
TA Re	274

Les figures 4.2 et 4.3 représentent les spectres UV de TA gasoil et TA reformat, présentent les longueurs d'onde d'adsorption maximale située dans le domaine (270-280nm).

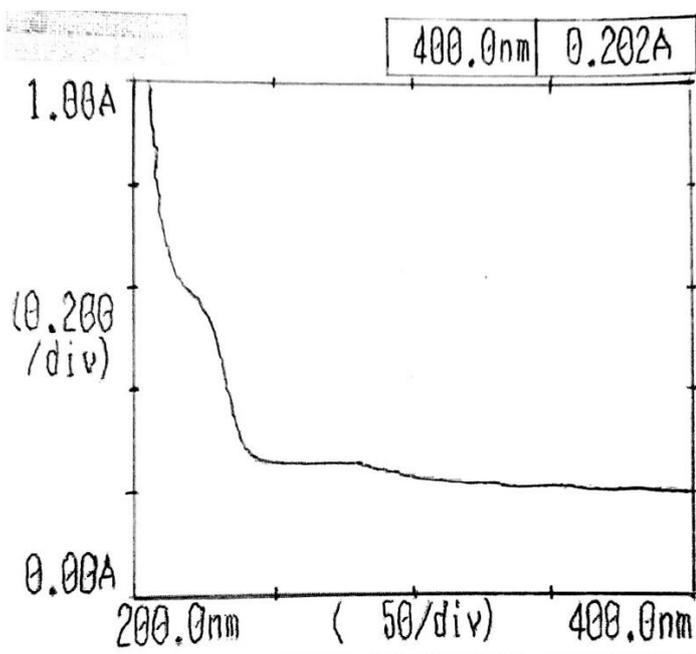


Figure 4.2 : Spectre UV de TA GO.

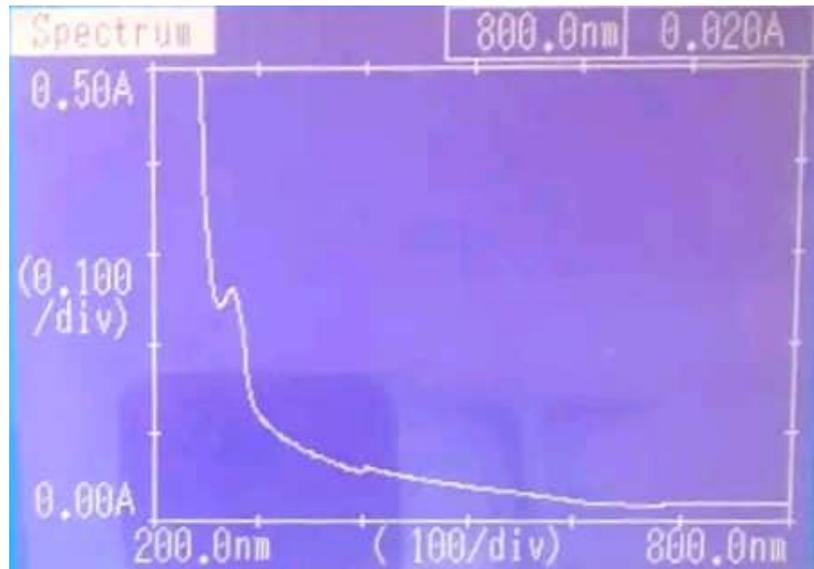


Figure 4.3 : Spectre UV de TA Re.

4.2.3 Analyse par spectroscopie FTIR :

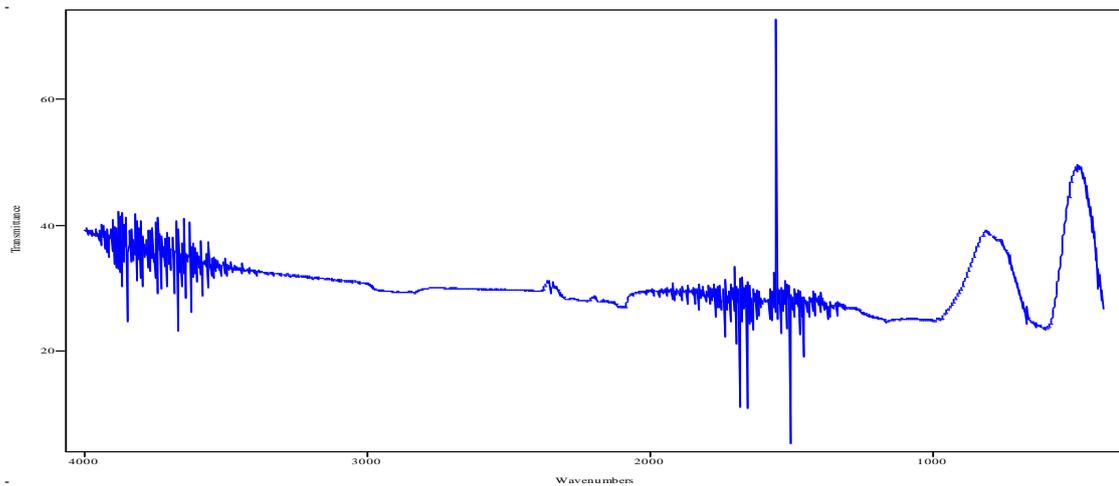


Figure 4.4 : Spectre IR de TA GO.

