

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

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique.**

Intitulé du mémoire

Synthèse des inhibiteurs de corrosion à partir du pétrole brut et du kérosène : caractérisation et l'étude de l'effet du milieu corrosif.

Présenté par :

TARCHOUN Safa.

KAHLOUCHE Chaima.

Encadré par :

Dr. S.AOUDJ

Année universitaire 2021/2022.

## ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تقييم الكفاءة المثبطات الايونية عن طريق سلفنة لمواد بترولية المحلية في بيئات أكسدة مختلفة . ويشمل هذا العمل تصنيع مركبات سلفونية ايونية من البترول الخام والكيروزين وهذه السلفونيات المصنوعة في الواقع الاصطناعية إلى إختبارات قياس استخراج أزواج أيون. كما خضعت كإبحاث الى CMC و IR و UV من خصائص فيزيائية كيميائية تشمل خسارة الكتلة لقياس مدى قوتها. وقد أظهرت النتائج أن مثبطات النفط الخام المصنوعة من النفط الخام هي الأكثر فعالية في كلا ال التآكل PH = 3 في المائة 3 NaCl و M وكفاءة تبلغ 72 في المائة و 71 في المائة في تركيزات كل منهما 100 و 40 جزء في المليون في وسط في المائة = كفاءة بنسبة 61 في 3 NaCl عند تركيز 40 جزء في المليون وفي 1M HCl كفاءة الكيروسين بنسبة 55 في المائة في متوسط المائة عند تركيز 100 جزء في المليون.

الكلمات الرئيسية

التآكل والتجميع والتهدئة والكابح والفاعلية والتدرج

## Résumé :

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'efficacité inhibitrice d'un tensioactif anionique, synthétisé à partir du pétrole brut et une coupe pétrolière, dans des milieux corrosifs. Le travail consiste à synthétiser d'inhibiteur par sulfonation. Les sulfonates ainsi synthétiser en fait l'objet de caractérisation physico-chimique incluent UV, IR, CMC et l'extraction des paires d'ion. Les inhibiteurs synthétisés ont subi des tests de gravimétrie pour mesure leurs pouvoir. Les inhibiteurs ont montré que l'inhibiteur synthétisé à partir du pétrole brut (TA pétrole brut), est le plus efficace dans les deux milieux corrosifs (HCl 1M et NaCl 3%, pH=3). Le TA kérosène pour une concentration de 100ppm l'efficacité diffère, dans le milieu NaCl 3% pH=3 l'efficacité été de 61% sauf que dans le milieu HCl 1M l'efficacité été de 44%.

## Mots clés :

Corrosion, synthèse, tensioactif, inhibiteurs, efficacité, gravimétrie.

## Summary:

The objective of this work is to evaluate the inhibitory effectiveness of an anionic surfactant, from local petroleum cuts, in corrosive environments. To do this, the work reaches the object to consist in synthesized of inhibitor by sulfonation two petroleum cuts to know: the crude and kerosene. The sulfonates thus synthesized are the object of physicochemical characterization including UV, IR, CMC and extraction of ion pairs. The synthesized inhibitors underwent gravimetric tests to measure their potency. The results showed that the inhibitor synthesized from crude oil (TA crude oil), is the most effective in both corrosive media, for efficiencies of 72% and 71% at concentrations of 100 and 40 ppm, respectively, in

1M HCl and 3% NaCl PH=3 media. TA kerosene shows an efficiency of 55% in HCl 1M medium for the concentration of 40 ppm and for NaCl 3% pH =3 medium an efficiency is 61% for a concentration of 100ppm.

**Key words:**

Corrosion, synthesis, surfactant, inhibitors, efficiency, gravimetry.

## **Remerciement**

*Ce travail a été accompli au sein de l'université Saad DAHLÉB Blida au laboratoire de recherche de génie chimique (électrochimie et corrosion), sous la direction de Monsieur S.AOUDJ , Professeur à l'Université Saad DAHLÉB de Blida, à qui nous exprimons notre profonde gratitude et nos sincères remerciements pour son accueil dans son laboratoire et pour nous avoir permis de préparer notre mémoire dans des meilleures conditions, ses conseils, ces encouragements et la patience qu'il nous a accordée tout au long de ces mois et de nous avoir données la chance de profiter de son expérience.*

*Nous souhaitons nous adresser tous nos remerciements aux enseignants du département de génie des procédés et tout particulièrement, M.BOUTOUMI, M.KHELIFA, M.FETTAKA, et M.HADJI pour leurs conseils et leurs orientations, leurs disponibilités dans toutes nos démarches.*

*Nous remercions également aux professeurs, Monsieur A. KHELIFA, et Madame N. ALLAL de l'université Saad DAHLÉB de Blida, pour avoir accepté de présider le jury.*

## **Dédicace**

*Je dédie ce travail*

*A tous les membres de ma famille pour leurs sacrifices, leurs encouragements et pour leur soutien moral plus précisément à ma maman et mon petit frère Yanis qui sont la cause principale de mes succès.*

*A mon binôme adoré Saffa.*

*A mes merveilleux amis ainsi que mes trois chères cousines Amina, Mimi et Nina qui n'ont cessé de m'aider et de me conseiller pour accomplir ce travail.*

*Amira- Amina - Asma - alillou- mon petit Anes - Biba - Chahrazed- Ferial - Didou Hamid- Maroua - Oussama - Nesrou - Riadh - Riad- Sidou - Sid ahmed - Yousra - khadidja- Maya - Hayet- Dalia - Yasmine.*

*Sans oublier tous mes camarades.*

*En fin à tous ceux qui m'ont aidé de prêt ou de loin.*

شيماء.

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma raison de vivre et mon bonheur ; Puisse Dieu Le Tout Puissant te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur, maman Anissa que j'adore.*

*Un homme dont je suis très fière d'avoir porté le nom, à toi papa, merci pour toute les valeurs nobles que tu m'as apprises, l'éducation et le soutien que tu m'as offert pour devenir ce que je suis aujourd'hui.*

*A toutes mes sœurs, Hanaa, Chaima, Rahil et Mimi, qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

*À mes chères amies, Chaima, Chahrazed, Maya, Walaa, Ferial, Khadija, Rania et Amina ; je ne peux trouver les mots pour vous exprimer mon amour, vous êtes pour moi des sœurs.*

*À tous ceux qu'ime sont chers.*

*Safâa*

## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

DEDICACES

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

LISTE DES TABLEAUX

ABREVIATION

INTRODUCTION	1
1. GENERALITE SUR LA CORROSION, LES MOYENS DE LUTTE ET METHODES D'EVALUATION	
1-1 Généralité sur le phénomène de corrosion	3
1-1-1 Définition de la corrosion	3
1-1-2 Classification de la corrosion	4
1-1-3 Morphologie de corrosion	5
1-1-4 Les différentes formes de la corrosion localisée	6
1-2 Corrosion dans l'industrie pétrolière	7
1-2-1 Les impacts de la corrosion des pipelines	8
1-2-2 Les facteurs de corrosion dans les installations pétrolières	8
1-2-3 Pertes de métal dues à la corrosion interne des pipelines	10
1-2-4 Pertes de métal dues à la corrosion externe des pipelines	10
1-3 Les moyens de lutte contre la corrosion	11
1-4 Les techniques d'évaluation de la corrosion	13
1-4-1 La gravimétrie	13
1-4-2 Les techniques électrochimiques	14
1. GENERALITE SUR L'INHIBITEUR ET TENSIONACTIF STNTETISE	
2-1 Définition d'un inhibiteur de corrosion	15
2-2 Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	15
2-3 L'utilisation des inhibiteurs de corrosion	16
2-4 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	16
2-5 Les classes des inhibiteurs	16
2-5-1 Par influence sur les réactions électrochimiques partielles	17

2-5-2 Par composition chimique	17
2-5-3 Par domaine d'application	18
2-5-4 Selon mécanisme réactionnelle	19
2-7 Les inhibiteurs sous formes de tensioactifs	20
2-7-1 Définition	20
2-7-2 Classification de tensioactif	20
2-7-3 Propriétés des agents tensioactifs	22
2-8 Synthèse des sulfonâtes de pétrole à partir des produits pétroliers	23
2-8-1 Sulfonation	23
2-8-2 Les agents de sulfonation	23
2-8-3 Réaction de sulfonation	24

## 2. MATERIELS ET METHODES

3-1 Matière première et réactifs	25
3-1-1 Matière première	25
3-1-2 Les produits chimiques utilisés	25
3-2 Caractérisation des coupes pétrolières	26
3-2 Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures	26
3-3 Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation des coupes pétrolières	27
3-4 Caractérisation du tensioactif synthétisé	31
3-4-1 Caractérisation par des méthodes spectroscopiques	31
4-4-2 Extraction par formation des paires d'ions	31
3-5 Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion	32
3-5-1 Méthode de gravimétrie	32
3-5-2 L'acier au carbone utilisé	32
3-5-3 Préparation de l'échantillon	33
3-6 Les milieux corrosifs	33

## 3. RESULTATS ET DISCUSUINS

4-1 Teneurs en familles d'hydrocarbures :	34
4-2 Le rendement en produit de sulfonation des coupes pétrolières	34
4-3 Caractérisation du tensioactif synthétisé	35
4-3-1 Caractérisation par des méthodes spectroscopiques	35
4-3-2 Extraction par paires d'ions	38
4-4 Détermination de la CMC	39



4-4-1 Étude de la CMC à différentes concentrations et milieux	39
4-4-2 Etude de la CMC à différentes températures	40
4-5 Méthode d'évaluation des inhibiteurs de corrosion	41
CONCLUSION	47
ANNEXE	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure 1.1: Mécanisme de corrosion des aciers ordinaires en présence de chlorure.	3
Figure 1.2 : Schématisation de la corrosion uniforme et localisée.	5
Figure 1.3 : La vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH.	9
Figure 1.4 : Pertes de métal dues à la corrosion interne.	10
Figure 1.5 : Pertes de métal dues à la corrosion externe.	11
Figure 1.5 : Les moyens de lutte contre la corrosion.	12
Figure 1.6 : L'emplacement de l'échantillon dans le milieu corrosif.	13
Figure 2.1 : Schématisation des propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion.	15
Figure 2.2: Classement des inhibiteurs de corrosion.	17
Figure 2.3: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux.	18
Figure 2.4: Structure schématique d'un tensioactif.	20
Figure 2.5 : Schématisation d'une formation de micelle directe.	23
Figure 2.6: La réaction de sulfonation des coupes pétrolières.	24
Figure 3.1 : dispositif expérimental.	27
Figure 3.2 : Les deux phases obtenues après la réaction de sulfonation.	28
Figure 3.1 : schématisation du procédé général de synthèse.	30
Figure 3.3 : Dispositif de la gravimétrie.	32
Figure 3.3 : Echantillons avant et après polissage.	33

Figure 4.1 : Aspect des produits synthétisés.	35
Figure 4.2 : Le spectre IR du tensioactif pétrole brut.	37
Figure 4.3 : le spectre IR du tensioactif kérosène.	37
Figure 4.4 : Test d'extraction par paires d'ions pour le tensioactif kérosène.	38
Figure 4.5: Test d'extraction par paires d'ions pour le tensioactif pétrole brut.	38
Figure 4.6: La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution 1M HCl, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion.	41
Figure 4.8: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution 1M HCl, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion.	42
Figure 4.9: La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion.	42
Figure 4.10: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion.	43
Figure 4.11 : La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution HCl 1M, en présence et en absence de TAKE, après 2h, 4h et 5h d'immersion.	43
Figure 4.12: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution HCl 1M, en présence et en absence de TAKE après 2h, 4h et 5h d'immersion.	44
Figure 4.13: La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TAKE après 2h, 4h et 5h d'immersion.	44
Figure 4.14: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TAKE, après 2h, 4h et 5h d'immersion.	45

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1 : Les principaux types de corrosion et leurs caractéristiques.	6
Tableau 2.1 : Classification conventionnelle des tensioactifs.	21
Tableau 2.2: Différents types de tensioactifs anioniques.	21
Tableau 2.3 : Comparaison des différentes performances des agents de sulfonation.	24
Tableau 3.1. Les températures initiale et finale, de distillation des produits pétroliers.	25
Tableau 3.2. Les principaux produits chimiques.	25
Tableau 3.3. Composition chimique de l'acier grade API X70.	32
Tableau 4.1 : Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers.	34
Tableau 4.3 : Les rendements des produits finals.	35
Tableau 4.4: Les longueurs d'onde du maximum d'absorption des produits synthétisés.	36
Tableau 4.5 : Indique les nombre d'ondes et les types de liaisons présentes dans nos produits synthétisés.	36
Tableau 4.6 : Montre l'évaluation de la CMC des tensioactifs synthétisés dans l'eau distillée et NaCl (T=25°C).	39
Tableau 4.7 : Montre l'évaluation de la CMC des tensioactifs synthétisés dans l'eau distillée à différentes température.	40

## LISTE DES ABREVIATIONS

C : concentration.

CMC : concentration micellaire critique.

d : densité.

E(%) : efficacité inhibitrice.

HLB : balance hydrophile-lipophile.

n : indice de réfraction.

ndPA : indice de réfraction, densité et point d'aniline.

PA : point d'aniline.

$V_{\text{corr}}$  : vitesse de corrosion.

## INTRODUCTION

Le pétrole est une richesse naturelle qui représente la principale source d'énergie dans le monde. En Algérie le pétrole est la base de l'économie nationale, l'exportation des hydrocarbures représente 96% des ressources de l'état. L'industrie pétrolière revête un intérêt économique capital elle englobe le forage, la production et le transport...etc. les installations de l'industrie pétrolière sont souvent exposées à des défaillances à cause de la corrosion.

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes en particulier: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, risques de pollution et accident comme l'explosion qui a eu lieu le 19/01/2004 dans un complexe pétrochimique portuaire dans l'unité traitant du gaz naturel à SKIKDA, le bilan final été très lourd : 27 victimes et 74 blessés, l'estimation des dégâts matériels se monte à 800M de dollars. Selon le ministre de l'énergie une vingtaine de mètres de canalisations ont été endommagées, et qui était dû à « un problème de corrosion ».[1]

Pour remédier à ces problèmes, il existe une panoplie technique de protection tels que le revêtement, la protection électrochimique cathodique ou anodique ou encore l'emploi d'inhibiteurs de corrosion. Ce dernier constitue un moyen pratique et économique pour lutter contre la corrosion. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu afin de diminuer la vitesse de corrosion des matériaux.

L'inhibiteur est l'un des meilleurs moyens de lutte contre la corrosion à cet effet l'Algérie importe des quantités appréciables de ces inhibiteurs dont les formules chimiques sont masquée et l'inhibiteur est très onéreux.

Par ailleurs, des recherches récentes en montré que les inhibiteurs à base de tensioactifs anionique ou cationique peuvent être fabriqués à partir du pétrole et de ces dérivés [12]. Ces inhibiteurs on donnés des efficacités inhibitrice très satisfaisantes en particulier l'inhibiteur de type de sulfonâtes peut représenter une voix économique. Pour l'élaboration de l'inhibiteur de corrosion ceux-ci est dû à la disponibilité de la matière première et les réactifs intervenant à des prix abordables en outre les conditions de synthèse sont relativement simple.

L'objectif de notre travail est d'évaluer l'efficacité inhibitrice dans différents milieux corrosifs. A cet effet, nous avons adopté une qui consiste à synthétiser des tensioactifs anionique en premier temps, à partir de deux coupes pétrolières locales qui sont le pétrole brut et le kérosène. Une fois le produit est synthétisé, purifié et caractérisé, il fera l'objet d'une étude de son comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier X70, qui est largement employé dans l'industrie pétrolière, et cela dans deux milieux : un milieu HCl 1M et une solution de 3% de NaCl, pH=3 (la présence d'eau à haute teneur en sels et les acides provoque une multitude de problèmes de corrosion dans les installations) par la méthode de gravimétrie.

Dans ce contexte, le présent mémoire se structure en quatre chapitres précédés d'une introduction et se termine par une conclusion et des recommandations souhaitées ; il se présente comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à un aperçu général sur la corrosion des métaux et la corrosion dans l'industrie pétrolière, ainsi que les moyens de lutte contre la corrosion.
- Le deuxième chapitre est consacré aux inhibiteurs de corrosion, ainsi que les méthodes d'évaluation de la corrosion, des généralités sur les tensioactifs et en fin des généralités sur la sulfonation.
- Le troisième chapitre renferme la partie expérimentale dans laquelle nous réalisons une synthèse de deux inhibiteurs, une caractérisation et une préparation des échantillons, tout ça dans le but de réaliser l'étude de gravimétrie.
- Le quatrième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

## CHAPITRE 1

### GENERALITE SUR LA CORROSION ET LES MOYENS DE LUTTE ET D'EVALUATION DE LA CORROSION



## Introduction

L'importance considérable de la corrosion dans la vie quotidienne (domestique ou industrielle) n'est plus à démontrer. En effet, ce phénomène touche pratiquement toutes les réalisations de l'ingénieur, des plus grandes au plus petites production de l'énergie, construction, transport, secteur médical, l'électronique, etc. Dans les pays industrialisés les conséquences de la corrosion ne résident pas seulement dans le coût économique (gaspillage de matière première, énergie et temps) mais également dans les accidents que peut provoquer (sécurité public en jeu) ainsi que le mauvais impact sur l'environnement.

Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le phénomène de corrosion en particulier dans l'industrie des hydrocarbures et les méthodes de protection appliquées.

### 1-1 Généralité sur le phénomène de corrosion :

#### 1-1-1 Définition de la corrosion :

Le nom «corrosion» Vient du latin «corroder» qui signifie ronger ou attaquer.

Selon la norme ISO 7539-3 : (1989), la définition officielle de la corrosion, est la suivante : «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».[2]

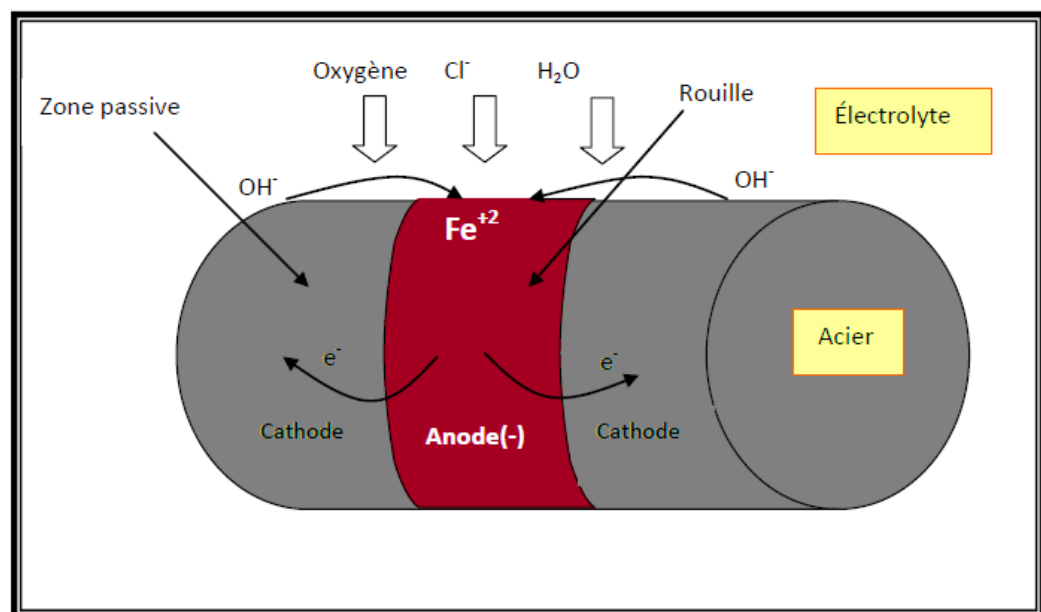


Figure 1.1: Mécanisme de corrosion des aciers ordinaires en présence de chlorure.

### 1-1-2 Classification de la corrosion :

Selon la nature du milieu environnant avec lequel le matériau rentre en interaction. La corrosion peut être classée en trois grandes classes : chimique, bactérienne et électrochimique.

#### a- Corrosion chimique :

C'est la réaction entre le métal et une phase gazeuse ou liquide, Si cette corrosion se produit à haute température elle est alors appelée «corrosion sèche» ou corrosion à haute température. Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques. [3]

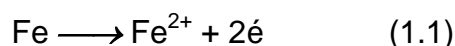
#### b- Corrosion biologique (bactérienne) :

Ce type de corrosion, appelée aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex production de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, par certains types de bactéries).[4]

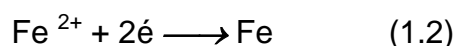
#### c- Corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique. Appelée encore corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. La corrosion électrochimique fait appelle à la fois à une réaction chimique et un transfert de charges électriques (Circulation d'un courant). Cette corrosion nécessite la présence d'un agent réducteur (H<sub>2</sub>O;O<sub>2</sub>;H<sub>2</sub>, etc.), sans celui-ci la corrosion du métal ne peut se produire.[5] La corrosion électrochimique d'un matériau correspond à une réaction d'oxydoréduction, dont :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction anodique. On a par exemple :



- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction cathodique. A titre d'exemple :



Dans la corrosion électrochimique, la réaction cathodique et la réaction anodique sont indissociables.

### 1-1-3 Morphologie de corrosion :

Plusieurs formes de corrosion peuvent être dénombrées, caractérisées par des modifications de propriétés physiques du métal. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme et le type de corrosion.

Selon les formes, on distingue :

- La corrosion uniforme ;
- La corrosion localisée.

#### **a- La corrosion uniforme :**

C'est l'aspect de corrosion le plus rencontré dans la pratique, mais c'est l'aspect aussi le moins dangereux, car le métal est attaqué sur toute la surface et avec la même vitesse de corrosion. Les causes peuvent être chimiques, électrochimiques ou encore mécaniques. La corrosion uniforme peut être évitée par l'utilisation d'un revêtement ou par l'addition d'inhibiteur de corrosion ou encore par l'application de la protection cathodique.[6]

#### **b- La corrosion localisée :**

C'est une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. C'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. La perte de masse est relativement faible, mais ce type de corrosion est dangereux dans le cas par exemple de perforation de conduite ou de récipient.[6]

Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- Surface de métal chimiquement hétérogène.
- Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créée par la déformation.
- Endommagement local de la couche passive.

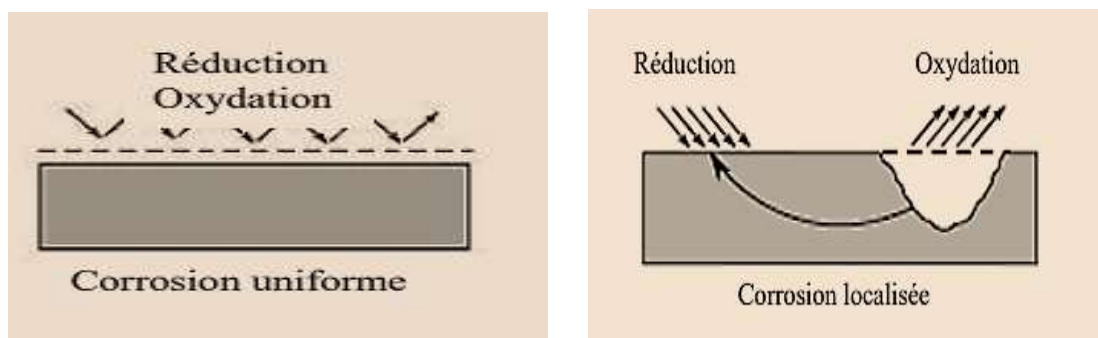
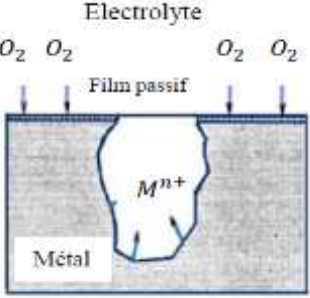
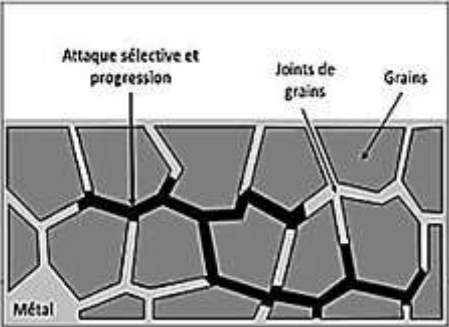
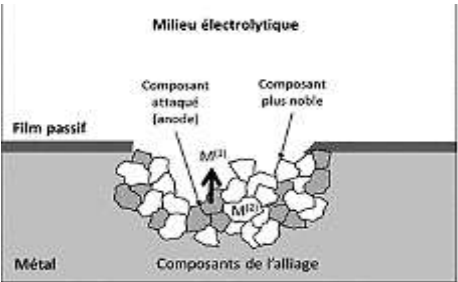


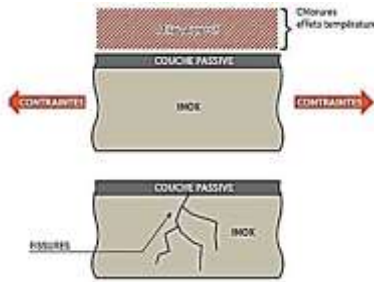
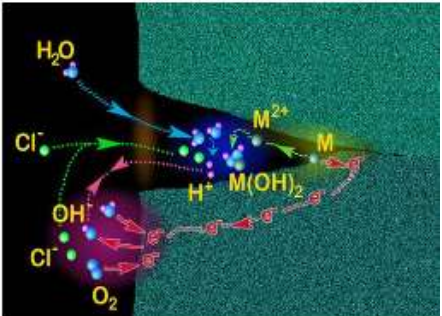
Figure 1.2 : Schématisation de la corrosion uniforme et localisée.

### 1-1-3 Les différentes formes de la corrosion localisée :

On peut distincte cinq types principaux de corrosion classés en termes d'aspect extérieur ou de propriétés physiques modifiées, sont indiqués dans le tableau (I.1) suivant :

**Tableau 1.1 : Les principaux types de corrosion et leurs caractéristiques.**

Types	Caractéristiques
 <p>Corrosion par piqûre.</p>	<p>Une attaque peut se produire en tout point de la surface d'un acier inoxydable exposée à un milieu chloruré, se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur avec une perte de poids appréciable de la structure apparaisse, par exemple corrosion par piqûre des métaux passifs tels que les aciers inoxydables.[7]</p>
 <p>Corrosion intergranulaire.</p>	<p>Il s'agit d'une dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains, qui peut entrainer une décohésion totale des grains, et perte complète des propriétés mécaniques du métal par exemple les alliages de nickel (cas des graines de résistances électriques blindée de chauffe-eau)[8]</p>
 <p>Corrosion sélective.</p>	<p>Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaques. Le métal devient poreux et perd sa résistance. Par exemple la corrosion préférentiellement du zinc dans un laiton.[7]</p>

 <p>Corrosion sous contrainte.</p>	<p>C'est une fissuration du métal résultant d'une contrainte mécanique de traction répétées ou alternées dans un environnement corrosif par exemple la corrosion sous tension, corrosion par fatigue.[7]</p>
 <p>Corrosion sous contrainte.</p>	<p>Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Souvent, la corrosion cavernueuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, due à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.[8]</p>

### 1-2 Corrosion dans l'industrie pétrolière :

L'industrie pétrolière est particulièrement touchée, en raison du caractère corrosif des produits (gaz, pétrole brut et eau) manipulés ou traités dans différentes phases de la chaîne de production (équipement de fond, tubing, pipelines..etc), il a été établi par plusieurs chercheurs que les principaux dégâts de la corrosion résident dans les pipelines.

Les pipelines sont des outils essentiels de transport massif des hydrocarbures, sur de grandes distances. Ils transportent des débits importants et confirment année après année qu'ils sont le mode le plus sûr et le plus économique de transport des hydrocarbures [9].

Un pipeline présente de nombreux avantages, dont certains sont décisifs, par rapport aux autres moyens de transport. Il s'agit de :

- Un mode de transport massif le moins coûteux, environ 60.106 L/Jours, il permet un fonctionnement sans interruption, 24/24 heures sur 365 jours par an.
- Un mode de transport à haut degré de sécurité avec moins de deux incidents pour dix milles kilomètres de pipelines par an, il offre de plus l'intérêt majeur de ne pas encombrer les infrastructures de surface, contrairement à tous les autres modes de transport ce qui est un gage d'efficacité énergétique [10].

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.

#### 1-2-1 Les impacts de la corrosion des pipelines :

- Pertes directes : Les pertes directes prennent en compte le prix des pièces à changer, la main d'œuvre, le coût de l'entretien et du contrôle, le prix des revêtements, inhibiteurs...etc.
- Pertes de produits et contamination : À la suite de perforation des installations, on peut assister à des pertes d'eau, d'huile, de gaz et d'autres produits.
- Pertes de production : Diminution d'un transfert de masse ou de chaleur, par suite de l'accumulation de produits de corrosion à l'intérieur des canalisations [11].

#### 1-2-2 Les facteurs de corrosion dans les installations pétrolières

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier au carbone sont causés par plusieurs facteurs, les principaux facteurs sont :

##### **a- Effet de température :**

Généralement, la corrosion augmente lorsque la température de l'environnement monte [11]. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les processus anodiques (oxydation des métaux) et cathodique (réduction des protons en milieu acide) sont activés thermiquement, le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente donc avec la température.

##### **b- La teneur en oxygène :**

La relation de l'oxygène et la vitesse de corrosion est proportionnelle. [12]

##### **c- Les bactéries :**

Les différents types des bactéries provoquent des modifications plus ou moins locales des conditions chimiques ou contribuent à la création d'espèces agressives ce qui conduit la modification ou la perturbation de système matériau-milieu et résulte une corrosion [13].

#### **d- Effet d'acidité :**

Le pH de l'électrolyte est un agent qui influe la corrosion. Si le pH du milieu augmente la vitesse de corrosion diminue.[14]

- En milieu acide, les valeurs de pH sont plus basse, il y a réduction des protons donc la corrosion est plus marquée ;
- En milieu alcalin, on observe une passivation spontanée et une forte réduction de la vitesse de corrosion ;
- En milieu neutre, le transport de l'oxygène contrôle la cinétique de corrosion qui alors ne varie pas en fonction du pH.

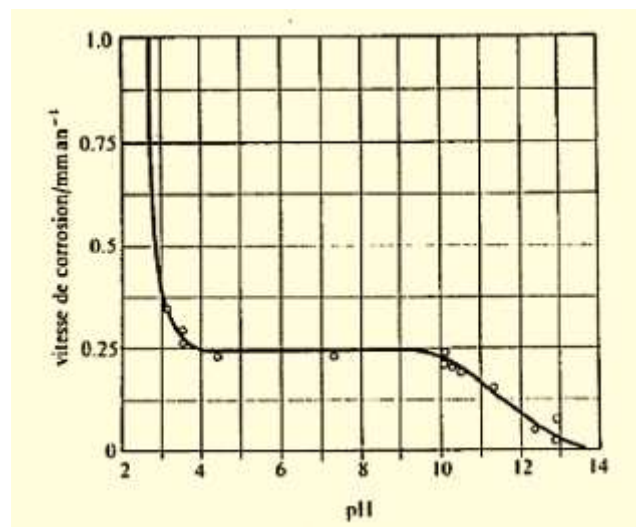


Figure 1.3 : La vitesse de corrosion de l'acier en milieu aqueux en fonction du pH [9].

Parmi les acides qui causent d'énormes problèmes de corrosion dans les systèmes de production, de transport et de stockage des hydrocarbures, les gaz acides tel que :  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . Cette corrosion apparaît quand l'eau contenue dans le brut ou le gaz naturel entre en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion localisée, et ça quel que soit la teneur en eau de l'effluent. Les facteurs conférant à l'eau une agressivité sont :

- Corrosion par  $\text{CO}_2$  «Sweet corrosion» On a constaté qu'en dépit de l'absence d'oxygène dans les puits de condensation de gaz naturel, la surface des installations en acier est souvent fortement attaquée par les composés corrosifs des fluides (eau et  $\text{CO}_2$ ).
- Corrosion par les composés sulfurés «Sour corrosion» Le principal agent corrosif dans l'industrie du pétrole est l'hydrogène sulfuré qui provient à la fois du brut,

mais aussi principalement de la décomposition thermique des composés soufrés.[15]

### **E- Effet de salinité :**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la Salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [16].

### **1-2-3 Pertes de métal dues à la corrosion interne des pipelines :**

La corrosion interne peut être définie comme le résultat d'actions physiques, chimiques ou bio-physicochimique internes dues essentiellement à la présence et au transport des effluents (pétrole, gaz, eau, matière solides) entraînant des pertes de matière aussi bien locales que générales. (Figure 1.4).[17]

Plus difficile à détecter par l'extérieur que les autres types de défauts, et à résoudre, la corrosion interne peut avoir des conséquences graves. Elle peut être extrêmement rapide comme par exemple dans le cas d'attaque par des bactéries sulfurogènes. [17] Les causes sont surtout la présence de CO<sub>2</sub>, d'acides organiques, parfois d'H<sub>2</sub>S et des BSA.



Figure 1.4 : Pertes de métal dues à la corrosion interne.

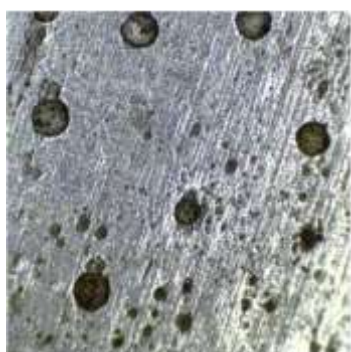
### **1-2-4 Pertes de métal dues à la corrosion externe des pipelines :**

Ces pertes de métal sont provoquées le plus souvent par des phénomènes de type électrochimique et chimique de la surface externe de la conduite (Figure I.4).

La notion de perte de métal regroupe un grand nombre de formes différentes imputables à des phénomènes également très variés. On peut citer par exemple :



- En zone aérienne :
  - La corrosion atmosphérique plus ou moins généralisée due à l'humidité relative de l'air, à des agents contaminant naturels ( $Cl^-$  ou industriels ( $SO_2$ )) ;
  - À l'arrachement de partie métallique.
- En zone enterrée :
  - La corrosion électrolytique ou électrolytique par courants vagabonds, telluriques ou industriels (corrosion très rapide, et très localisée pouvant entraîner des percements) ;
  - La corrosion galvanique, plus rare et localisée à des endroits très précis facilement identifiables (brides, connections, jonctions, réparations, soudures, sorties aériennes ou tout assemblage pouvant présenter des effets de pile locaux).
- En zone immergée :
  - La corrosion par la salinité de l'eau ;
  - La corrosion par un taux d'oxygène dissous important ;
  - La corrosion par la présence d'une activité bactérienne.[17]



Pitting.



Corrosion généralisée (uniforme).



Percement (heat zone).

Figure 1.5 : Pertes de métal dues à la corrosion externe.

Les figures ci-dessus illustrent les trois grands types de corrosion externes rencontrés à terre.

### 1-3 Les moyens de lutte contre la corrosion :

Pour ralentir la vitesse de dissolution des subjectiles et prolonger la durée de vie, on a recouru à diverses méthodes de protection. Le choix de tel ou tel procédé est dicté par son efficacité dans chaque cas précis ainsi que par les avantages économiques qu'il procure. En fonction de l'agressivité de l'environnement et des conditions d'utilisation, des mesures doivent néanmoins parfois être prises afin de limiter ou d'empêcher la

dégradation. Il existe divers moyens de prévention focalisée sur le matériau ou le milieu.(Figure 1.5)

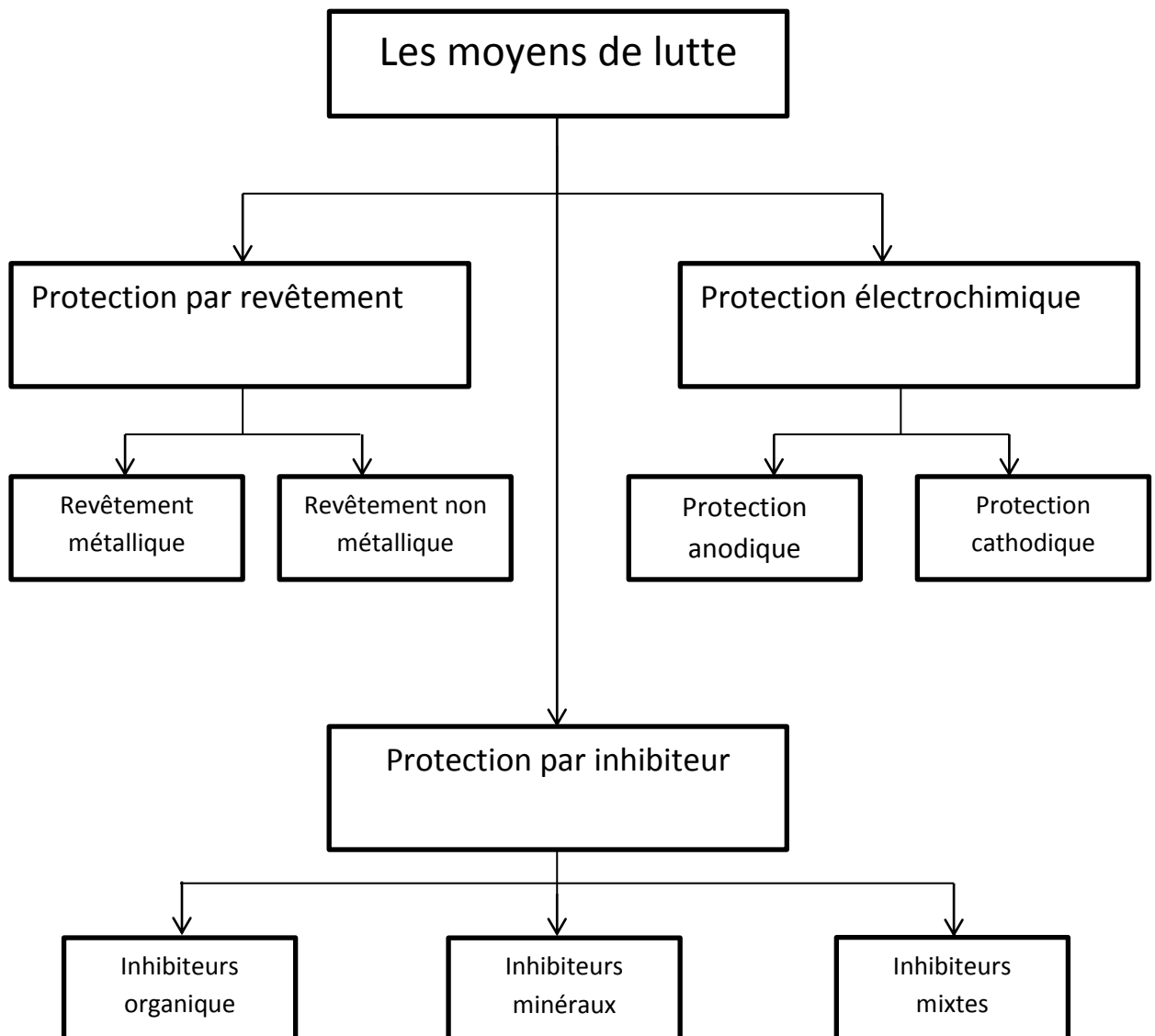


Figure 1.5 : Les moyens de lutte contre la corrosion.[18]

La protection par les inhibiteurs est largement utilisée aujourd'hui à échelle industrielle, elle consiste à isoler le métal du milieu agressif par un film protecteur, continu et imperméable. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettant d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que l'industrie pétrolière, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

### 1-4 Les techniques d'évaluation de la corrosion :

L'interface métal-solution est un système complexe, chaque méthode de détermination de la vitesse de corrosion conduit à une approche différente de cette grandeur, suivant la nature des hypothèses sur lesquelles est fondée la technique utilisée. Les méthodes les plus courantes sont : la gravimétrie qui est une méthode de mesure directe, les méthodes électrochimiques stationnaires (courbe de polarisation) et les méthodes électrochimiques transitoires parmi lesquelles les mesures d'impédances électrochimiques.