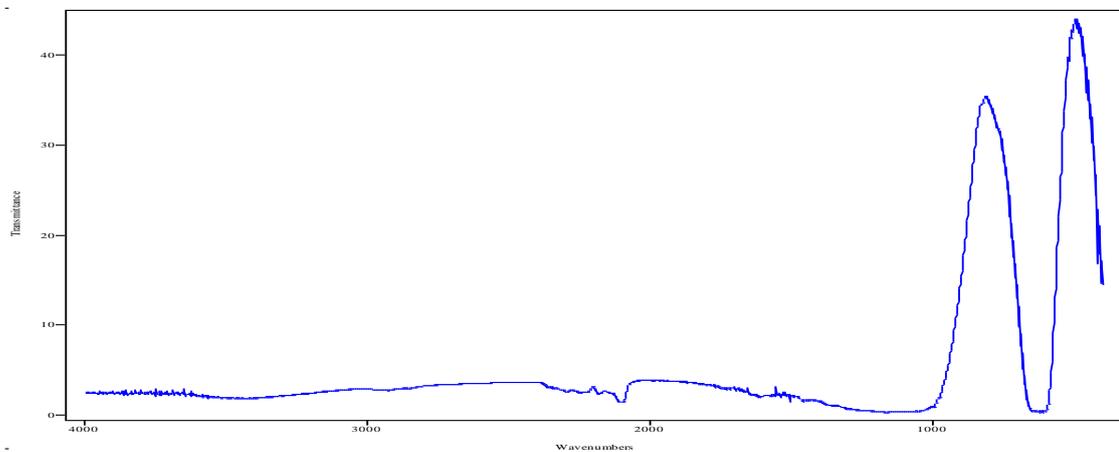


Figure 4.5 : Spectre IR de TA RE.

Chapitre 4 : résultats et discussions

Les figures 4.4- 4.5 représentent respectivement les spectres IR des produits obtenus TA GO et TA Re. Dans le tableau 4.4 sont indiqués les nombres d'ondes, les types de liaisons et les intensités des différentes vibrations des molécules.

L'analyse de ces spectres nous permet d'identifier les groupes caractérisant les sulfonâtes du pétrole et ses dérivés, par la présence des composés paraffiniques, naphthéniques, aromatiques et du groupement sulfonique SO_3H . Il apparaît que les nombres d'ondes des différentes vibrations des agents tensioactifs synthétisés sont proches, ce qui semble traduire vraisemblablement une ressemblance entre leurs différentes structures.

Tableau 4.4 : Types de liaisons et nombres d'ondes correspondantes aux groupements dans les sulfonâtes de pétroles. [47]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison ou groupement	Composé	Tensioactif
669 658	S - C	C-SO ₂ -OH	TA GO TA RE
811 811	S - O	C-SO ₂ -OC	TA GO TA RE
1051 1097	SO ₃ ⁻	R-SO ₂ -HO	TA GO TA RE
1456.1 1458	C = C	Aromatiques	TA GO TA RE
1653.05 1652	C = C	Naphténiques	TA GO TA RE
3630.95 3627 .5	O - H	Dans les ROH et ArOH avec liaison H.	TA GO TA RE

L'apparition de certains autres pics est éventuellement attribuée à la présence de sous-produits de réactions secondaires.

Chapitre 4 : résultats et discussions

4.2.4 Détermination de la concentration micellaire critique CMC :

Les concentrations micellaires critiques des différents tensioactifs synthétisés ont été déterminées par la méthode des conductivités à différentes concentrations.

Les conductivités des solutions, préparées en dissolvant une quantité de nos produits synthétisés, ont été déterminées dans l'eau distillée à une température de 30°C et dans une solution de 3% de NaCl à température ambiante.

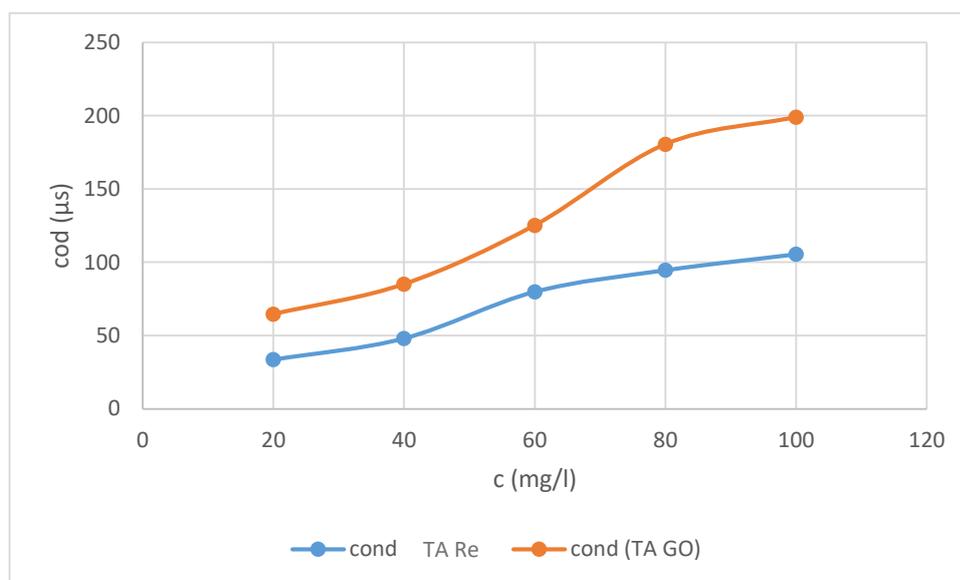


Figure 4.6 : La variation de la conductivité en fonction des concentrations TA GO à T=30°C.

Tableau. 4.5 : Les résultats de la CMC

Tensioactifs	(TA GO)	(TA Re)
CMC (mg/l)	82	60

Les figure 4.6 montre la variation de la conductivité en fonction de la concentration en produits synthétisés.

Nous remarquons que la conductivité est proportionnelle de la concentration des TA. A partir de la CMC, toute addition d'amphiphile supplémentaire participe à la formation de micelles de moindre mobilité.

Les résultats trouvés sont très proches de celles des littératures. En effet, Boudah a trouvé que la CMC de TA GO de TA Re égale à 87,5 et 65 mg/l. [47]

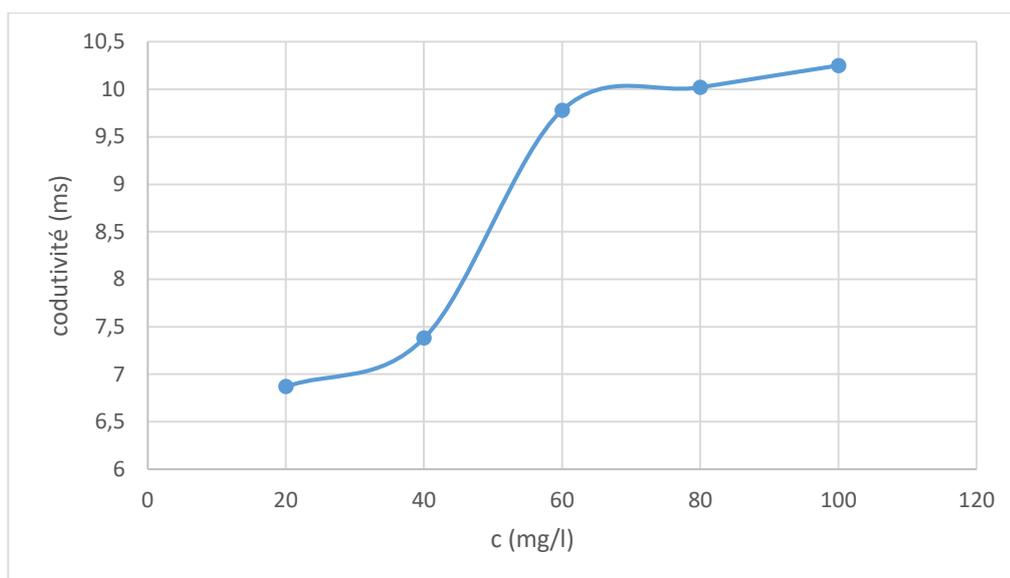


Figure 4.7 : La variation de la conductivité en fonction des concentrations de TA GO en NaCl

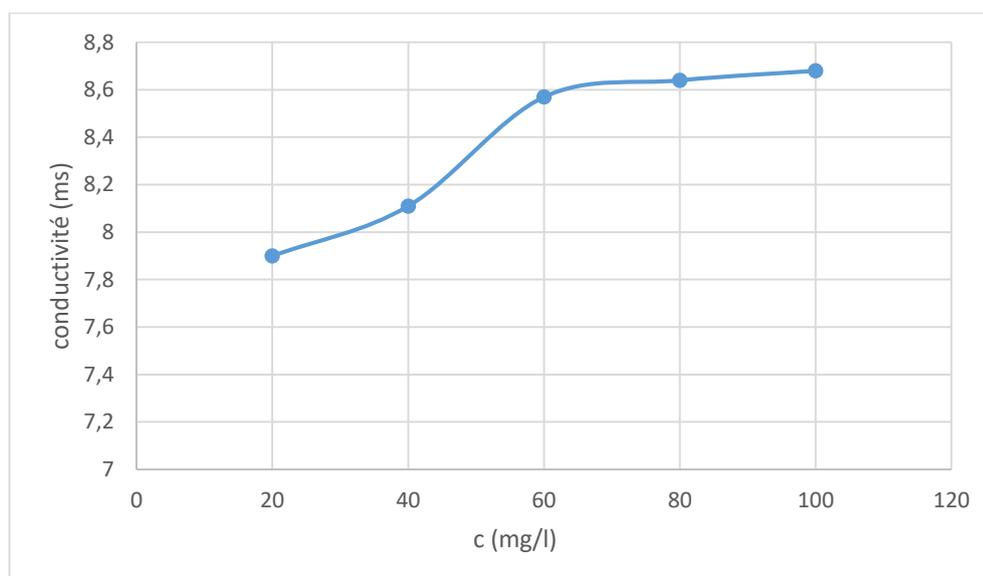


Figure. 4. 8 : La variation de la conductivité en fonction des concentrations TA Re en NaCl.

Tableau 4.6 : La CMC des tensioactifs TA GO et TA Re

Tensioactifs	(TA GO)	(TA Re)
CMC (mg/l)	65	50

Les figures 4.7 et 4.8 montrent la diminution de la CMC en présence de NaCl. D'après Yang [70], cet électrolyte produit, semble-il, un effet d'écran en réduisant la force du champ électrique intermoléculaire qui conduirait à une réduction de l'épaisseur de la double couche électrique autour de la micelle ; ce qui provoque ainsi une agrégation à des concentrations

Chapitre 4 : résultats et discussions

plus faibles et donc une micellisation. La CMC dépend aussi de la structure et de la nature hydrophile -lipophile du tensioactif [70, 71].

4.2.5 Extraction par perte de charge :

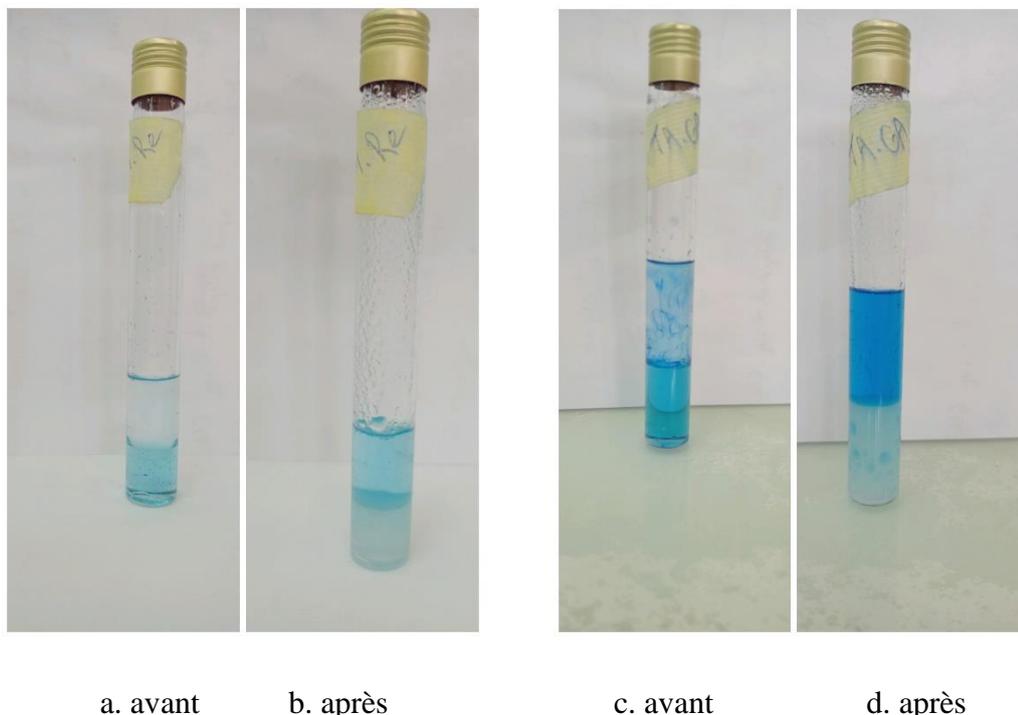
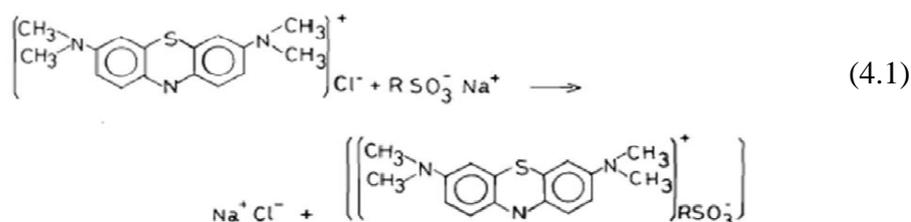