#### 1-4-1 La gravimétrie :

C'est l'une des méthodes les plus anciennes et directe pour évaluer la vitesse d'un processus de corrosion. Son principe selon la norme ASTM 31, qui repose sur la mesure de la perte de poids  $\Delta m$  subie par un échantillon de surface  $S$ , pendant le temps  $t$  d'immersion dans une solution corrosive maintenue à température constante. [19] Le schéma du montage est illustré sur la figure ci-dessous :

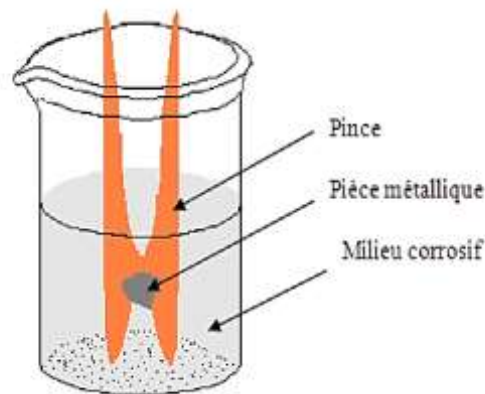


Figure 1.6 : L'emplacement de l'échantillon dans le milieu corrosif.

La vitesse de corrosion est donnée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{m_f - m_i}{S.t} \quad (1.3)$$

$V_{corr}$  Peut être exprimé en  $g/cm^2.h$ .

$m_i$  et  $m_f$  : les masses avant et après immersion en [g] ;

$S$  : la surface de l'échantillon exprimé en [ $cm^2$ ] ;

$t$  : le temps d'immersion en [h].

Parmi les avantages de la méthode pondérale, on cite:

- Elle donne des informations sur le taux moyen de la perte de masse due à la corrosion.
- Elle donne l'ampleur et la distribution de la corrosion localisée.
- Elle peut aussi fournir des informations sur la nature de corrosion à travers l'analyse de ses produits de corrosion [20].

Pour ses inconvénients, on trouve:

- Elle exige un temps considérablement long pour avoir une différence de poids mesurable.
- Elle utilise un grand nombre des échantillons métallique destiné aux tests de corrosion et une grande quantité du milieu corrosif.
- Elle ne peut pas être appliquée lorsque l'échantillon métallique est un pipe dans une grande installation.[20]

L'efficacité inhibitrice E(%) est calculée en utilisant l'expression 2.8 :

$$E(\%) = \left[1 - \frac{V_{corr}}{V_{corr}^{\circ}}\right] \times 100 \quad (2.8)$$

Dans laquelle  $V_{corr}$  et  $V_{corr}^{\circ}$  représentent les vitesses moyennes de corrosion de matériau étudié respectivement en présence et en l'absence d'inhibiteur.

#### 1-4-2 Les techniques électrochimiques :

Les techniques électrochimiques constituent une méthode plus complète puisqu'elles étudient la base du phénomène de corrosion, le processus électrochimique. L'aspect quantitatif de ces technique (courbe de polarisation à vitesse de balayage modérée, spectroscopie d'impédance électrochimique,) permet d'accorder à vitesses de réaction et des valeurs des paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double couche, résistance de transfert de charges, capacité du film,).[10]

## CHAPITRE 2

### GENERALITE SUR L'INHIBITEUR ET TENSIOACTIF SYNTHETISE

## Introduction

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte originale contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier les propriétés des agents de surface. Pour cela, nous avons tenté de donner un aperçu sur la synthèse d'un tensioactif et les différentes méthodes de caractérisation de ces tensioactifs, ainsi que les méthodes d'évaluation d'un inhibiteur de corrosion.

### 2-1-Définition d'un inhibiteur de corrosion :

Selon la norme **ISO 8044** : " 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 ".[21]

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

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

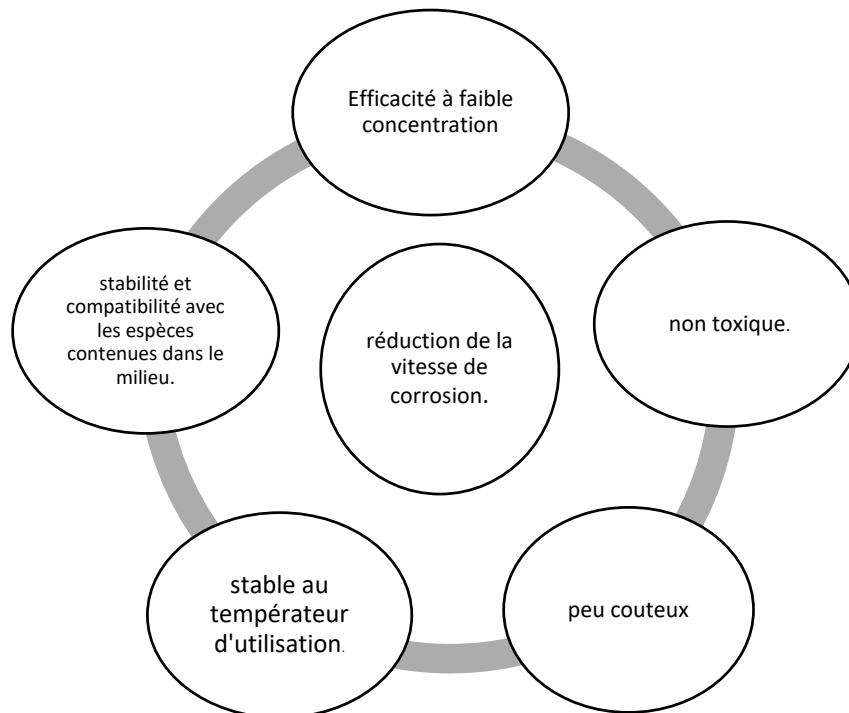


Figure 2.1 : Schématisation des propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion.

### 2-3 L'utilisation des inhibiteurs de corrosion :

Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être utilisé comme unique moyen de protection :

- ✓ Soit comme protection permanente ; l'inhibiteur permet alors l'utilisation de matériaux métalliques dans des conditions satisfaisantes de résistance à la corrosion.
- ✓ Un inhibiteur (ou un mélange d'inhibiteurs) peut être combiné à un autre moyen de protection : protection supplémentaire d'un alliage à haute résistance à la corrosion, addition à un revêtement de surface tel que peinture, graisse, huile, etc.[22].

### 2-4 Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

L'inhibiteur de corrosion a un mécanisme d'action qui est fonction du système de corrosion (métal+ milieu) en présence duquel il se trouve. Quel que soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs :

- L'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif (agit comme de la peinture).
- Le renforcement d'une barrière préexistante (injection en continu).
- La formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu [23].

### 2-5 Les classes des inhibiteurs :

Ils existent plusieurs façons de classer les inhibiteurs, on distingue quatre classements le schéma ci-dessous résume les différents classements des inhibiteurs.

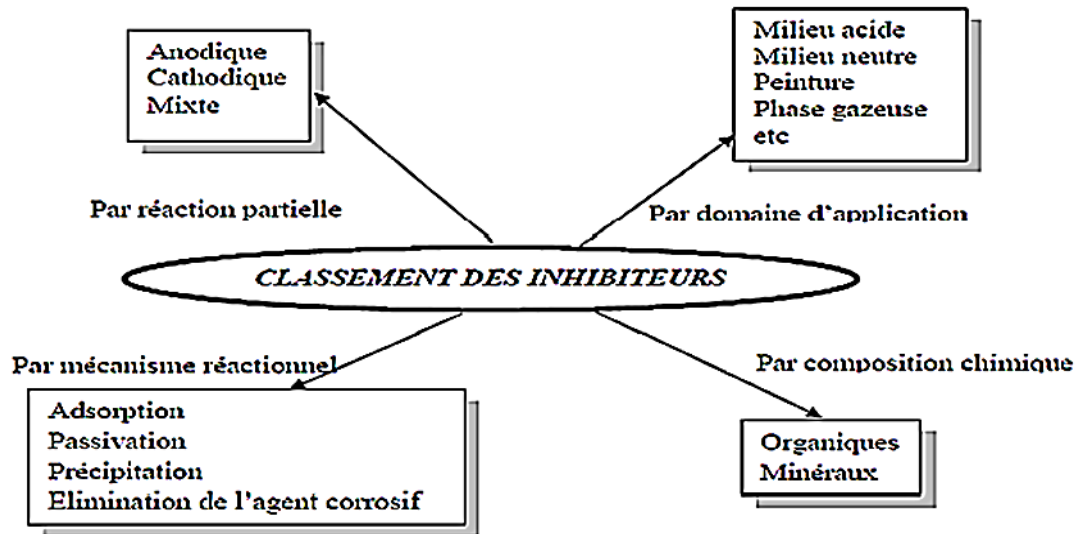


Figure 2.2: Classement des inhibiteurs de corrosion [24]

#### 2-5-1 Par influence sur les réactions électrochimiques partielles :

##### ➤ **Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles.

##### ➤ **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les orthophosphates, silicates, chromates,..etc. Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode [25].

##### ➤ **Les inhibiteurs mixtes**

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion.

#### 2-5-2 Par composition chimique:

##### ➤ **Les inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. La plupart de ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus



efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur.

L'utilisation d'inhibiteurs organiques est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques les plus utilisés sont des sous-produits de l'industrie pétrolière qui sont moins onéreux [26].

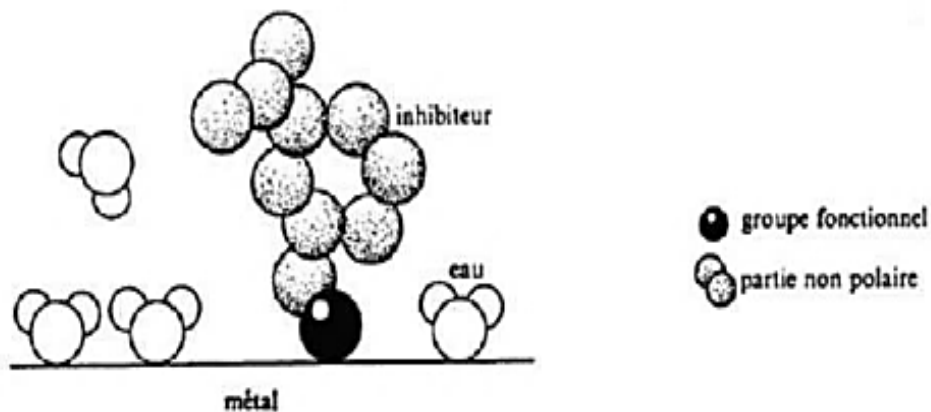


Figure 2.3: Adsorption d'un inhibiteur organique sur une surface métallique en milieu aqueux [27].

#### ➤ Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieu alcalins et presque jamais en milieux acide. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est règlement car ils créent des problèmes pour l'environnement [28].

#### 2-5-3 Par domaine d'application :

##### ➤ Inhibiteurs pour milieux neutres

Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. La corrosion en milieu neutre est due essentiellement à l'oxygène dissous et à la présence des ions agressifs tels les ions chlorures, sulfate et les nitrate.

##### ➤ Inhibiteurs pour milieux acides

Ils sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de métal lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage.

➤ **Inhibiteurs pour milieux organiques**

Ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs par exemple. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.

➤ **Inhibiteurs pour milieux gazeux**

Ils sont employés pour une protection temporaire des objets emballés pendant le transport et le stockage. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protège contre la corrosion atmosphérique [29].

2-5-4-Selon mécanisme réactionnelle :

➤ **Inhibiteurs d'adsorption**

La corrosion peut ralentir suite à la formation de couches moléculaires adsorbées. Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique [30]. Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons : liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

➤ **Inhibiteurs passivants**

La composition et la structure du film passivant peuvent jouer un rôle primordial sur le comportement électrochimique de l'acier ainsi que sur la résistance même de ce film par rapport à l'attaque localisée. Il est important de comprendre le rôle des anions inhibiteurs et d'identifier leur mode d'action.

➤ **Précipitation**

De nombreux inhibiteurs utilisés forment des couches superficielles par précipitation ou par polymérisation. Les polyphosphates ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) et les organophosphates font partie de cette catégorie d'inhibiteurs. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [30].

## 2-7 Les inhibiteurs sous formes de tensioactifs :

### 2-7-1 Définition :

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant une double affinité, ils sont composés d'une partie hydrophile (miscible dans l'eau) polaire et d'une partie hydrophobe (miscible dans l'huile) apolaire (Figure 2.5).

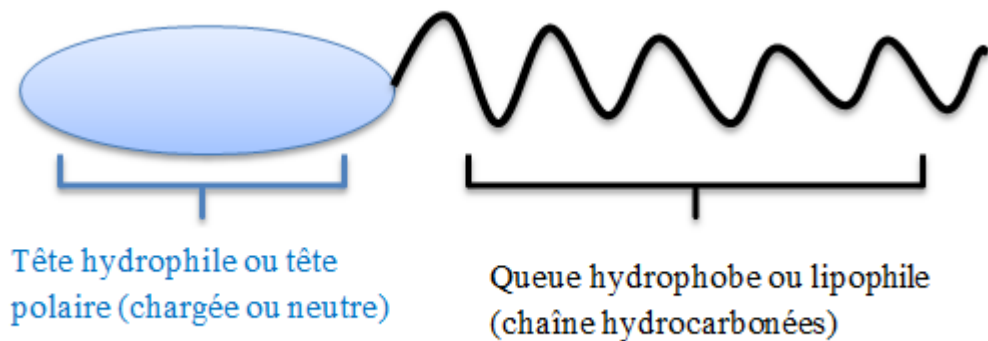






Figure 2.4: Structure schématique d'un tensioactif.

Les tensioactifs ont donc une affinité particulière pour les interfaces du type eau/huile et eau/air qui vont leur permettre de satisfaire leur double affinité. Cette propriété leur donne la capacité de diminuer l'énergie libre aux interfaces en diminuant la tension interfaciale ou superficielle des phases en contact.

### 2-7-2 Classification de tensioactif :

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés comme suit [31].

Tableau2.1 : Classification conventionnelle des tensioactifs.

Type de tensioactif	Charge de la partie lipophile	Schéma
Non ionique	Pas de charge	
Anionique	Négative	
Amphotère	Positive et négative	
Cationique	Positive	

a-Tensioactifs anioniques :

Ce sont les tensioactifs les plus utilisés dans les applications industrielles en raison de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents. Pour une détergence optimale, la chaîne hydrophobe est un groupe alkyle linéaire avec une longueur de chaîne de l'ordre de 12 à 16 atomes de carbone. Les chaînes linéaires sont préférées car elles sont plus efficaces et plus dégradables que les chaînes ramifiées [32]. Les groupements hydrophiles les plus couramment utilisés sont les carboxylates, les sulfates, les sulfonâtes et les phosphates. Une formule générale peut être attribuée aux agents de surface anioniques selon le type de tête hydrophile.

Tableau 2.2: Différents types de tensioactifs anioniques [10]

Groupe hydrophile	Formules générale
Carboxylates	$C_nH_{2n+1}COO^- Na^+$
Sulfates	$C_nH_{2n+1}OSO_3^- Na^+$
Sulfonâtes	$C_nH_{2n+1} SO_3^- Na^+$
Phosphates	$C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^- Na^+$

Avec n=8 à 16 atomes

b-Tensioactifs cationiques :

Les plus courants sont les composés d'ammoniums quaternaires les amines grasses à longue chaîne et les imidazolines. Ils sont généralement stables aux variations de pH et ont la capacité de tuer les micro-organismes ou au moins de retarder leur croissance. Ils sont compatibles avec les sels inorganiques alcalins et les non-ioniques et sont utilisés avec eux dans les agents de nettoyage pour détergents destinés au lavage de la vaisselle. Ils sont également utilisés en tant que revitalisants pour les cheveux, car ils s'adsorbent sur ces derniers en leur conférant douceur et propriétés antistatiques [33].

c-Tensioactifs amphotères :

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterionique en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grâce à leur capacité à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs amphotères

sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [34].

#### d-Tensioactifs non-ioniques :

Les tensioactifs non-ioniques comportent une partie hydrophile non chargée, les groupements hydrophiles les plus courants sont le groupement hydroxyle (ROH), le groupement éther (R-OR') et ester (R-CO-O-R'). Les propriétés de solubilisation dans l'eau d'un groupe hydroxyle ou d'un groupe éther sont faibles comparées aux sulfates ou sulfonâtes, si un seul groupe hydroxyle ou un groupe éther est présent, la longueur de la chaîne de l'hydrocarbure R ne sera que de 6 à 8 atomes de carbones avant que le produit ne devienne insoluble et présente de mauvaises propriétés tensioactives [35].

#### 2-7-3 Propriétés des agents tensioactifs :

Le comportement en phase des tensioactifs est déterminant pour la formulation de produits liquides et solides et pour leurs modes d'action, ainsi il est nécessaire de connaître les propriétés essentielles de ces composés afin de déterminer leurs domaines d'application et de comprendre les phénomènes observés [36] parmi ces propriétés on retrouve l'adsorption aux interfaces, tension superficielle, la balance hydrophile-lipophile HLB et la concentration micellaire critique (CMC).

##### ➤ **La concentration micellaire critique (CMC) :**

La CMC est par définition, la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se ressemblent sous forme de micelle (figure2-8) [37].

Quand la concentration des surfactants est voisine de celle de la CMC. Un phénomène d'agrégation se produit et donne des micelles sphériques, ellipoidales dans lesquelles les groupements hydrophiliques sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former le cœur de la micelle, qui est apolaire [37].

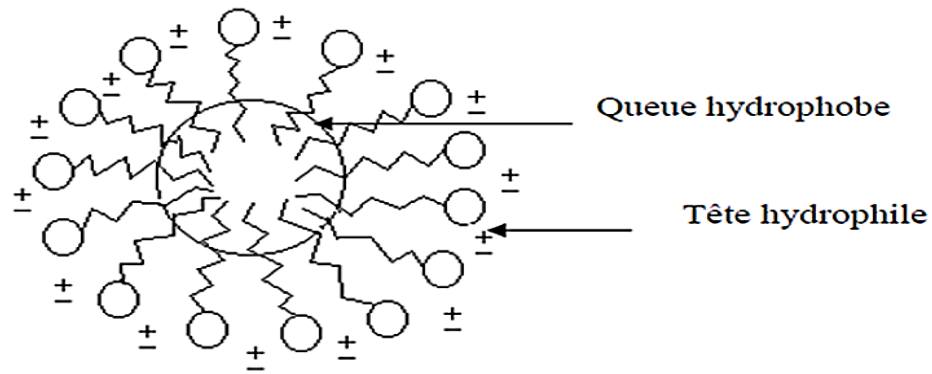


Figure 2.5 : Schématisation d'une formation de micelle directe.

## 2-8 Synthèse des sulfonâtes de pétrole à partir des produits pétroliers :

### 2-8-1 Sulfonation :

Les sulfonâtes sont obtenus par sulfonation, qui est l'introduction directe au sien d'une molécule, souvent un noyau aromatique, d'un groupe sulfonique ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ou du sel correspondant par substitution d'un atome d'hydrogène ou par addition sur une liaison multiple [38,39]. C'est une réaction gaz-liquide ou liquide-liquide quasi instantanée, hautement exothermique et réversible. Industriellement, elle est réalisée en système continu.

### 2-8-2 Les agents de sulfonation :

Les agents sulfonant les plus courants sont : l'acide sulfurique concentré, l'acide sulfurique fumant (oléum), le trioxyde de soufre et le dioxyde de soufre, mais les trois premiers sont les plus utilisés.

Tableau 2.3 : Comparaison des différentes performances des agents de sulfonation

Agent	Formule moléculaire	Phase	Réactivité
Acide sulfurique concentré	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Liquide	modérée
Acide sulfurique fumant (oléum)	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{SO}_3$	Liquide	importante
Trioxyde de soufre	$\text{SO}_3$	Gaz	Extrêmement réactif

2-8-3 Réaction de sulfonation :

La réaction générale de la sulfonation des coupes pétrolières est la suivante (Figure 2-10) :

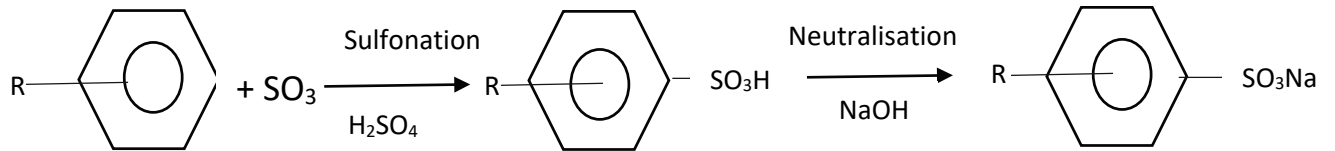


Figure 2.6: La réaction de sulfonation des coupes pétrolières.[39]

## CHAPITRE 3

### MATERIELS ET METHODES



## Introduction

A la lumière de ce qui a été présenté dans la recherche bibliographique, nous proposons dans la présente partie la réaction de sulfonation pour la synthèse d'un tensioactif anionique à base de fraction pétrolières et évaluer en deuxième lieu l'efficacité de ces sulfonates de pétrole comme surfactant dans l'inhibition.

La partie expérimentale est répartie en deux parties :

- Synthèse de surfactants anioniques à partir de deux coupes pétrolières ;
- Application de ces surfactants dans l'inhibition contre la corrosion d'acier X70 dans deux milieux agressif.

### 3-1 Matière première et réactifs :

#### 3-1-1 Matière première :

Les produits utilisés comme matière première de synthèse sont d'origine pétrolière : Kérosène et pétrole brut, fournis par la raffinerie de Hassi Messaoud. Ces produits sont obtenus à partir de la distillation atmosphérique du pétrole brut. Les températures initiale et finale de distillation sont consignées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1. Les températures initiale et finale, de distillation des produits pétroliers.

Coupe pétrolière	Température initiale (°C)	Température finale (°C)
Pétrole brut	40	380
Kérosène	142	247

#### 3-1-2 Les produits chimiques utilisés :

Les produits chimiques utilisés au cours des essais expérimentaux, leurs puretés et utilisations.

Tableau 3.2. Les principaux produits chimiques.

Les produits	formule chimique	Utilisations
Acide sulfurique 98%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Agent de sulfonation
Hydroxyde de sodium	NaOH	Comme agent de neutralisation

Alcool isopropylique ou propan-2-ol	$C_3H_8O$	Extraction des sulfonâtes
Chlorure de sodium	NaCl	Milieux corrosif
Alcool éthylique	$CH_3CH_2OH$	Agent purifiant
Acide chlorhydrique	HCl	Ajustement du pH et milieu corrosif
Chloroforme	$CHCl_3$	Test d'extraction par paires d'ions
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
Huile de paraffine	$C_nH_{2n+2}$	Pour le chauffage lors de la réaction de sulfonation.

### 3-2 Caractérisation des coupes pétrolières :

#### 3-2-1 Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures :

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 : paraffines, naphténiques et aromatiques. Plusieurs méthodes permettent de déterminer la composition des fractions pétrolières [42] parmi lesquelles : les méthodes utilisant les corrélations empiriques telles que la méthode ndPa de Robert et Riazi-Daubert. 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 ( $n_D^{20}$ ), la densité ( $d_4^{20}$ ) et le point d'aniline (Pa). Le système d'équation se présente comme suit :

$$X_{ar} = 1039.4n_D^{20} - 470.4 d_4^{20} - 0.315 Pa - 1094.3 \quad (3.1)$$

$$X_{np} = -1573.3 n_D^{20} + 840.15 d_4^{20} - 0.4619 Pa + 1662.2 \quad (3.2)$$

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

Où  $X_{ar}$ ,  $X_{np}$  et  $X_{pf}$  représentent respectivement les teneurs en composés aromatiques, naphténiques et paraffiniques.[12]

### 3-3 Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation des coupes pétrolières :

La synthèse des sulfonâtes nécessite trois étapes :

- a- La réaction de sulfonation ;
- b- Extraction des sulfonâtes de pétrole ;
- c- Purification.

#### a- la réaction de sulfonation :

##### Description du montage expérimental :

Le dispositif expérimental de la sulfonation comprend un ballon tricol en pyrex de 500ml, une ampoule d'addition, une ligne de dégazage, un cristalliseur et un thermomètre. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant toute la période de la réaction.

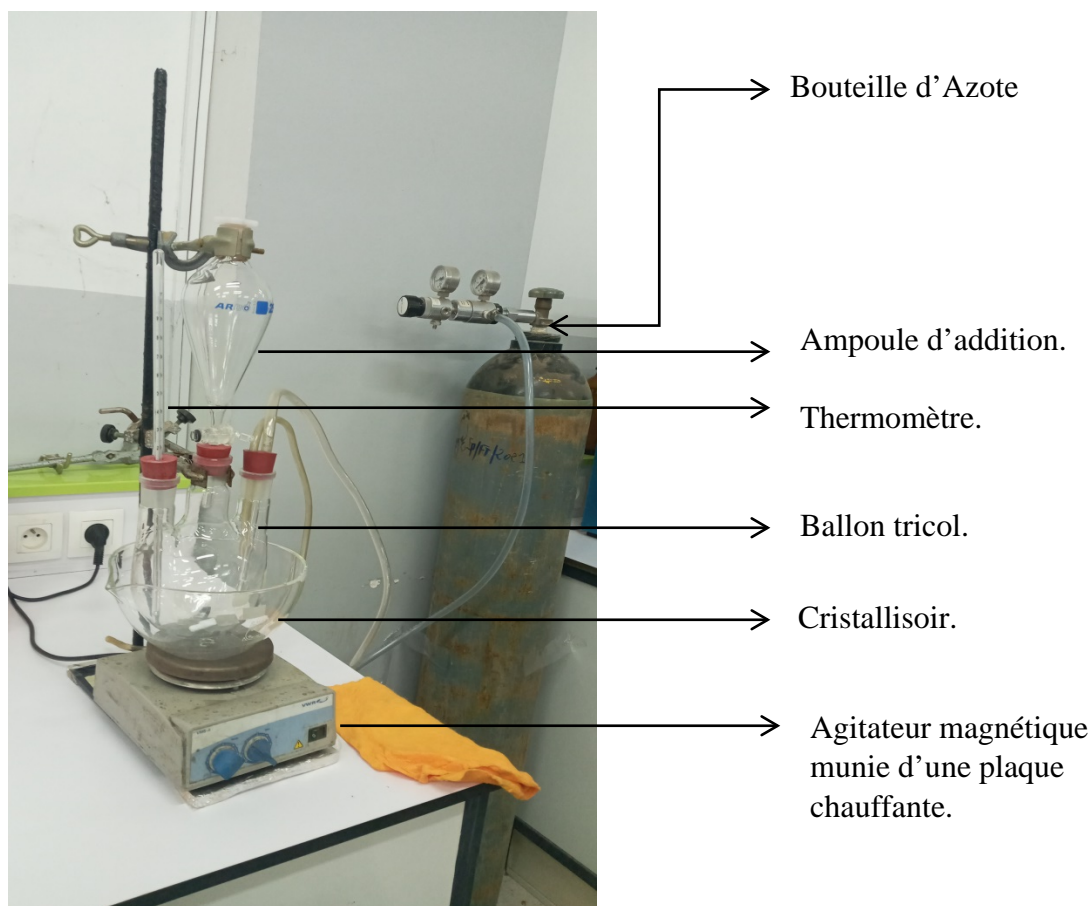


Figure 3.1 : dispositif expérimental.

Mode opératoire :

La sulfonation s'effectue en présence des agents de sulfonation dans notre cas l'agent de sulfonation est le  $H_2SO_4$ .

Au préalable on pèse une charge  $m$  de la coupe pétrolière ou encore du pétrole brut, l'ampoule d'addition est remplie d'un volume  $V$  d' $H_2SO_4$  (rapport fraction pétrolière/agent de sulfonation =10). L'ajout de  $H_2SO_4$  se fait goutte à goutte avec une forte agitation, une fois tout le volume de l'acide sulfurique versé au sein du ballon tricol on commence à chauffer notre bain d'huile de paraffine pour atteindre une température entre 55 et 60°C dès qu'on atteint les 55 °C on lance le chronomètre pour procéder à la réaction de sulfonation qui dure une heure.

Cette étape est répétée trois fois. A la fin de chaque réaction de sulfonation le contenu du ballon est versé dans une ampoule à décanter et laissé reposer pendant vingt-quatre heures.

Après décantation, deux phases sont obtenues, la phase inférieure qui est la plus dense représente la boue acide est récupéré. La phase supérieure constituée l'huile non sulfonée est recyclée pour une seconde réaction dans les mêmes conditions opératoires.

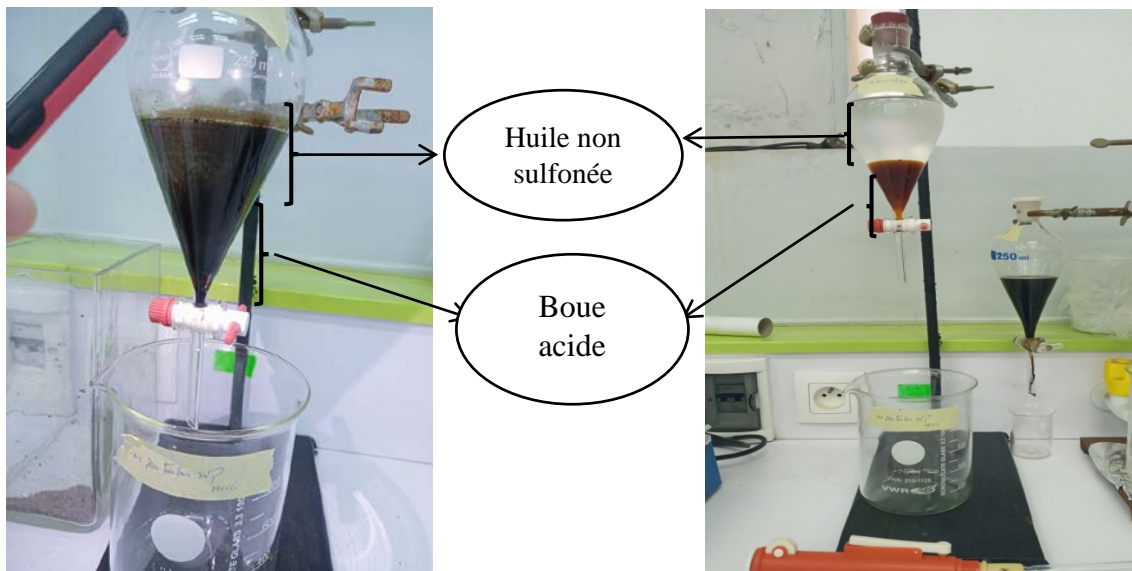


Figure 3.2 : Les deux phases obtenues après la réaction de sulfonation.

**b- Extraction des sulfonâtes :**

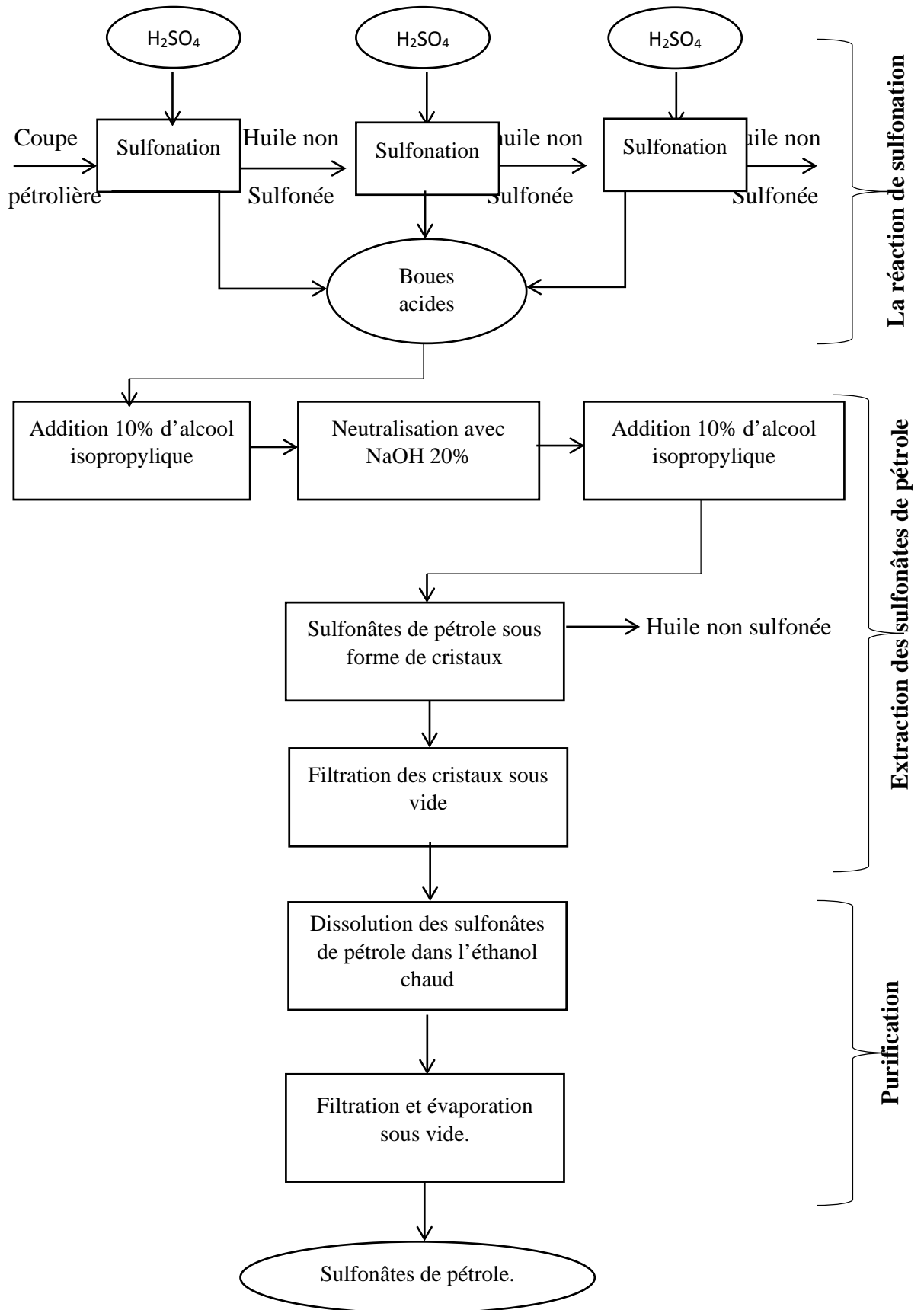
Aux boues acides récupérées, on leur additionne de l'alcool isopropylique dilué et on laisse le mélange décanter pendant 24h afin d'éliminer le maximum d'impuretés. Pour diminuer l'acidité du mélange, on procède à une neutralisation avec une solution de soude à 20% jusqu'à pH compris entre 7-8.

Une fois la neutralisation terminée, on rajoute au mélange 10% en volume d'alcool isopropylique dilué dans l'eau, on laisse le mélange au réfrigérateur pendant 24h voir 48h et on récupère la phase inférieure sous forme de cristaux.

Le produit soutiré contient encore beaucoup d'eau. Pour éliminer cette eau, on procède à une filtration sous vide.

**c- Purification :**

Pour purifier notre produit, on le dissout dans de l'alcool éthylique à chaud (50°C). Puis le mélange est filtré cette opération est répétée cinq fois dans notre cas. Enfin l'alcool et les traces d'eau sont évaporés sous vide dans un rota vapeur à 90°C pendant 45min afin d'obtenir notre produit sous forme de poudre blanchâtre pour le kérosène et marron pour le pétrole.