Figure 4.9 : la dispersion de la couleur bleue dans la solution (eau+ TA synthétisé) après agitation.

La figure 4.9 montre la dispersion de la couleur bleue dans la solution de (TA + eau) après agitation.

Le bleu de méthylène dispersé après agitation est chargé positivement et les TA sont chargés négativement, ils forment une paire d'ions plus soluble dans l'eau et extractible du chloroforme selon la réaction suivante :



ce qui confirme que nos produits synthétisés sont des tensioactifs anioniques.

Toute ces caractérisations ont été faites pour confirmer que les produits obtenus après la synthèse sont des sulfonates (tensioactifs anioniques).

Chapitre 4 : résultats et discussions

4.3 Etude gravimétrique :

Pour les mesures gravimétriques, nous avons pris comme échantillons des pièces d'acier X70 de dimensions (2 x 1,3 x 0,3) cmxcmxcm, . Ces pièces vont subir des opérations de prétraitement : un polissage mécanique au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (80,280,320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000) de manière similaire, un dégraissage et un rinçage à l'eau distillée.

Les plaques métallique, fixées avec des pinces en plastique, sont introduites dans des béchers de 100 ml contenant une solution de HCl 1M, sans et avec différentes quantités du produit synthétisé. Les échantillons seront de nouveau pesés. La vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice sont déterminées par les équations (2.5) (2.6).

Après avoir optimisé la meilleure concertation d'inhibiteur, on ajoute des additifs avec différentes concertations pour étudier l'effet de synergie.

4.3.1 Etude de l'inhibition de corrosion par TA GO :

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 4h d'immersion, à une température de 28°C.

Tableau 4.7: vitesse de corrosion et l'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations de TA GO.

c (mg/l)	0	60	120	180	240	300	350
V (mg/m ² *h)	0,40462	0,301008	0,29803	0,293087	0,244301	0,115607	0,132948
E (%)	0	25,60803	26,34412	27,56571	39,62264	71,42857	67,14286

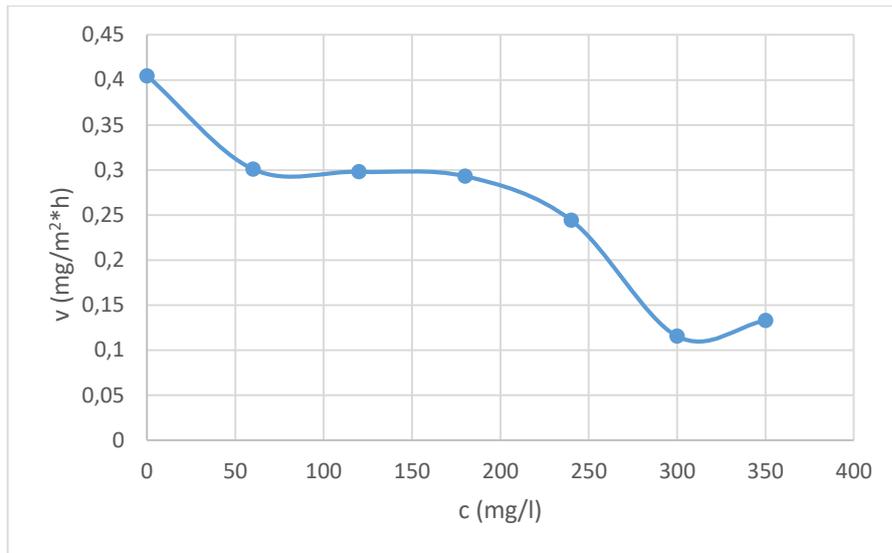


Figure 4.10 : La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

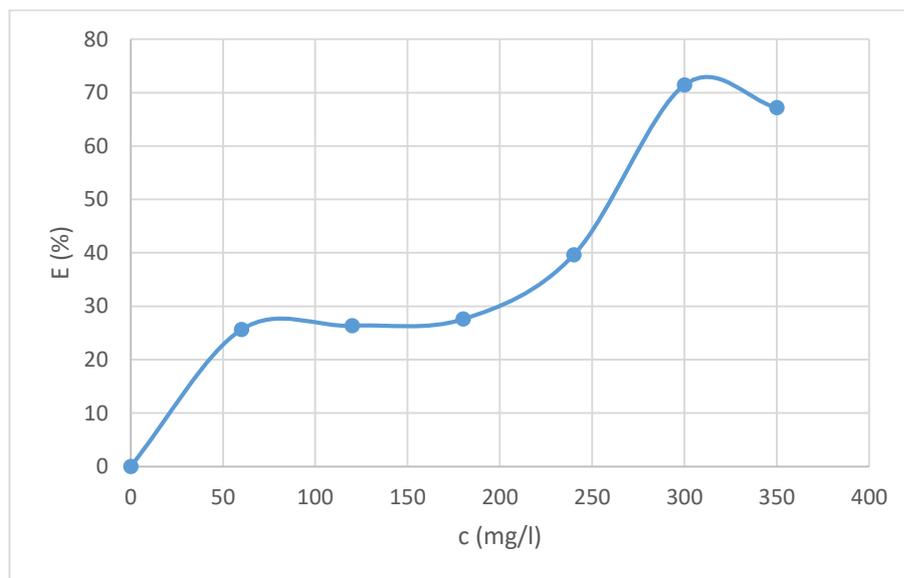


Figure 4.11 : La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur.