La figure 3.1 : schématisation du procédé général de synthèse.

### 3-4 Caractérisation du tensioactif synthétisé :

#### 3-4-1 Caractérisation par des méthodes spectroscopiques :

##### a- Spectroscopie UV :

La spectroscopie UV-Visible est indispensable pour une approche expérimentale d'identification de la nature de la liaison et de la détermination de la concentration des 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<sup>3</sup> 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.

##### b- Spectroscopie IR :

Pour s'assurer que le produit obtenu lors de la réaction est bien celui attendu, la spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes idéales pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. Le pastillage de notre produit synthétisé dans du bromure de potassium nous a permis de le caractériser en utilisant un spectrophotomètre type SHIMADZU type FTIR 8900.

#### 4-4-2 Extraction par formation des paires d'ions

On prépare une solution qui contient du chloroforme et l'indicateur coloré cationique (bleu de méthylène). À l'aide d'une pipette on prélève un volume de solution préparé et on l'introduit dans un tube à essai. Ensuite on dissout une quantité de tensioactif dans l'eau et on ajoute ce dernier dans le tube et agite les deux solutions puis laisse reposer.

#### 3-4-3 Détermination de la concentration micellaire critique

La détermination de la concentration micellaire critique peut se faire par plusieurs techniques impliquant plusieurs appareils. Parmi les méthodes les plus rapides et précises, on trouve la méthode conductimétrique. La concentration micellaire critique a été déterminée en mesurant les conductivités de différentes concentrations dans l'eau distillée à température ambiante (25°C) et à différentes températures ainsi que dans le NaCl 3% pH=3. Cette conductivité définit la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé pour la mesure est un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments.

3-5 Méthode d'étude des inhibiteurs de corrosion :3-5-1 Méthode de gravimétrie :

Les essais de la gravimétrie ont été réalisés dans des béchers de 100ml contenant un volume de 80ml de solution corrosif sans et avec inhibiteur. Les dimensions des échantillons utilisés sont mesurées à l'aide d'une règle précise (largeur, longueur et épaisseur). Les échantillons sont pesés avant puis fixés à l'aide des pinces en plastique et immergés verticalement, et à température ambiante constante de 30°C.



Figure 3.3 : Dispositif de la gravimétrie.

3-5-2 L'acier au carbone utilisé :

Dans ce travail, nous avons utilisé la nuance d'acier au carbone X70 qui est l'acier utilisé dans la fabrication des pipelines dans l'industrie pétrolière. La composition chimique d'acier au carbone X70 est donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.3. Composition chimique de l'acier grade API X70

	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo
%	0.125	1.680	0.270	0.051	0.040	0.021
<b>X70</b>	S	Cu	Ti	Nb	Al	p
	0.005	0.045	0.003	0.033	0.038	0.012



### 3-5-3 Préparation de l'échantillon :

L'objectif de cette préparation est d'avoir des surface plane et propre afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, pour cela les échantillons subissent avant chaque essai un prétraitement , qui est un polissage de la surface, il est réalisé à l'aide d'une polisseuse sous jet d'eau distillée, en utilisant du papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (80,100,280,320,400,600,800,1000,1200 et 2000 mesh). Après le polissage, l'échantillon subit un rinçage à l'eau, suivi d'un dégraissage avec de l'acétone. L'échantillon est alors fixé à l'aide d'une pince en plastique puis immergé rapidement dans l'électrolyte.

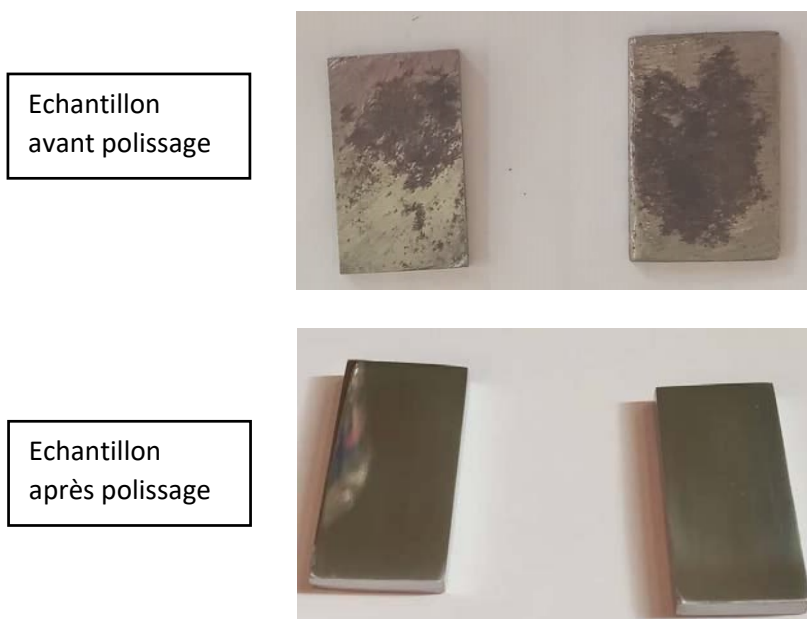


Figure 3.3 : Echantillons avant et après polissage.

### 3-6 Les milieux corrosifs :

La mesure de l'efficacité de l'inhibiteur par la méthode de gravimétrie est effectuée dans deux milieux agressifs qui sont :

- Le premier milieu : Une solution aqueuse à 3% de chlorure de sodium à partir d'une solution commerciale de NaCl, le pH de la solution est ajusté à 3 avec de l'acide HCl.
- Le deuxième milieu : Une solution aqueuse d'acide Hydrochloride à la concentration (1M de HCl) a été obtenue en diluant un volume V de HCl à partir d'une solution commerciale d'HCl (37%) de densité 1.18 dans un litre d'eau distillée.

**CHAPITRE 4**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

Dans ce chapitre nous allons exposer les résultats de synthèse, de caractérisation spectroscopique et physico-chimiques des produits de la sulfonates obtenus. Des discussions et des interprétations seront données au fur et à mesure.

#### 4-1 Teneurs en familles d'hydrocarbures :

Les teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières ont été calculées à partir des équations empiriques (3-1), (3-2), (3-3). L'utilisation de ces équations a nécessité la connaissance des propriétés physique telles que la densité ( $d_{20}^4$ ), l'indice de réfraction ( $n_{20}^4$ ) et le point d'aniline (Pa). Ces dernières ont été fournies par la raffinerie. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1 qui suit :

Tableau 4.1 : Propriétés physicochimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des produits pétroliers.

Propriétés des produits	$d_{20}^4$	$n_{20}^4$	Pa (°C)	$X_{ar}(\%)$	$X_{np}(\%)$	$X_{nf}(\%)$
Pétrole brut (PB)	0.787	1.4391	58.8	12.77	32.10	55.13
Kérosène (KE)	0.792	1.4520	64	22.19	13.61	64.2

$X_{ar}$  : teneur en aromatiques.

$X_{nf}$  : teneur en paraffiniques.

$X_{np}$  : teneur en naphthéniques.

Les résultats obtenus montrent que les composés paraffiniques sont les composés prédominants dans le brut Algérien.

Nous constatons également que la coupe pétrolière kérosène contient le taux d'aromatique le plus élevé, donc c'est le composé le plus intéressant pour la synthèse des sulfonates de sodium car cette dernière permet d'obtenir un taux plus important en para-alkyl benzène sulfonates de sodium.

#### 4-2 Le rendement en produit de sulfonation des coupes pétrolières :

Les tensioactifs synthétisés sont sous forme de poudre de couleur blanchâtre et marron pour le kérosène et le pétrole brut comme matière première respectivement.

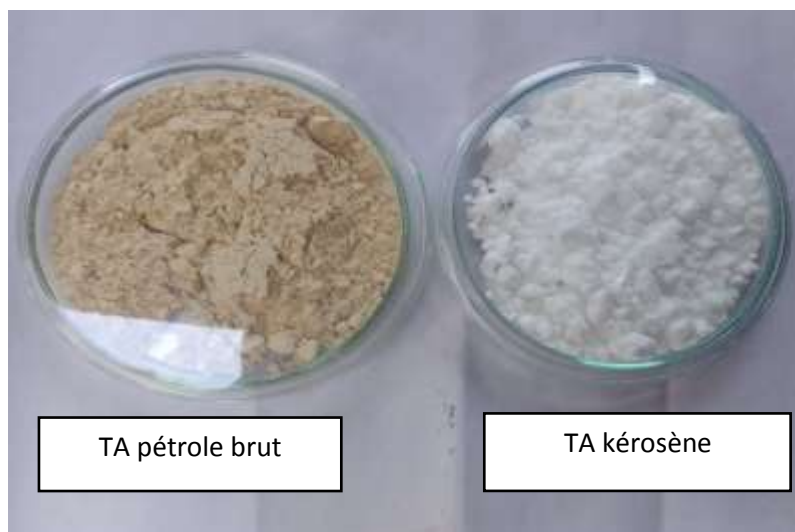


Figure 4.1 : Aspect des produits synthétisés.

Les rendements des produits finaux obtenus sont calculés par rapport à la quantité initiale des produits pétroliers. Ils sont regroupés dans le tableau 4.3 ci-dessous.

Tableau 4.3 : Les rendements des produits finaux.

Les produits finaux	TA Pétrole brut	TA Kérosène
Le rendement (%)	14.22	21

D'après ces résultats, les rendements des produits sont directement liés à la teneur en aromatiques de la fraction considérée. Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet CLAYDEN[12.40] montre que lors de la sulfonation des alkyl benzènes, environ 40% de para est isolé sous forme de sel sodium.

#### 4-3 Caractérisation du tensioactif synthétisé

##### 4-3-1 Caractérisation par des méthodes spectroscopiques

###### a- Spectroscopie UV

Le tableau (4-4) représente les différentes longueurs d'onde du maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) des produits synthétisés.

Tableau 4.4: Les longueurs d'onde du maximum d'absorption des produits synthétisés

Tension synthétisés	Les longueurs d'onde maximum (nm)
TA PB	236.5
TA KE	270.5

On remarque que le maximum d'absorption concernant les tensions synthétisées respectivement à partir des coupes pétroliers pétrole brut et kérosène, est compris entre 236.5 et 270.5nm (Figure a.1 et a.2 présenté en annexe). Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature ou la présence de composés aromatiques est confirmée entre 220 et 280nm [41].

A ce stade de la caractérisation, on ne peut pas encore prouver rigoureusement que la réaction de sulfonation a réellement eu lieu. Pour vérifier la présence de fonctions sulfonâtes et des groupements para-sulfonâtes, la spectroscopie IR a été utilisée.

#### b- Spectroscopie IR :

Les spectres IR des différents tensioactifs synthétisés sont illustrés par la figure 4.2 et 4.3. Le tableau 4.5 résume les résultats obtenus.

**Tableau 4.5 :** le nombre d'ondes et les types de liaisons présentes dans les produits synthétisés. (b.1 annexe)

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Liaison ou groupement	Composé
625.75 614	S-C	TA kérosène TA pétrole brut
1110.03 1144.21	$\text{RSO}_3\text{H}$	TA kérosène TA pétrole brut
2101.81-2184.74 2094.62-2344.72	C=C	TA kérosène TA pétrole brut

Les résultats de l'IR confirment la présence des groupements sulfonâtes dans nos produits synthétisés.

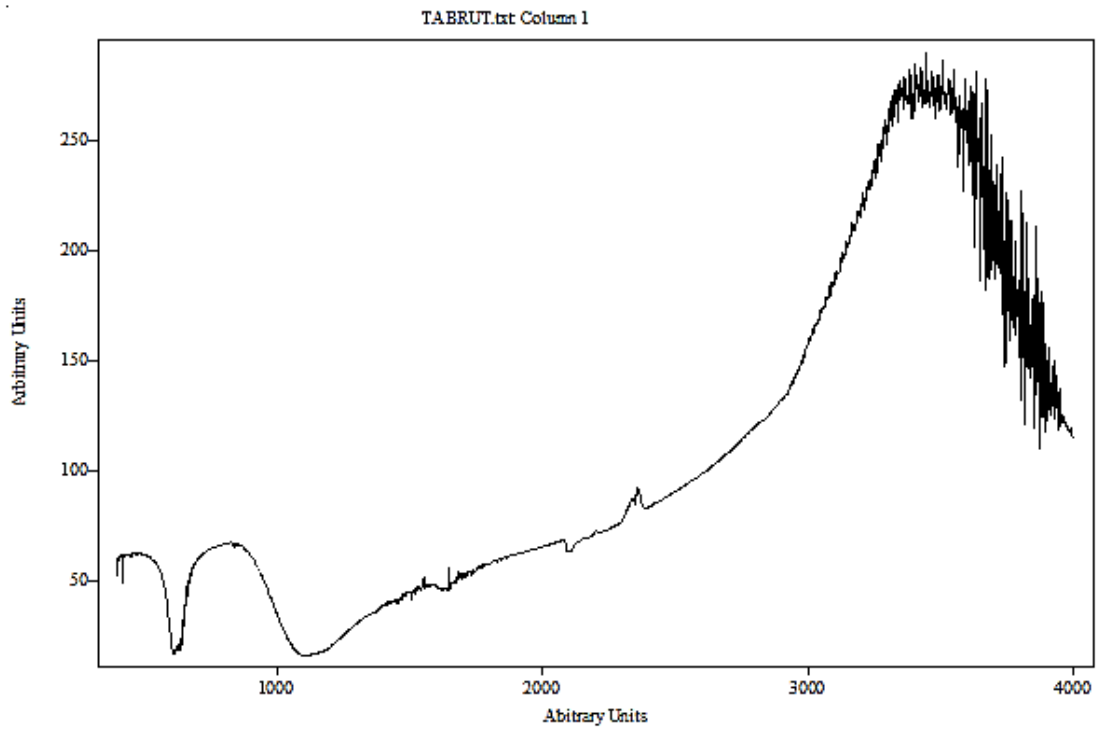


Figure 4.2 : Le spectre IR du tensioactif pétrole brut.

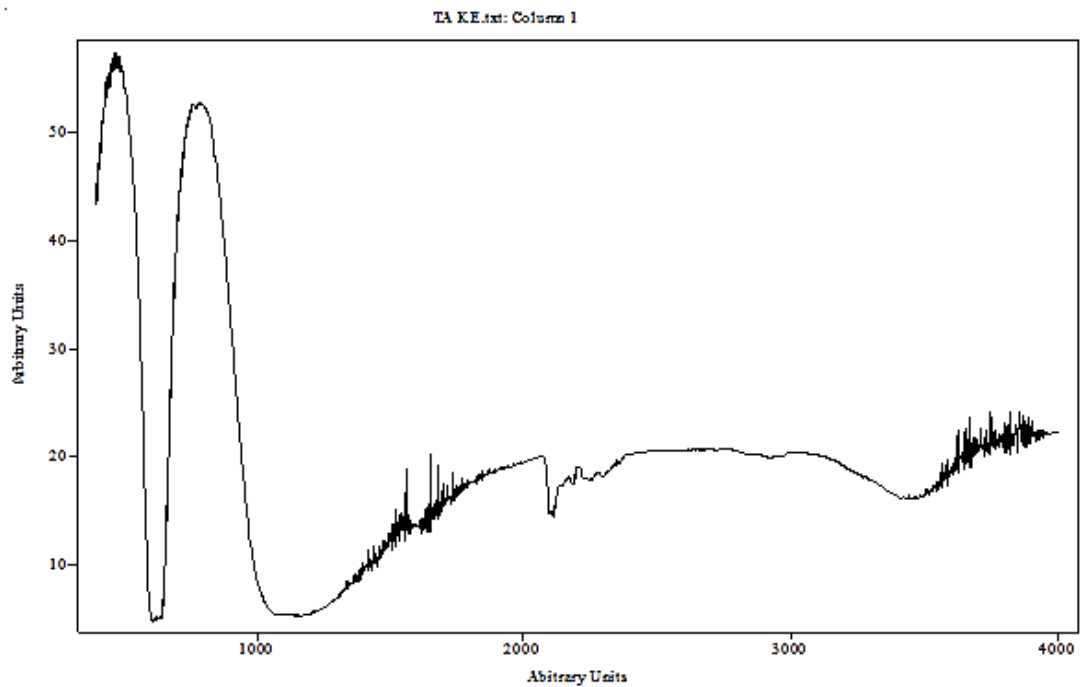


Figure 4.3 : le spectre IR du tensioactif kérosène.

4-3-2 Extraction par paires d'ions :

Après l'ajout des deux solutions qui sont le bleu de méthylène qui est un indicateur coloré cationique dissous dans du chloroforme et le tensioactif dissout dans de l'eau distillée, on remarque la présence de deux phase dont la partie inférieure de couleur bleu causé par la présence du bleu de méthylène dissout dans le chloroforme et la partie supérieure qui représente la solution du tensioactif.

Après agitation manuelle, on observe le passage de l'indicateur de la phase inférieure vers la phase supérieure ce qu'on appelle les paires d'ions qui est une association entre deux ions de charge opposée, dans notre cas l'association du bleu de méthylène qui est de charge positive avec notre tensioactif qui est de charge négative.

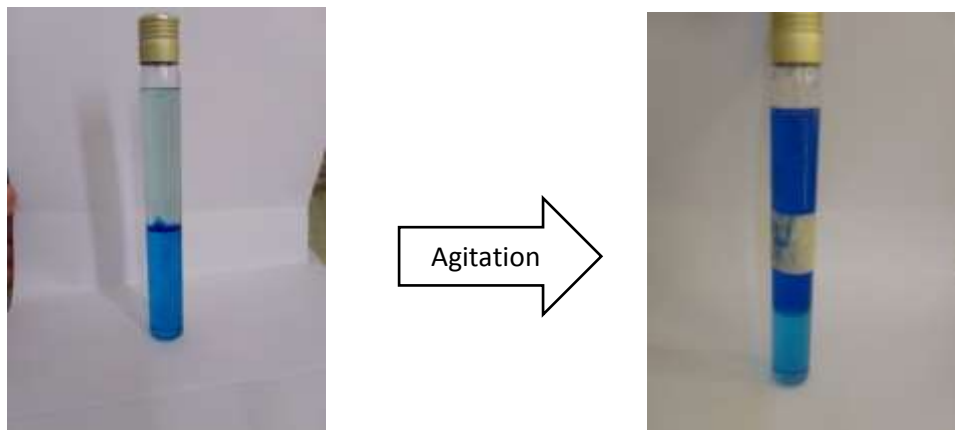


Figure 4.4: Test d'extraction par paires d'ions pour le tensioactif kérosène.

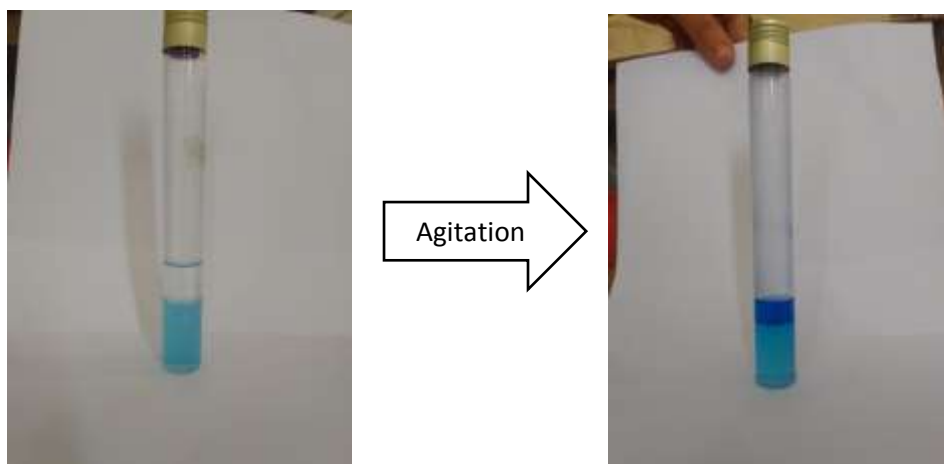


Figure 4.5: Test d'extraction par paires d'ions pour le tensioactif pétrole brut.

Les résultats du test d'extraction par paire d'ions confirment que nos deux tensioactifs sont anioniques.

#### 4-4 Détermination de la CMC :

##### 4-4-1 Etude de la CMC à différentes concentrations et milieux :

Les concentrations micellaires critiques des différents tensioactifs synthétisés ont été déterminées par la méthode des conductivités à différentes concentration dans l'eau distillée à 25°C et à différentes températures ainsi que dans une solution de 3% de NaCl à 25°C. Les figures(c.1,c.2,c4,c5), données en annexe montrent les variations de la conductivité en fonction de la concentration en produits synthétisés.

**Tableau 4.6 :** Valeurs de la CMC des tensioactifs synthétisés dans l'eau distillée et NaCl (T=25°C).

CMC \ Milieux	Solution de 3% NaCl pH=3	Eau distillée
TA kérosène (g/L)	0.12	0.17
TA pétrole Brut (g/L)	0.185	0.205

Le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière pétrole brut présente la valeur de la CMC la plus grande (0.205 g/l dans l'eau distillée et 0.185 g/l dans le NaCl 3% pH=3).

Le tableau 4.6 montre la diminution de la CMC en présence de NaCl. D'après Yang et al[12], 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 concentration plus faibles et donc une micellisation.

A partir de ces concentrations, toute addition supplémentaire participe à la formation de micelles. La CMC est principalement contrôlée par la longueur de la



chaîne aliphatique : elle diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle en raison de l'augmentation des interactions attractives hydrophobe entre chaîne.

#### 4-4-2 Etude de la CMC à différentes températures:

L'effet de la température sur la CMC a été étudié en faisant varier la température entre 10 et 40°C. Cette étude est réalisée pour les deux tensioactifs et dans l'eau distillée. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau qui suit et les figures (c.3 c.6 présenté en annexe), respectivement pour les tensioactifs : kérosène et pétrole brut.

**Tableau 4.7** : l'évaluation de la CMC des tensioactifs synthétisés dans l'eau distillée à différentes températures.

Milieu	Eau distillée			
Température CMC	10°C	20°C	30°C	40°C
TA Kérosène (g/l)	0.172	0.184	0.2	0.216
TA Pétrole brut (g/l)	0.2	0.203	0.206	0.222

On remarque que quelle que soit la température du milieu dans lequel est dissout le tensioactif, la conductivité de ce milieu évolue de la même façon que celle décrite précédemment lorsqu'on augmente la concentration en tensioactif.

En effet, une tendance à l'augmentation de la CMC est enregistrée lorsque la température du milieu augmente. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus par Huiber et al [40] qui confirment également que la valeur de CMC d'un grand nombre de tensioactifs anionique augmente d'une façon modérée lorsqu'on augmente le température du milieu.

#### 4-5 Méthode d'évaluation des inhibiteurs de corrosion :

##### Test de gravimétrie :

On immerge les échantillons préparés de l'acier X70, dans deux milieux corrosifs en absence et en présence de l'inhibiteur (TA PB et TA KE) avec les concentrations compris entre 20 et 200 ppm, après plusieurs durées d'immersion : 2h, 4h et 5h à la température 28-30°C.

Les figures (d.1, d.2 en annexe) représentent la variation de la vitesse de corrosion qui est déterminée par l'équation (2-7). Elle dépend de l'agressivité du milieu corrosif. L'efficacité inhibitrice (pouvoir protecteur d'un inhibiteur) E (%) est donnée par la relation (2-8).

Le tableau 4. Regroupe les valeurs de la vitesse de corrosion, de l'efficacité inhibitrice, qui ont été effectués dans les mêmes conditions, pour différentes concentration en tensioactifs testés et différents milieux.

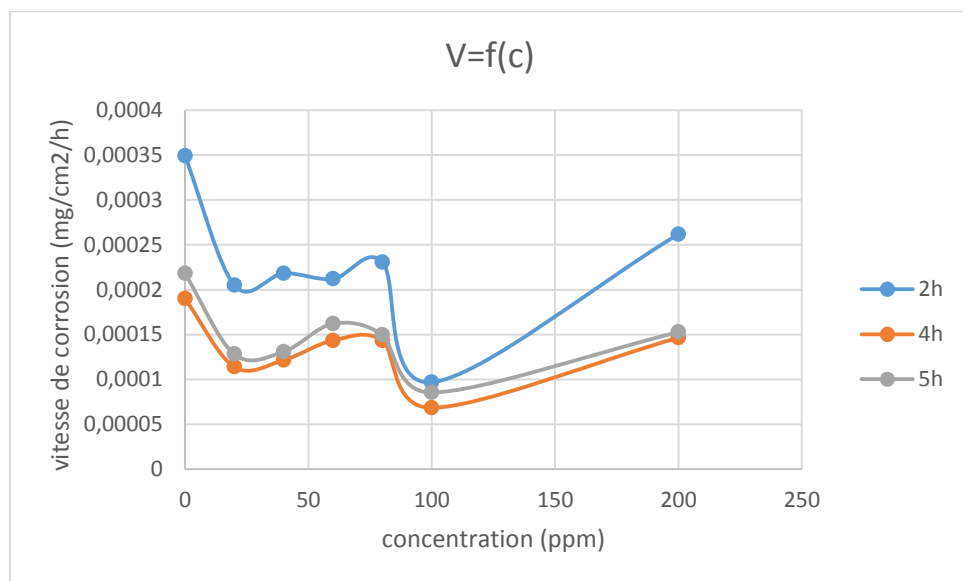


Figure 4.6: La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution 1M HCl, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion

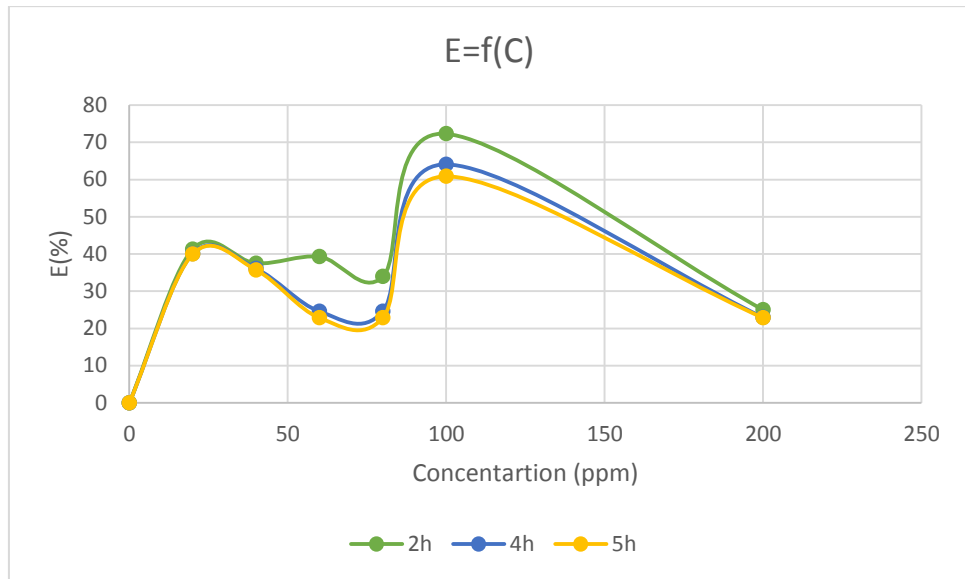


Figure 4.7: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution 1M HCl, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion.

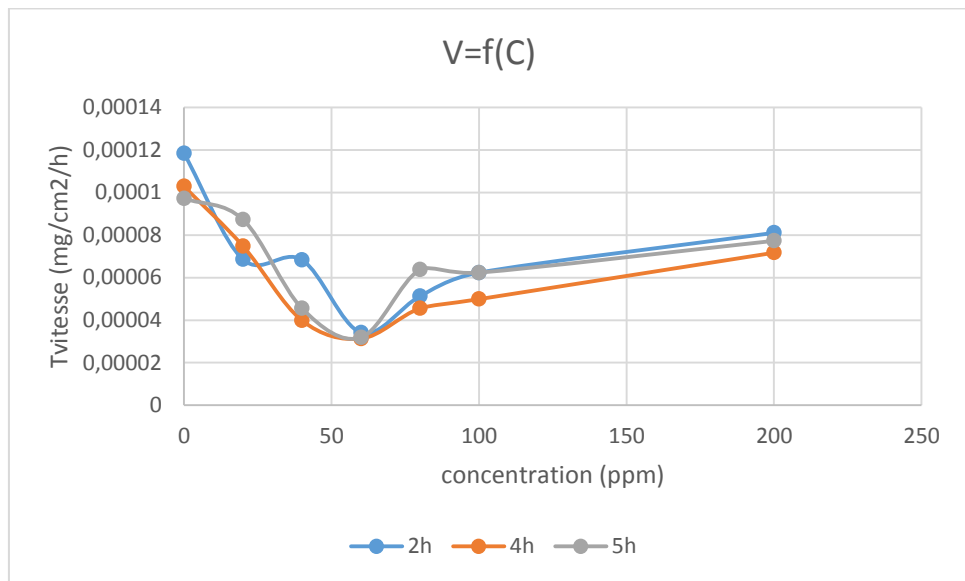


Figure 4.8: La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion

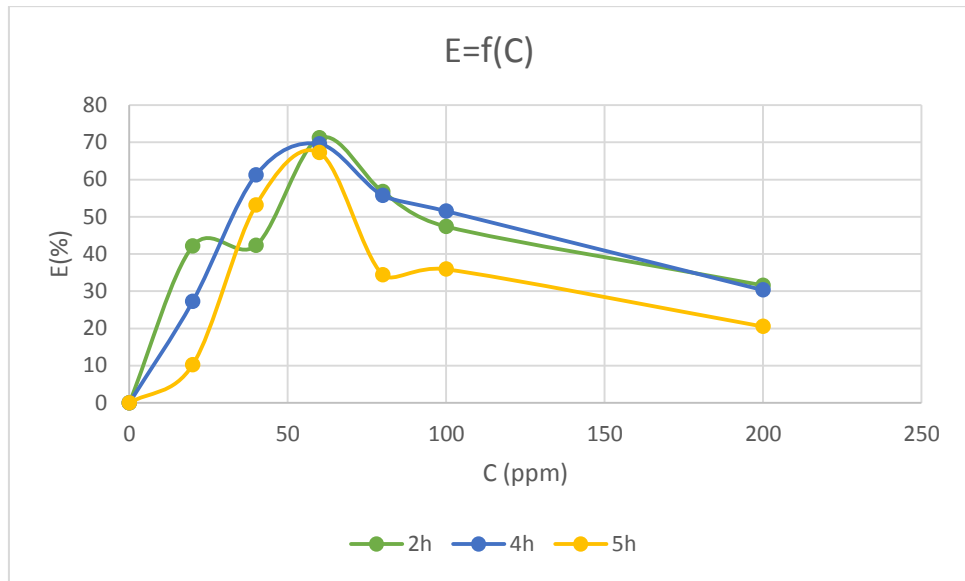


Figure 4.9: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TA PB après 2h, 4h et 5h d'immersion.

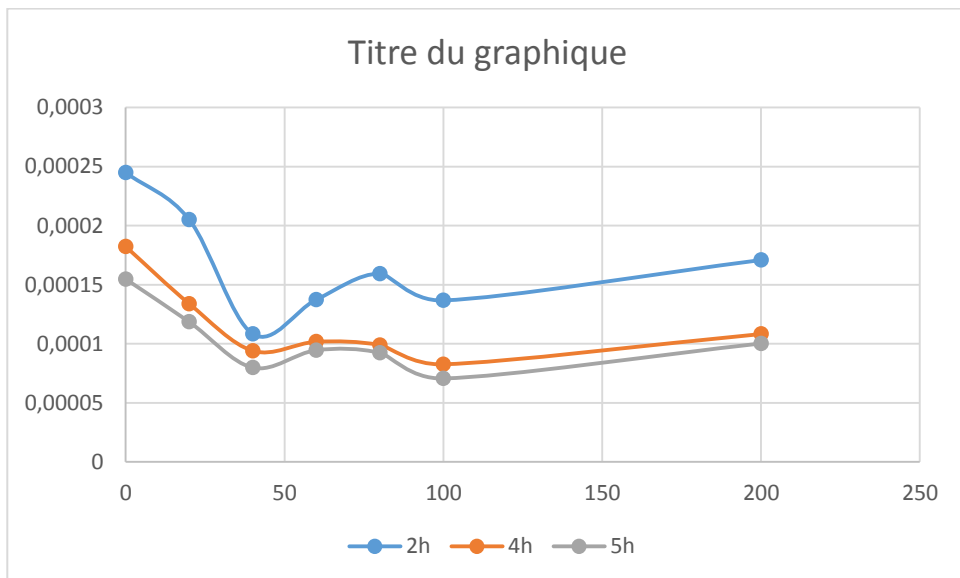


Figure 4.10 : La vitesse de corrosion de l'acier X70 dans une solution HCl 1M, en présence et en absence de TAKE, après 2h, 4h et 5h d'immersion

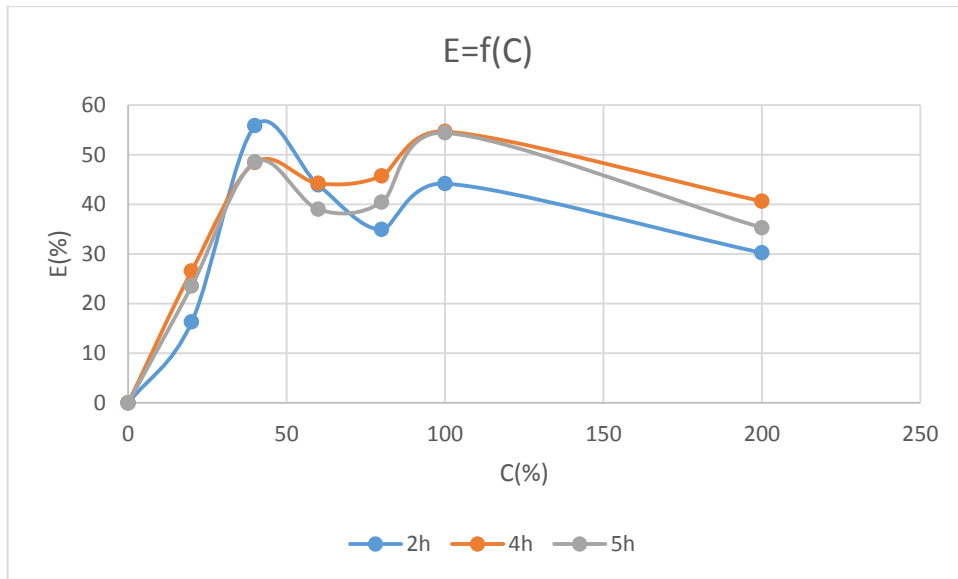


Figure 4.11: Efficacité inhibitrice de l’acier X70 dans une solution HCl 1M, en présence et en absence de TAKE après 2h, 4h et 5h d’immersion.

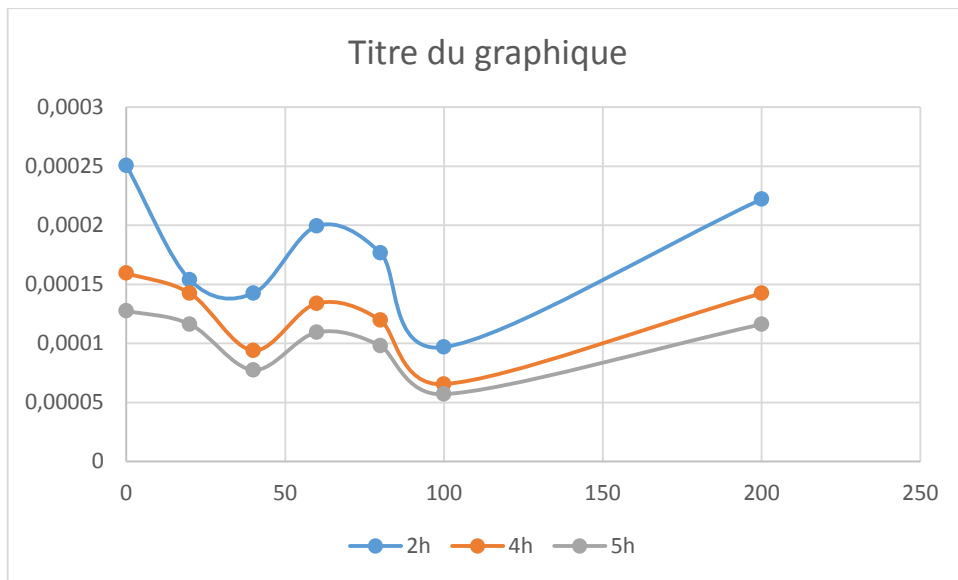


Figure 4.12: La vitesse de corrosion de l’acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3, en présence et en absence de TAKE après 2h, 4h et 5h d’immersion.

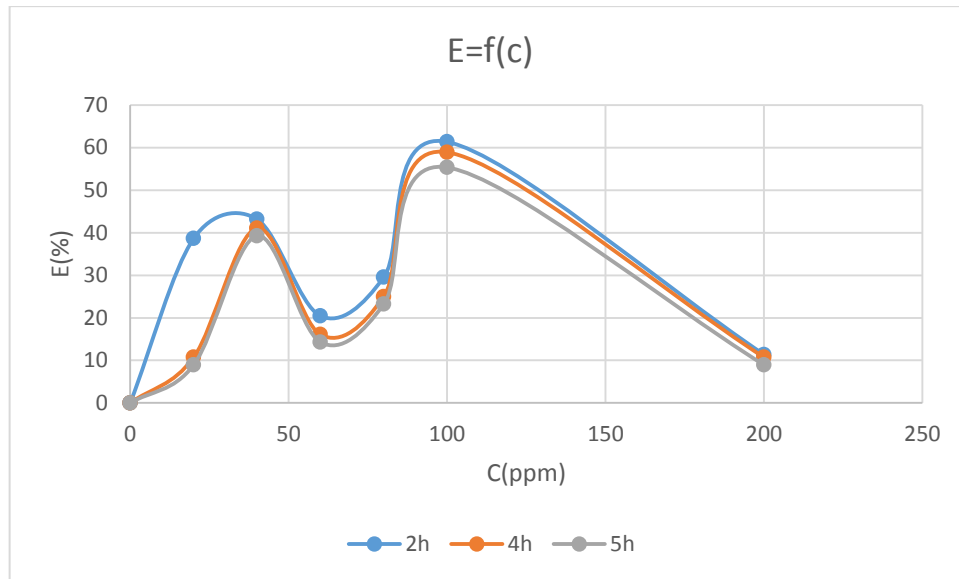


Figure 4.13: Efficacité inhibitrice de l'acier X70 dans une solution NaCl 3% pH =3 , en présence et en absence de TAKE, après 2h, 4h et 5h d'immersion.