D'après les graphes, nous remarquons que la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. La valeur de l'efficacité inhibitrice est proportionnelle à la concentration en inhibiteur. Elle croît avec l'augmentation de la teneur en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 71,42% à une concentration de 300mg/l. Une diminution d'efficacité est constatée au-delà de cette valeur.

4.3.2 Etude de l'inhibition de corrosion par TA RE :

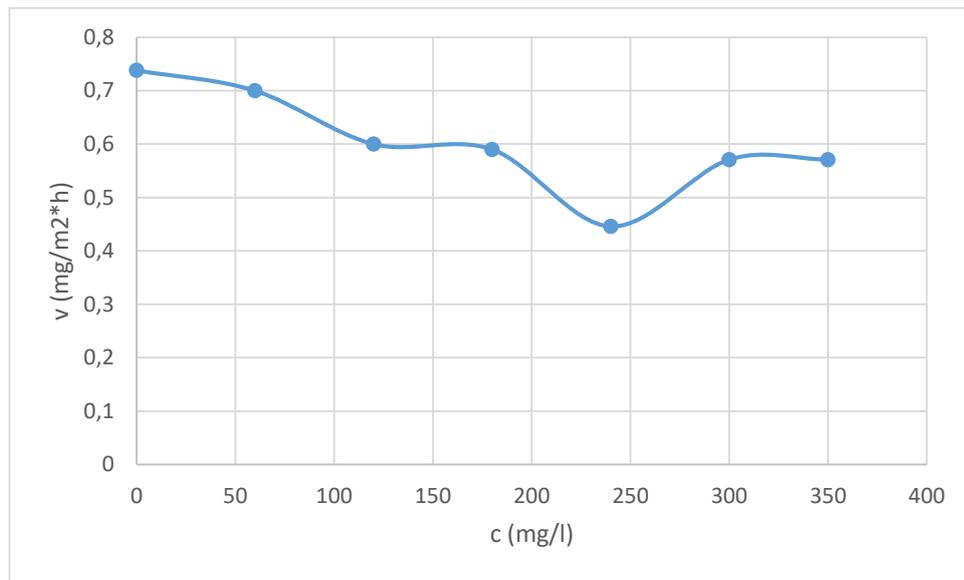


Figure 4.12 : La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration d'inhibiteur.

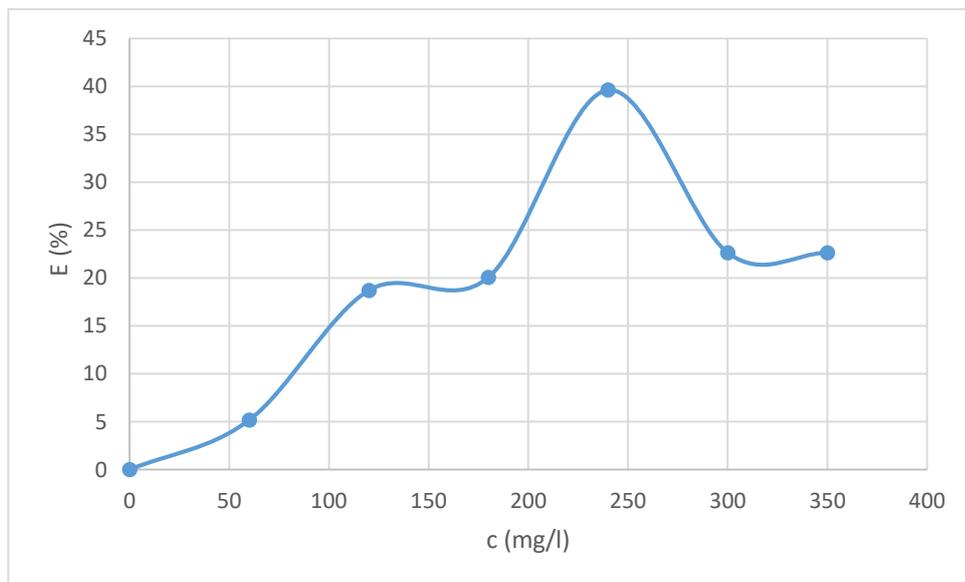


Figure 4.13 : La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration d'inhibiteur.

La valeur de l'efficacité inhibitrice est proportionnelle à la concentration en inhibiteur. Elle croît avec l'augmentation de la teneur en inhibiteur et atteint une valeur maximale de 39 % à une concentration de 240mg/l. Une diminution d'efficacité est constatée au-delà de cette valeur.

Chapitre 4 : résultats et discussions

4.3.3 Etude de l'effet des additifs sur l'inhibition de corrosion par (TA GO + additifs) :

L'efficacité inhibitrice est déterminée après 4h d'immersion en milieu HCl 1M contenant une concentration inhibiteur 300 mg/l TA GO et différentes concentrations d'additifs (KI, KBr) à une température de 28,5°C.