L'examen de ces figures (4.6 à 4.13) nous permet de relever les constatations suivantes :

- La vitesse de corrosion diminue en présence des deux inhibiteurs et dans les deux milieux.

Cette diminution de la vitesse de corrosion est vraisemblablement due à l'adsorption des molécules de l'inhibiteur à la surface du métal et la formation d'une couche barrière ou film moléculaire entre le métal et le milieu corrosif selon Obot.[10]

- Les deux tensioactifs testés présentent un bon pouvoir inhibiteur à temps d'immersion 2h.

Le TA pétrole brut présente une meilleure inhibition pour une concentration de 100 ppm avec une efficacité de 72% dans le milieu HCl 1M et une efficacité de 71% pour une concentration de 60ppm dans le milieu NaCl 3% pH=3.

Pour le TA kérosène présente une meilleure efficacité qui est de 55% dans un milieu HCl 1M pour la concentration de 40 ppm et pour le milieu NaCl 3% pH =3, la meilleure efficacité est de 61% pour une concentration de 100ppm. Le TA pétrole brut est efficace dans les deux milieux.

- L'étude de Hamitouche[12] a montré que les produits synthèses à partir du kérosène et pétrole brut possèdent un pouvoir inhibiteur remarquable dans le milieu NaCl 3% pH=3. Ces inhibiteurs peuvent être classés par leur pouvoir dans le sens TA kérosène <TA pétrole brut. En termes d'efficacité, ils atteignent des valeurs respectivement de l'ordre 68.14 % et 76.6%. ce qui très proche de nos résultats retrouvés.
- L'efficacité diminue dans l'ordre suivant : TA kérosène > TA pétrole brut. Ce comportement peut être attribué à la meilleure adsorption des molécules de TA pétrole brut.

Les tensioactifs qui ont la partie hydrophobe la plus longue, forment une couche plus épaisse, et donc, produiront un meilleur isolement du matériau.

## CONCLUSION

L'objectif de notre travail était d'étudier le pouvoir d'inhibition, des tensioactifs anioniques synthétisés par sulfonation de produits pétroliers, vis à vis de la corrosion de l'acier X70. A partir de coupes pétrolières et du pétrole brut algérien : kérosène et pétrole brut, nous avons pu obtenir des tensioactifs désignés respectivement : TA kérosène et TA pétrole brut, dont le pouvoir d'inhibition est intéressant.

En premier temps, la réaction de sulfonation réalisée à permet d'obtenir des rendements appréciables de 21% pour le TA kérosène et 14.22% pour le TA pétrole brut. Les produits synthétisés obtenus ont été caractérisés par des analyses spectroscopiques, IR et UV qui ont confirmé l'existence de bandes d'adsorptions des fonctions sulfonates. Nous avons pu montrer également par la mesure d'une propriété physico-chimique qui est la CMC dans milieu salin et à différentes températures, ainsi qu'un test visuel qui est l'extraction par paires d'ions. Il ressort de cette première partie que la CMC diminue dans le milieu salin de 0.17 à 0.12 g/l pour le TA kérosène et de 0.205 à 0.185g/l, et on conclut aussi que la CMC augmente avec l'augmentation de la température.

L'étude du comportement de l'inhibiteur synthétisé dans de l'acier X60 dans deux milieux corrosifs, constitués de NaCl 3% à pH=3 et HCl 1M, à une température de 30°C, a montré que nos deux tensioactifs possèdent un pouvoir inhibiteur intéressant dans les deux milieux considérés. Une comparaison de l'action de ces inhibiteurs permet de classer leur pouvoir TA kérosène < TA pétrole brut. En termes d'efficacité, ils atteignent dans le milieu acide des valeurs respectivement de l'ordre 72% et 55%, et pour le milieu salin leurs efficacités atteignent des valeurs respectivement de l'ordre 71% et 61%.

Finalement, cette étude a permis, par une simple sulfonation de produits locaux, d'aboutir à des tensioactifs qui possèdent un pouvoir inhibiteur relativement satisfaisant dans deux milieux différents. Il serait intéressant de compléter cette étude par des tests dans des milieux corrosifs réels, ou encore par des examens électrochimiques approfondie afin de mieux comprendre la cinétique d'adsorption ou des examens de morphologie de surface avant et après immersion.



## *Les Références bibliographiques*

- [1] : Article de ARIA, la référence du retour d'expérience sur accidents technologiques. N°26252-19/01/2004. <http://Aria.developpement-durable.gouv.fr/accident/26252/>.
- [2] : Dabosi, F et Bernager, G, corrosion localisée, Edition de physique, Paris, (1994).
- [3] : BENSABRA, Dr Hakim. Cours de corrosion et protection des métaux. Université de Jijel, 2016, p.3
- [4] : DAUFIN, Georges et TALBOT, Jean. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. 1971, vol.51, no 507, p.375-398.
- [5] : XU, Dake, LI, Yingchao, et GU, tingyue. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria. Bioelectrochemistry, 2016, vol. 110, p.52-58.
- [6] : Bensabra H (2016). Cours de Corrosion et Protection des Métaux (consulté le 27/4/2019). Université de Jijel.  
Disponible sur : <http://elearning.univjijel.dz/elearning/mod/resource/view.php?id=2772>.
- [7] : cour, MCE-200. Dégénération des matériaux : Corrosion. Technologie des matériaux.
- [8] : HICHAM, EL BACOURI. Étude de l'inhibition de corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. Mémoire du diplôme d'études supérieures approfondies, Université mohammed premier faculté des sciences ouajda.
- [9] : Nour El Houda MOKTAR, Abdelkader KESSAB, mémoire de fin d'étude. Corrosion des pipelines : Application au trancon Haoud ELHamra. 2020. université Abdelhamid Iben Badis Mostaganem.
- [10] : Kouache.A Thèse de magistère : Ammonium quaternaire du platformat synthèse et application a l'inhibition de la corrosion acide d'acier, Université Saad dahlab Blida 2011/2012.
- [11] : BOUTEILLER , Véronique, CHERRIER, Jean-Francois, L'HOSTIS, Valérie, et al. Influence of humidity and temperature on the corrosion of reinforced concrete prisms. European journal of environmental and civil engineering, 2012, vol. 16, no 3-4, p.471-480.

- [12] : :HAMITOUCHE, mémoire de magister, étude de l'efficacité inhibitrice de quelques tensioactifs, synthétisés à partir de coupes pétrolières dans la lutte contre la corrosion interne des pipelines. Université de Saad DAHLEB Blida.
- [13] : BERANGER, Gérard et MAZILLE, Henri. Les facteurs de la corrosion. Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, 2004, p.32-33.
- [14] :MOKYAR, KESSAB, mémoire de Master académique, corrosion des pipelines : applications au trancon Houad ELHamra
- [15] :ELBAKOURI, Hicham. Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique. 2000. Thèse de doctorat, université de Maroc.
- [16] : JAUBERT, Lionel. Etude de la corrosion uniforme d'acier non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. 2004. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [17] :Stéphane Sainson «Inspection en ligne des pipelines. Editions TEC & DOC 2007.
- [18] : C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta*, (1974) 355.
- [19] : CHCHOU, I., Étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la théorie, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone XC38. 2011.
- [20] : M.Lebrini, thèse de doctorat d'état. « Synthèses et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide» (2006).
- [21] : C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochimica Acta*, (1974) 355
- [22] Faustin M., 2013. Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées), Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane.
- [23] Moretti G., Guidi F., Grion G., 2003. Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid, *Corrosion Science* 46, 387.
- [24] C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion, techniques-ingenieur*, 1990.

- [25] K.A.Desai, M.S.Ashworth ; 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, September, p.769, 1985.
- [26] F. Milcard, 'Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M : Application à *Aspidosperma album* et *Geissospermum laeve* (Apocynacées)', Thèse de doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, 2013.
- [27] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Thèse de doctorat, Lyon2011.
- [28] S. Boudries , A. Trabelsi , 'Etude de l'inhibition de la corrosion d'un acier dans NaCl 3% par différents cations métalliques', Diplôme de Master ,2017.
- [29] C. Chinogurei , 'Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'Aluminium', Diplôme de Master, Université de Badji Mokhtar ,Annaba,2018.
- [30] M. Benarioua, ' Inhibition de la corrosion d'un acier ordinaire par les chromates et les molybdates ', Diplôme de Magistère, Université Hadj Lakhdar, Batna ,2013.
- [31] Chitour, C, « physico-chimie des surfaces » , I, Les interfaces liquide –liquide et gaz-liquide, (1992) p.43.
- [32] Amorkane, R, «matière, procédés de fabrication, propriétés physico-chimiques» Séminaire sur les tensioactifs , Henkel Alger ; (1986)
- [33] R.Chaghi Thèse de doctorat : «Etude de la solubilisation des produits organiques à faible masse moléculaire dans un système micellaire», Université de Montpellier II, 2007.
- [34] Rahim, A, Ahmed Zaid , T , et Chitour, C.E ,«Essai de sulfonation en continu d'une charge commerciale d'alkylbenzénés dans un réacteur à film à paro ondulée » ,Tome II Comagepe Tamanrasset, Alger ,(10-13 Mai 1998).
- [35] Perrin,P, «chimie industrielle»,2<sup>ème</sup> édition , Dunod, Paris ,(1999), 197 p.
- [36] JONTHAN CLAYDAN ;« chimie organique », Amazon France ;(2002)
- [37] C.KURT PETER. «Traité de chimie organique » Amazon France ;(2004)

[38] «Application de la technologie de l'intensification des procédés HIGEE dans la synthèse d'un tensioactif de sulfonate de pétrole» ; (May 2010).

[39] Jean PAUL CANSÉLIER ;« The production of alkanesulfonates and related compounds (high molecular weight sulfonates)» Handbook of detergents, Part F,7.

[40]: DJEDRI, mémoire de magister, synthèse d'émulsifiants à partir de coupes pétroliers et de pétrole brut algérien application à la récupération assistée du pétrole, université de Saad DAHLEB Blida. Octobre 2004.

[41] : Manfred, H., Herbert.M., Bernd.Z., Méthode spectroscopique pour la chimie organique. Traduction de l'allemand par Jocelyne Sfes, (1997), 27P.

## Appendice a

### Les spectres d'absorbance UV

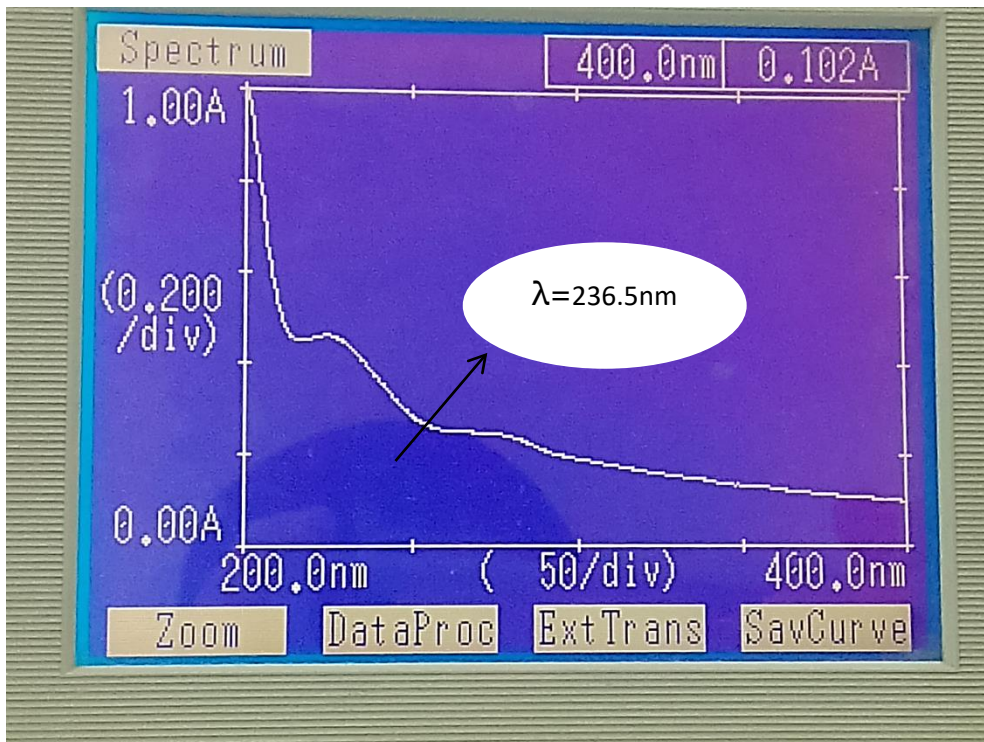


Figure a.1 : Evaluation du maximum d'absorption du TA pétrole brut synthétisés.

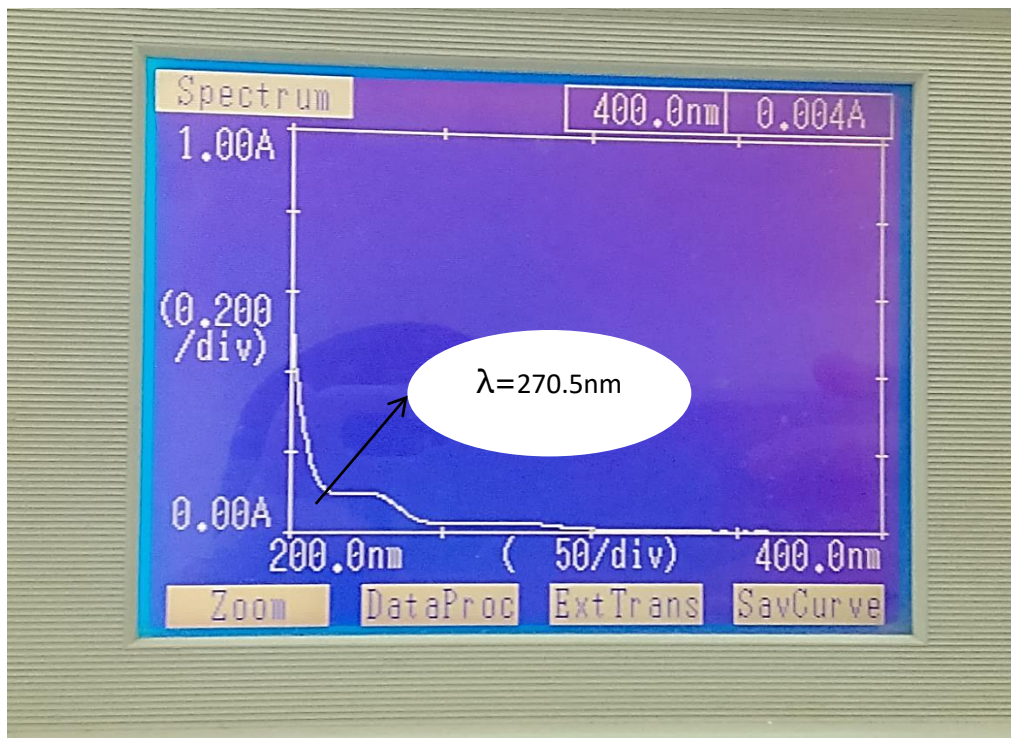


Figure a.2 : Evaluation du maximum d'absorption du TA kérosène synthétisés.

## Appendice b

### TABLEAUX DES DIFFERENTS GROUPEMENTS FONCTIONNELS

**Tableau b. 1** Les nombres d'ondes, les types de liaisons ainsi que l'intensité des différentes vibrations des molécules des produits pétroliers.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Liaison ou groupement	Composés	Type de vibration	Intensité	Produits pétroliers
1167.15	C-H	Paraffiniques à chaîne ramifiée	Déformation symétrique	moyenne	PF
1376.92					PF
1459,84	C-H	Naphténiques	Déformation symétrique	moyenne	PF
1035.58	S=O	Les sulfures	Allongement	moyenne	PF
692.31	C-H	Aromatiques	Déformation symétrique	variable	PF
772.19					PF
1606.41			C=C	Allongement	variable
734.74	C-C	Paraffiniques à chaîne linéaire	Vibration de balancement	moyenne	PF
2730.70	C-H		Allongement	moyenne	PF
2865.70					PF
2956.33					PF

## Appendice c

### Les courbes de CMC

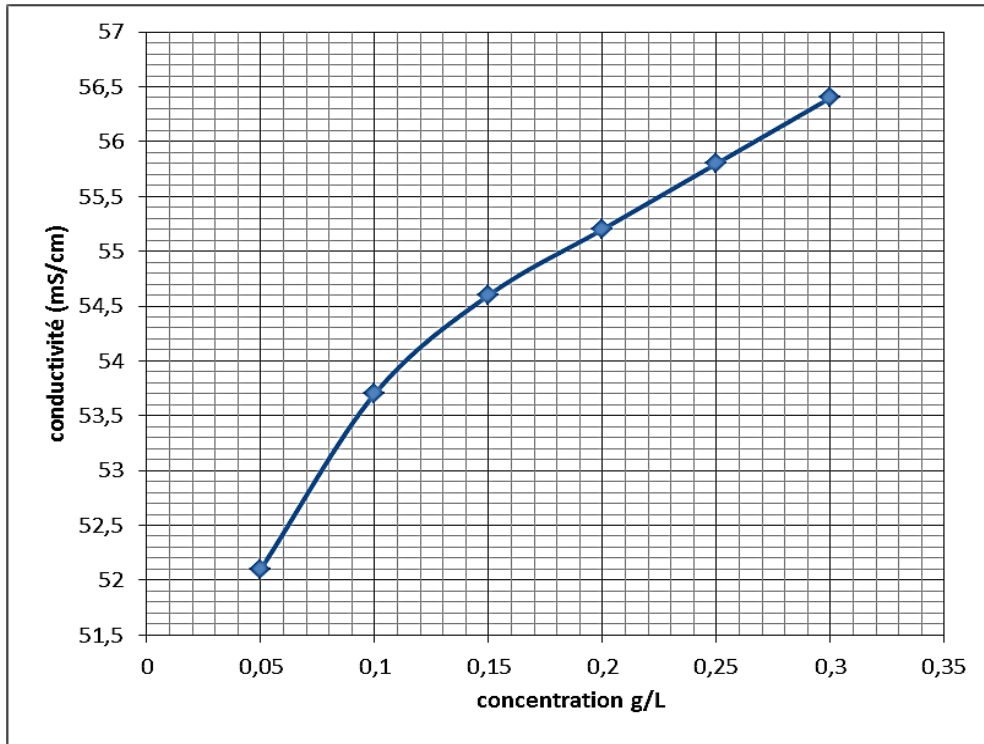


Figure c.1 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration dans la solution 3% NaCl pH=3 pour le TA kérosène.