Tableau 4.8 : L'efficacité inhibitrice obtenues par gravimétrie pour différentes concentrations des additifs.

c (mM)	0	0,25	0,5	0,75	1	1,5
E (KI)	0	70,65774	72,05499	74,84949	83,23299	80,43849
E (KBr)	0	65,34819	71,12349	73,04859	78,82389	71,12349

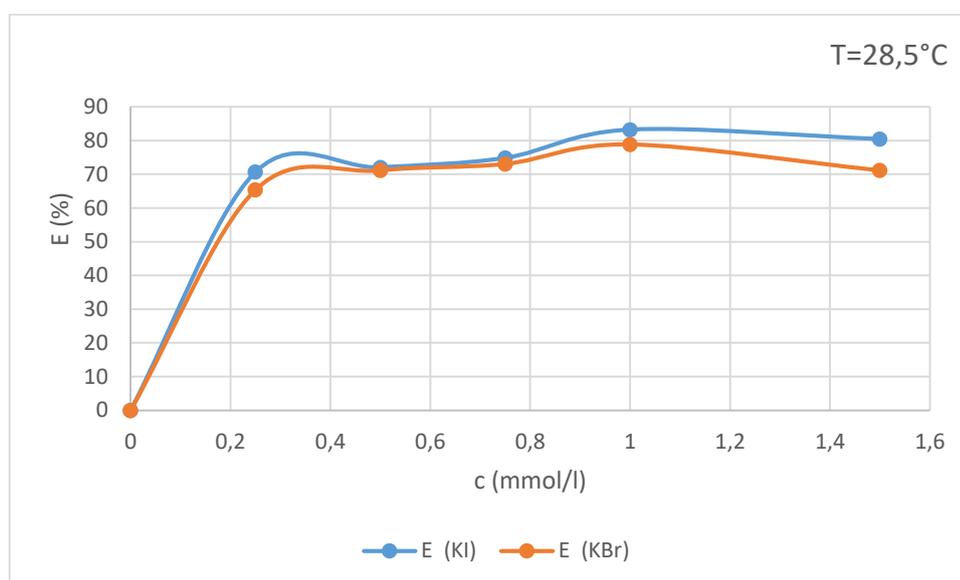


Figure 4.14 : La variation de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des additifs avec $C_{inh}=300\text{mg/l}$.

D'après la figure 4.14, nous remarquons que l'ajout des additifs joue le rôle d'amélioration de l'efficacité inhibitrice.

Une simple comparaison relève que 1mM de KI nous amène à une efficacité de 83,23%, et 1mM de KBr nous amène à une efficacité de 78,82%. Ceci met en évidence l'effet de synergie exercé par les sels KI et KBr dont la présence contribue à l'amélioration de l'action inhibitrice du TA GO. En effet, nous sommes passés de 71,4% en absence d'additifs à 83,23 et 78,82% pour KI et KBr respectivement.

Chapitre 4 : résultats et discussions

Il est évident que les ions iodures enregistrent une certaine supériorité par rapport aux bromures. La tendance de l'efficacité inhibitrice en présence d'ions halogénures est observée dans l'ordre $I^- > Br^-$. Il semble que les rayons et l'électronégativité des ions halogénures ont une grande influence sur le processus d'adsorption. L'électronégativité augmente de I à Br. [57]

Il a été démontré que les ions halogénures inhibent la corrosion des aciers en milieu HCl cette inhibition dépend de la taille et de la charge ionique. Améliorant l'efficacité inhibitrice d'une manière synergétique, l'ion iodure s'est classé en 1^{ère} place, leur plus grande influence par rapport aux autres ions peut être attribuée à son grand rayon ionique, son degré d'hydrophobie élevé et sa faible électronégativité.

Conclusion générale

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a pour but d'étude l'effet des additifs sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion synthétisés par sulfonation des fractions pétrolières, tels que : gasoil (GO) ; le reformat (Re). Nous avons obtenu des substances tensioactives, nommés respectivement TA GO, TA Re, dotées d'un pouvoir inhibiteur intéressant.

Avant l'opération de synthèse les deux produits ont été caractérisés par la détermination des paramètres physicochimiques à savoir l'indice de réfraction, la densité, le point d'aniline et la teneur en familles d'hydrocarbures.

La synthèse des tensioactifs a été réalisée avec l'acide sulfurique comme agent de sulfonation.

Après purification de produit synthétisés, les rendements sont déterminés. Ces résultats confirment que le rendement augmente avec l'augmentation des composés aromatiques et dépend de la nature de la fraction pétrolière.

La caractérisation des sulfonates de pétrole par la spectroscopie UV et FTIR ainsi que la caractérisation physicochimique ont mis en évidence la présence des groupements sulfonates.

L'ajout des tensioactifs en milieu HCl 1M, à une température de 28 °C a montré que le TA GO possède un pouvoir inhibiteur remarquable par rapport à TA Re. Ce résultat s'est traduit par l'augmentation de l'efficacité et la diminution de la vitesse de corrosion.

L'efficacité inhibitrice des deux inhibiteurs TA GO et TA Re est 71,42% et 39% respectivement.

L'ajout des additifs après avoir optimisation de la concentration correspondante à la meilleure efficacité inhibitrice de TA GO à améliorer cette dernière jusqu'à 83% et 78% avec 1mM de KI et KBr respectivement.

Enfin, on termine par des perspectives, on recommande pour la poursuite de l'étude de :

- Tester des autres fractions pétrolières.
- Tester des autres types d'additifs par exemples KCl.

CONCLUSION

- Justifier les résultats obtenus par l'étude des mécanismes en utilisant les méthodes électrochimiques avancés telles que les techniques de Tafel, la spectroscopie d'impédance et la résistance de polarisation.
- Étudier de l'effet de température pour déterminer la nature d'adsorption physique ou chimique.