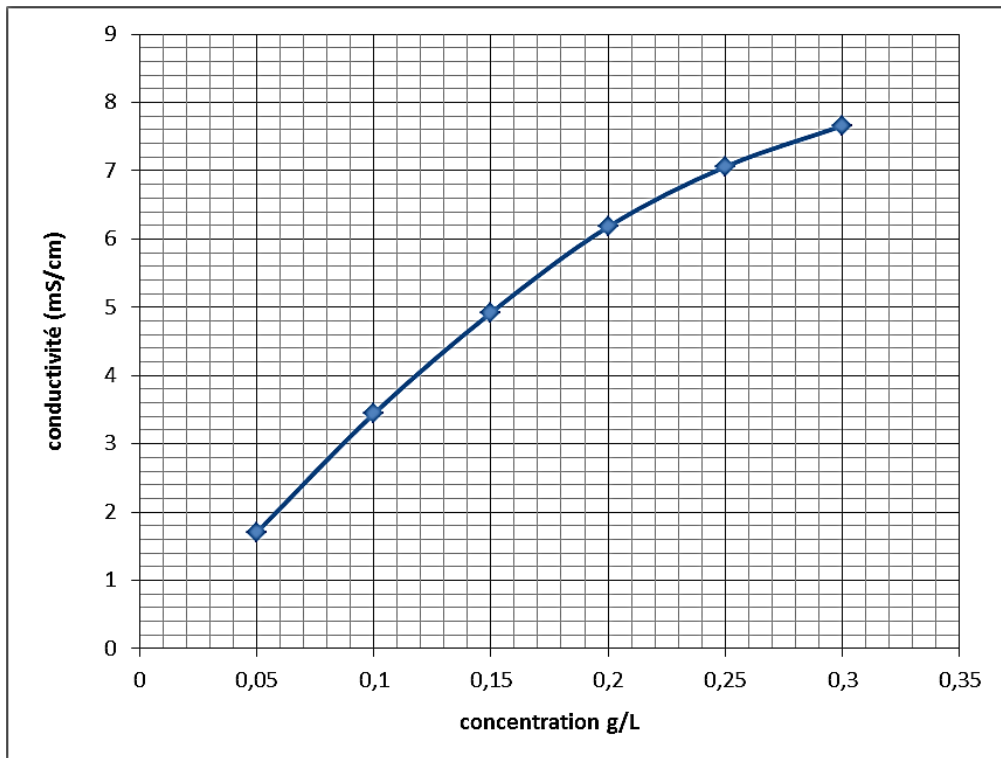


Figure c.2 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration dans de l'eau distillée pour le TA kérosène.

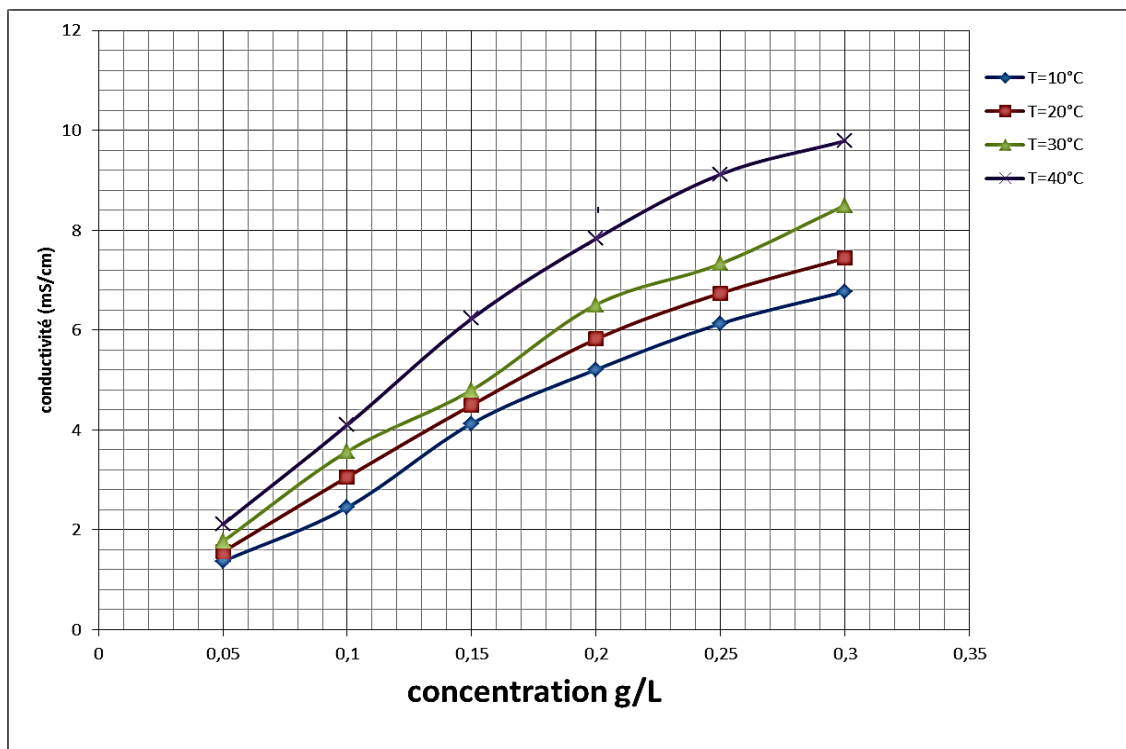


Figure c.3 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration à différentes températures dans de l'eau distillée pour le TA kérosène.



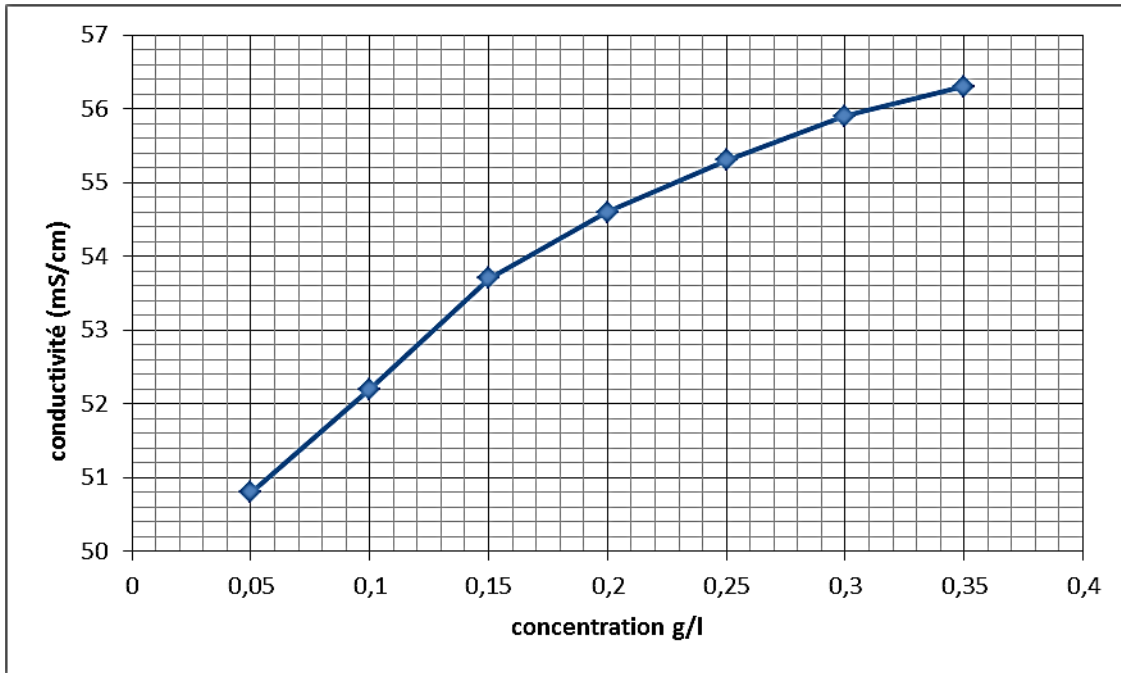


Figure c.4 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration dans la solution 3% NaCl pH=3 pour le TA pétrole brut.

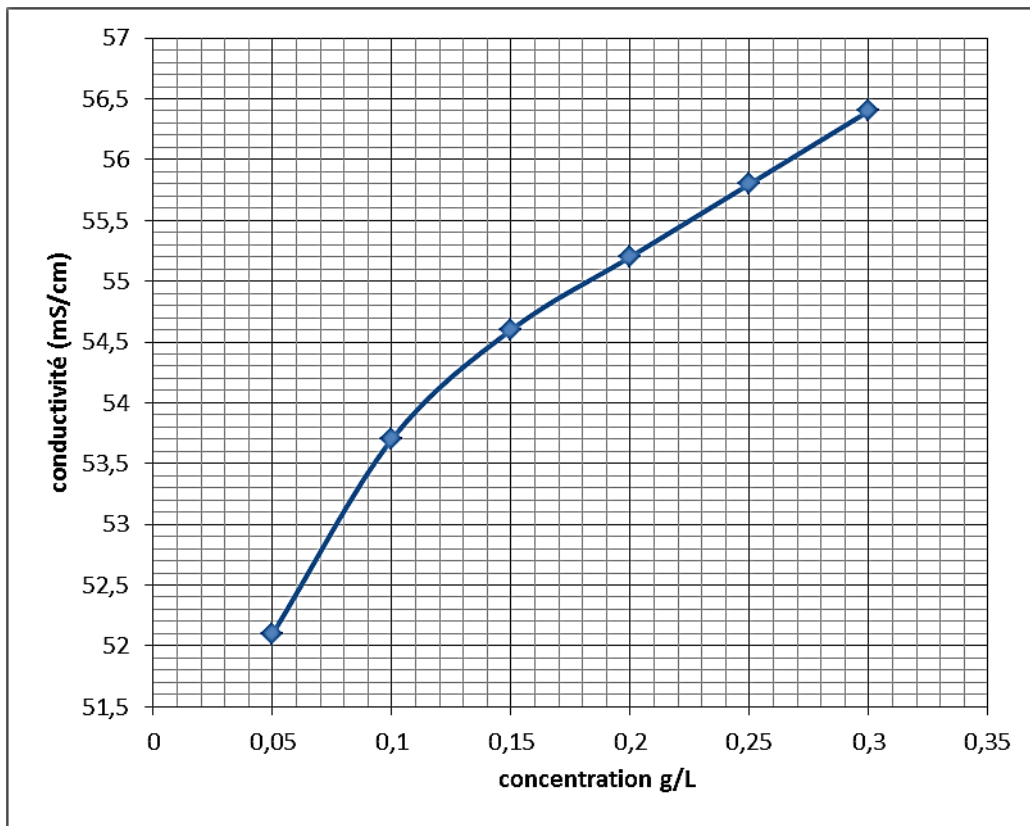


Figure c.5 : La variation de la conductivité en fonction de la concentration dans de l'eau distillée pour le TA pétrole brut.

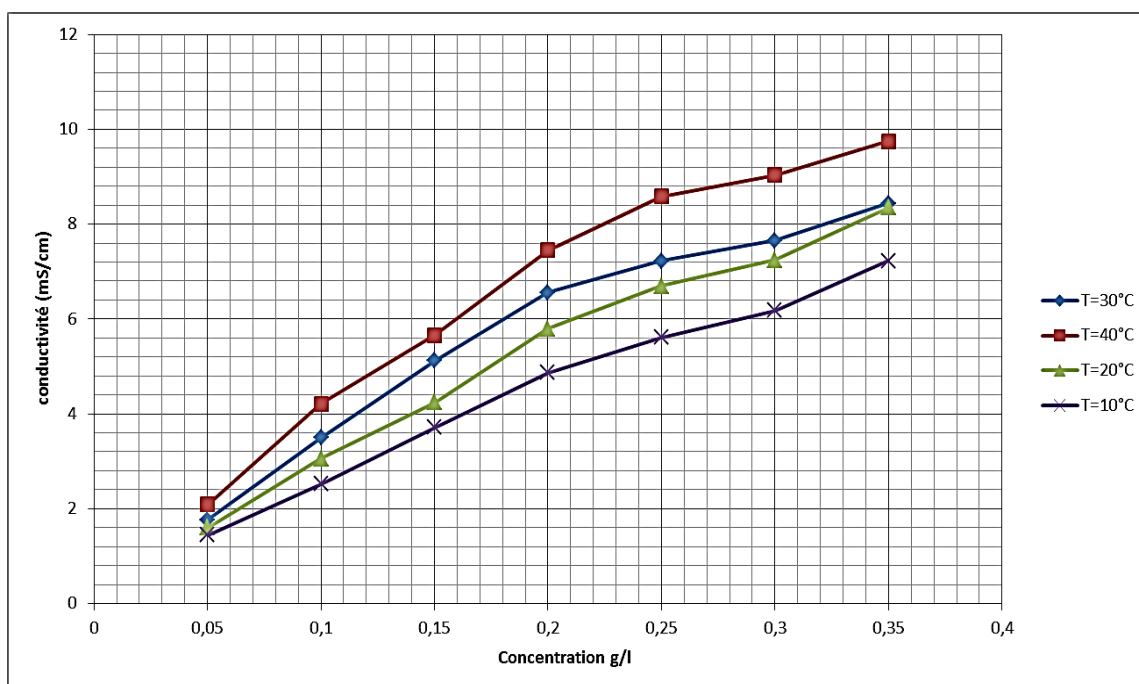


Figure c.6: La variation de la conductivité en fonction de la concentration dans de l'eau distillée à différentes températures pour le TA pétrole brut.

## Appendice c

Tableau C.1 : Évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TAPB en fonction de temps d'immersion dans deux milieux différent.

	C(ppm)	HCl 1M				NaCl 3% pH =3			
		S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> /h)	E(%)	S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> /h)	E(%)
2h	0	8,02	0,0056	0,000349127	0	8,02	0,0019	0,000118454	0
	20	8,78	0,0036	0,000205011	41,27888057	8,02	0,0011	6,85786E-05	42,10526316
	40	8,02	0,0035	0,000218204	37,5	8,78	0,0012	6,83371E-05	42,30907565
	60	8,02	0,0034	0,00021197	39,28571429	8,78	0,0006	3,41686E-05	71,15453783
	80	8,02	0,0037	0,000230673	33,92857143	8,78	0,0009	5,12528E-05	56,73180674
	100	8,78	0,0017	9,68109E-05	72,27058249	8,02	0,001	6,23441E-05	47,36842105
	200	8,02	0,0042	0,000261845	25	8,02	0,0013	8,10474E-05	31,57894737
4h	0	8,02	0,0061	0,00019015	0	8,02	0,0033	0,000102868	0
	20	8,78	0,004	0,000113895	40,10231898	8,02	0,0024	7,4813E-05	27,27272727
	40	8,02	0,0039	0,000121571	36,06557377	8,78	0,0014	3,98633E-05	61,24801546
	60	8,02	0,0046	0,000143392	24,59016393	8,78	0,0011	3,13212E-05	69,55201215
	80	8,02	0,0046	0,000143392	24,59016393	8,78	0,0016	4,55581E-05	55,71201767
	100	8,78	0,0024	6,83371E-05	64,06139139	8,02	0,0016	4,98753E-05	51,51515152
	200	8,02	0,0047	0,000146509	22,95081967	8,02	0,0023	7,16958E-05	30,3030303
5h	0	8,02	0,007	0,000218204	0	8,02	0,0039	9,72569E-05	0
	20	8,78	0,0045	0,000128132	41,27888057	8,02	0,0035	8,72818E-05	10,25641026
	40	8,02	0,0042	0,000130923	40	8,78	0,002	4,55581E-05	53,15694177
	60	8,02	0,0052	0,000162095	25,71428571	8,78	0,0014	3,18907E-05	67,20985924
	80	8,02	0,0048	0,000149626	31,42857143	8,78	0,0028	6,37813E-05	34,41971847
	100	8,78	0,003	8,54214E-05	60,85258705	8,02	0,0025	6,23441E-05	35,8974359
	200	8,02	0,0049	0,000152743	30	8,02	0,0031	7,73067E-05	20,51282051

Tableau C.2 : Évolution de la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition en présence et en absence de différente concentration de TAKE en fonction de temps d'immersion dans deux milieux différents.

Temps	C(ppm)	HCl 1M				NaCl 3% pH =3			
		S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	V <sub>Corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> /h)	E(%)	S (cm <sup>2</sup> )	Δm (g)	V <sub>corr</sub> (g/cm <sup>2</sup> /h)	E(%)
2h	0	8,78	0,0043	0,000244875	0	8,78	0,0044	0,000250569	0
	20	8,78	0,0036	0,000205011	16,27906977	8,78	0,0027	0,000153759	38,63636364
	40	8,78	0,0019	0,0001082	55,81395349	8,78	0,0025	0,000142369	43,18181818
	60	9,1	0,0025	0,000137363	43,90493228	8,78	0,0035	0,000199317	20,45454545
	80	9,1	0,0029	0,000159341	34,92972144	8,78	0,0031	0,000176538	29,54545455
	100	8,78	0,0024	0,000136674	44,18604651	8,78	0,0017	9,68109E-05	61,36363636
	200	8,78	0,003	0,000170843	30,23255814	8,78	0,0039	0,000222096	11,36363636
4h	0	8,78	0,0064	0,000182232	0	8,78	0,0056	0,000159453	0
	20	8,78	0,0047	0,000133827	26,5625	8,78	0,005	0,000142369	10,71428571
	40	8,78	0,0033	9,39636E-05	48,4375	8,78	0,0033	9,39636E-05	41,07142857
	60	9,1	0,0037	0,000101648	44,22046703	8,78	0,0047	0,000133827	16,07142857
	80	9,1	0,0036	9,89011E-05	45,72802198	8,78	0,0042	0,00011959	25
	100	8,78	0,0029	8,2574E-05	54,6875	8,78	0,0023	6,54897E-05	58,92857143
	200	8,78	0,0038	0,0001082	40,625	8,78	0,005	0,000142369	10,71428571
5h	0	8,78	0,0068	0,000154897	0	8,78	0,0056	0,000127563	0
	20	8,78	0,0052	0,000118451	23,52941176	8,78	0,0051	0,000116173	8,928571429
	40	8,78	0,0035	7,97267E-05	48,52941176	8,78	0,0034	7,74487E-05	39,28571429
	60	9,1	0,0043	9,45055E-05	38,98836458	8,78	0,0048	0,000109339	14,28571429
	80	9,1	0,0042	9,23077E-05	40,40723982	8,78	0,0043	9,79499E-05	23,21428571
	100	8,78	0,0031	7,0615E-05	54,41176471	8,78	0,0025	5,69476E-05	55,35714286
	200	8,78	0,0044	0,000100228	35,29411765	8,78	0,0051	0,000116173	8,928571429