APPENDICE A

TABLEAU DE CORRECTION DES DENSITES

Tableau B.1. Tableau de correction des densités

Densité à la Température de l'essai (g/ml)	Facteur de correction (g/ml°C)	Densité à la Température de l'essai (g/ml)	Facteur de correction (g/ml°C)
0,620 - 0,625	0,00097	0,775 - 0,780	0,00073
0,625 - 0,630	0,00096	0,780 - 0,785	0,00073
0,630 - 0,635	0,00095	0,785 - 0,790	0,00072
0,635 - 0,640	0,00094	0,790 - 0,795	0,00072
0,640 - 0,645	0,00093	0,795 - 0,800	0,00071
0,645 - 0,650	0,00092	0,800 - 0,805	0,00070
0,650 - 0,655	0,00092	0,805 - 0,810	0,00069
0,655 - 0,660	0,00091	0,810 - 0,815	0,00069
0,660 - 0,665	0,00090	0,815 - 0,820	0,00069
0,665 - 0,670	0,00089	0,820 - 0,825	0,00068
0,670 - 0,675	0,00089	0,825 - 0,830	0,00067
0,675 - 0,680	0,00088	0,830 - 0,835	0,00067
0,680 - 0,685	0,00087	0,835 - 0,840	0,00067
0,685 - 0,690	0,00087	0,840 - 0,845	0,00066
0,690 - 0,695	0,00086	0,845 - 0,850	0,00066
0,695 - 0,700	0,00086	0,850 - 0,855	0,00066
0,700 - 0,705	0,00085	0,855 - 0,860	0,00066
0,705 - 0,710	0,00084	0,860 - 0,870	0,00065
0,710 - 0,715	0,00083	0,870 - 0,880	0,00064
0,715 - 0,720	0,00083	0,880 - 0,890	0,00064
0,720 - 0,725	0,00082	0,890 - 0,900	0,00064
0,725 - 0,730	0,00082	0,900 - 0,910	0,00064
0,730 - 0,735	0,00081	0,910 - 0,920	0,00064
0,735 - 0,740	0,00080	0,920 - 0,930	0,00064
0,740 - 0,745	0,00079	0,930 - 0,940	0,00063
0,745 - 0,750	0,00079	0,940 - 0,950	0,00063

REFERENCES

- [1] : François ROPITAL « corrosion et vieillissement cas industriels / corrosion-des-matériaux dans l'industrie pétrolière », techniques de l'ingénieur, 2010.
- [2] : Kouache. A « étude ammonium quaternaire du platformat : synthèse et application à l'inhibiteur de la corrosion acide d'acier » mémoire de magistère USDB (2011)
- [3] : Hamitouche. H « étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupe pétrolières algériennes, dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines », mémoire de magistère, USDB (2005).
- [4] : N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, Inhibitive properties, thermodynamic and quantum chemical studies of alloxazine on mild steel corrosion in H₂SO₄, Corrosion Science 53 (2011).
- [5] : X.Li, S.Deng, H.Fu, Benzyltrimethylammonium iodide as a corrosion inhibitor for steel in phosphoric acid produced by dihydrate wet method process, Corrosion Science 53, (2011).
- [6] : Y. J.Bailey, B.Kinsilla, « An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) », Corrosion science 38, (1996).
- [7] : [22]. D.Djellas, « corrosion dans l'industrie des hydrocarbures », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (Avril 1993)
- [8] : 8. Dabosi, F et Beranger, G, « corrosion localisée », Edition de physique, Paris, (1994).
- [9]: S.Sh. Abedi, A. Abdolmaleki, N. Adibi, Failure analysis of SCC and SRB induced cracking of transmission oil products pipeline, Engineering Failure Analysis 14 (2007) 250–261.
- [10]: P.C. Okafor , X. Liu , Y.G. Zheng , Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution, Corrosion Science 51, (2009), 761–768
- [11]: L.Garverick, Corrosion in the petrochemical industry, Edition ASM international, the materials information society, (1994).
- [12] : M.Grumbach, «Aciers d'usage général, propriétés des alliages», Technique d'Ingénieur, M 305.

- [13] : R.Winston Revie, H.H.Uhlig, Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering, Edition Wiley, Etats-unis, (2008)
- [14] : F .Khoukhi, « Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2008).
- [15] : C.Adam, l'inspection des pipelines par racleurs instrumentés, Société du pipeline méditerranée, Rhône, (2006).
- [16] : E. M. Ionescu, M, Patarlageanu, S.Suditu, Pertes des hydrocarbures liquides associées au transport par pipelines, France, (2008).
- [17] : Boukhallat, N.E, « prévention et remèdes, corrosion interne des pipes à écoulement multiphasique », MD Media 4, (1998).
- [18] : C.Dana, Stop à la corrosion, market vision, États-Unis, (2008).
- [19] : [https:// www.corrosionpedia.com](https://www.corrosionpedia.com).
- [20] : J. Vincent Genod, le transport des hydrocarbures liquides et gazeux par canalisation, éditions Technip, Paris, (1980).
- [21] : J. Bernard, A .Mechel, J. Philibert, J. Talbot, (1969). Métallurgie général, masson et CIE,Edition, Paris
- [22] : Y.Berger, « Corrosion et inhibiteurs des puits et collectes », Edition Technip, Paris, (1981).
- [23] : B.Normand, N.Pébére, C.Richard, M.Wery, prévention et lutte contre la corrosion, une approche scientifique et technique, édition presses polytechniques et universitaires romandes, Italie, (2004).
- [24] : D.Djellas, « corrosion dans l'industrie des hydrocarbures », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (Avril 1993).
- [25] : Scully, J.C., « Corrosion, Protection, principes fondamentaux », Masson, Paris, (1995).
- [26] : Uhlig, H., « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).
- [27] : P.Boumersbach, C.Dumont, J.P.Millet, “electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism” 27th meeting of the

electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada).

[28] : H.Uhlig, « corrosion et protection », Edition Technique et Documentation, Dunod, Paris, (1970).

[29] : Bakhta, S., « Synthèse et pyrrolisation de nouveaux hétérocycles dérivés de l'imidazo pyridine, application dans l'inhibition de la corrosion acide et bactérienne », mémoire de magister, IAP, Boumerdès, (2001).

[30] : Djellas, D., « corrosion dans l'industrie des hydrocarbures », Deuxième Ecole Maghrébine de corrosion, Alger, (Avril 1993).

[31] : R.L. Martin. « Inhibition of vapour phase corrosion in gas pipelines ». European Federation of corrosion, Euro Corr 97, Paper n° 26 – IOM communication, 1999, p 433.

[32] : D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, Vol. 12 (1997).

[33] : ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 13 (2003), ASM International. ISBN électronique: 978-1-62708-182-5

[34] : Joseph LA, Israel OK, Edet EJ, Ekwumemgbo PA. Détermination des ions métalliques libérés par une barre d'arc en acier inoxydable dans les bio-fluides. Bulletin de la Société chimique d'Éthiopie. 2009;23

[35]: Yadav DK, Maiti B, Quraishi MA. Études électrochimiques et de chimie quantique de 3,4- dihydropyrimidin-2(1H)-ones comme inhibiteurs de corrosion pour l'acier doux dans une solution d'acide chlorhydrique. Corrosion Science. 2010 Nov.

[36] : Bogumił Eugeniusz Brycki, Iwona H. Kowalczyk, Adrianna Szulc, Olga Kaczerewska et Marta Pakiet, « Inhibiteurs de corrosion organiques » Techniques de l'ingénieur.

[37] : Davis JR. Corrosion : Understanding the Basics. Material Park, Ohio : ASTM International ; 2000

[38] : La norme ISO 8044, Corrosion des métaux et alliages. Termes principaux et définitions », Norme internationale, numéro de référence ISO 8044, Genève, Suisse, (2000).

[39] : Gérard Béranger hanri mazille, « corrosion et anti-corrosion », mécanique et ingénierie des matériaux, France ,(2002)

- [40] : S. Sainson, Les diagraphies de corrosion - acquisition des données et interprétation, Lavoisier, 2010 .
- [41] : C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur, COR1005.
- [42] : Francis MORAN, « Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux », 2012
- [43] : d'après « SCH-73 ».
- [44] : M.Francis. Adsorption-Aspects théoriques, TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR, j2730.2003.
- [45] : G. Kreysa and W. Kochanek, Kinetic Investigations of the Primary Step of Electrochemical Coal Oxidation, Journal of Electrochemical Society 132 (1985) 2084-2089.
- [46] : K.H Tostman, « corrosion et protection contre la corrosion », Cours, IAP, Boumerdès, (1983).
- [47] : F. Puisieux, M. Bamba, J. Marty, J.T. Carstensen, Release mechanisms in gelforming sustained release preparations, International Journal of Pharmaceutics 2 (1979) 307–315.
- [48] : R. Bordes, Synthèse physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornène, Thèse de doctorat, Université Toulouse, (2007).
- [49] : C.Larpent, «Tensioactifs», Techniques de l'ingénieur, Traite constantes physico-chimiques, K -342-2.
- [50] : E. McCafferty, Corrosion Control by Coatings, H. Leidheiser editor, Science Press, Princeton, N.J., (1979) 279.
- [51] : R, Bordes, «Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornene», Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2007)
- [52] : Mahdaoui R « etude de l'effet inhibiteur de tensioactifs anioniques synthétises a partir des coupes pétroliers algeriennes : application a la corrosion de l'aluminium » these de doctorat (2014)
- [53] : Puisieux, F., « Les surfactifs et les émulsionnants », Centre d'études pharmaceutiques, Paris, (1973).
- [54] : J.Poré, Emulsion, Microémulsion, Emulsion multiples, les éditions techniques des industries des corps gras, 1992.

[55] : R, Bordes, «Synthèse, physicochimie et polymérisation de tensioactifs paires d'ions dérivés du norbornene», Thèse de doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2007)

[56] : Boudah. S « synthétiser des tensioactifs anioniques à partir de fractions pétrolières et tester leur efficacité en tant que péptisant des asphaltènes »

[57] : DJELLAB M « corrosion des installations pétrolières :Effet de la synergie des ions iodures et des inhibiteurs naturels sur la protection contre la corrosion de l'acier API 5L X70 en milieux acides» mémoire de doctorat USDB 2019

[58] : I. F. Fishtik, I. I. Vataman, and F. A. Spatar, The mechanism of ion-pair formation in the inner part of the double layer. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984.

[59] : A. Fernández, C. Scorzza, A. Usubillaga, and J.-L. Salager, Synthesis of new extended surfactants containing a xylitol polar group. Journal of Surfactants and Detergents, 2005.

[60] : M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, Shaeel. Ahmed. AL-Thabaiti, and Z. Khan, Anti corrosion Ability of Surfactants. 2011.

[61] : I. A. E.-S. a. A. S. F. G.Y. Elewady Effect of Anions on the Corrosion Inhibition of Aluminum in HCl using Ethyl Trimethyl Ammonium Bromide as Cationic Inhibitor. International Journal of Electrochemical Science, 2008.

[62] : I. F. Fishtik, I. I. Vataman, and F. A. Spatar, The mechanism of ion-pair formation in the inner part of the double layer. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984.

[63] : CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. 2015. Hydrocarbures pétroliers : caractéristiques, devenir et criminalistique environnementale – Études GENV222 et GENV23, Évaluation environnementale stratégique globale sur les hydrocarbures. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques,

[64] : .L.Oliveros, « Constantes thermiques Masse volumique et densité des solutions aqueuses de substances minérales et organiques » Techniques de l'ingénieur, traité constantes K410-1.

[65] : F.Dermoune, Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolières lourdes, Thèse de magister, Ecole polytechnique, (1991).

[66] : Gérard Dallémagne, « fluides hydroliques – techniques d’analyses » Techniques de l’ingénieur, 2003 .

[67] : C.E.Chitour, « Raffinage: Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome1, Office Des Publications Universitaires, Alger, (1999).

[68] : J.P.Wauquier, Pétrole brut, produits pétroliers Schémas de Fabrication, éditions Technip, Paris, (1984)

[69] : Zerarka. T.C., « Méthodes spectroscopiques d’analyses chimiques », Office Des Publications Universitaires , Alger, (1994).

[70] : Oliveros, L., « Constantes thermiques Masse volumique et densité des solutions aqueuses de substances minérales et organiques » Techniques de l’ingénieur, traité constantes K410-1.

[71] : Chitour, C.E., « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse », 2ème édition, Office Des Publications Universitaires, Alger, (1981).