

Chapitres II : Formes de corrosion pouvant apparaître dans les industries chimiques

Ce chapitre présente, de leur environnement chimique, les principaux phénomènes de corrosion rencontrés dans l'industrie pétrolière. Les principaux remèdes couramment utilisés et les mécanismes gouvernant la corrosion dans ces environnements pétroliers.

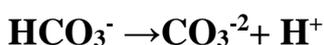
I. Corrosion par le dioxyde de carbone

L'eau contenant de l'acide carbonique dissous est un milieu corrosif des aciers au carbone et faiblement alliés. Comme le CO₂ est un gaz acide présent dans tous les champs pétroliers en quantités plus ou moins importantes, cette corrosion concerne tous les équipements de production pétrolière

I.1. Les équipements concernés par la corrosion par le CO₂

- Tous les équipements de production pétroliers, on peut citer : têtes de puits, séparateurs, pipelines, pompes
- Les équipements de décarbonation par solvants chimiques
- Les unités de raffinage

I.2. Mécanismes de la corrosion par le CO₂



I.3.Types de corrosion

- Corrosion généralisée
- Corrosion par piqûre
- Corrosion localisée provoquée par des turbulences hydrodynamiques

I.4. Les principaux paramètres influant sur la corrosion par CO₂

- Composition de l'eau (présence d'élément basique ou acide) qui joue un rôle essentiel sur la formation et la stabilité de la couche de carbonate de fer.
- La présence, la nature et la composition des hydrocarbures associés à l'eau
- Les conditions hydrodynamiques
- La pression partielle de CO₂ (pour calculer le pH de l'eau)
- La température affecte fortement la nature et la morphologie des dépôts de corrosion qui se forme à la surface

Exp

Pour $T > 70^{\circ}\text{C}$ → la faible solubilité de FeCO₃ et sursaturation élevée en cet élément favorisent la formation d'un dépôt de FeCO₃ protecteur.

- La métallurgie des aciers : la composition chimique, les traitements thermiques et l'état microstructural sont des facteurs affectant la corrosion par le CO₂.
 - La présence de 3% de Cr dans l'acier diminue d'un facteur 10 sa vitesse de corrosion
 - La présence en faible quantité de V, Ti, Mo, Si et Cu s'avère également bénéfique pour ralentir la vitesse de corrosion.
 - Si le Cr plus de 10% la surface est protégée par une couche mince d'oxyde qui est très résistante à la corrosion par CO₂.

I.5. Remèdes contre la corrosion par le CO₂

- Injection d'inhibiteur de corrosion
- Injection des agents neutralisants pour amener le pH au-dessus de 6.
- Utilisation des aciers inoxydables.
- Utilisation des revêtements ou plaquage résistant à la corrosion
 - Revêtement organique uniquement dans les appareils à pression
 - Plaquage en acier inoxydable pour les appareils à pression ou les pipelines.

II. Corrosion par l'eau contenant de l'H₂S

II.1. Définition de l'H₂S

Le sulfure d'hydrogène est un gaz acide facilement soluble dans l'eau. En solution aqueuse, la corrosivité de H₂S vis-à-vis des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés est très proche de celle du CO₂. Mais, l'H₂S possède une caractéristique supplémentaire : il favorise fortement l'absorption d'hydrogène dans les aciers et peut conduire à des problèmes de fissuration par fragilisation par hydrogène.

II.2. Les équipements concernés par la corrosion par H₂S

Comme l'H₂S est un acide présent dans de nombreux champs pétroliers, ces formes de corrosion concernent tous les équipements de production pétrolière pour lesquels il peut y avoir contact d'eau libre contenant du sulfure d'hydrogène avec les aciers au carbone et faiblement alliés, on peut citer :

- les tubings de puits, les têtes de puits, tuyauteries, appareils à pression (séparateurs), pipelines, pompes, etc
- les unités de décarbonation par solvants chimiques sont également concernées, notamment les têtes de colonnes de régénération ;
- pour les unités de raffinage, les circuits des eaux de chaudière et de refroidissement sont sensibles à ces types de corrosion.

II.3. Mécanismes de la corrosion par l'H₂S

Le sulfure d'hydrogène dissous dans l'eau se comporte de façon très similaire au CO₂ vis-à-vis de la corrosion uniforme des aciers. Les réactions de corrosion sont pour l'essentiel l'oxydation du fer et la réduction du proton. En présence d'H₂S, le principal produit de corrosion formé est le sulfure de fer, qui peut dans certaines conditions former un dépôt adhérent et protecteur en surface des aciers.

Dissolution du sulfure d'hydrogène	$(\text{H}_2\text{S})_g \rightarrow (\text{H}_2\text{S})_l$
Première dissociation acide	$(\text{H}_2\text{S})_l \rightarrow \text{HS}^- + \text{H}^+$
Seconde dissociation acide	$\text{HS}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$
Oxydation de fer	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$
Réduction du proton	$\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}^0$
Formation de sulfate de fer	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2\text{H}^+$

Néanmoins, le risque major en présence d'H₂S n'est pas la corrosion uniforme, mais les différentes formes de fissurations par fragilisation par hydrogène. Suite à la réaction de réduction du proton, l'hydrogène atomique peut suivre deux voies distinctes :

- soit réagir avec un autre atome d'hydrogène pour former une molécule de dihydrogène (H₂) en solution
- soit pénétrer dans le métal sous forme d'hydrogène absorbé.

Les principales formes de fissuration des aciers en milieu H₂S

- 1- Le SSC (sulfide stress cracking) ou rupture différée par H₂S : fissuration d'un métal du fait de la corrosion et de la présence de contrainte mécanique en présence d'eau et H₂S. Ce type de fissuration rencontre les aciers à haute limite d'élasticité.
- 2- Le HIC (hydrogen induced cracking) ou décohesion interne : fissurations planes qui apparaissent dans les aciers au carbone et faiblement alliés quand l'hydrogène atomique diffuse à l'intérieur de l'acier et se recombine dans des pièges en formant de l'hydrogène moléculaire.
- 3- Le SOHIC (stress oriented hydrogen induced cracking) décohesion interne sous contrainte: petites fissures qui se forment à peu près perpendiculairement à la contrainte principale.

- 4- Le SCC (stress corrosion cracking) : fissuration de corrosion sous contrainte. Ce mode de fissuration se rencontre principalement avec les alliages résistants à la corrosion en présence de chlorures.

II.4. Remèdes contre la corrosion par le H₂S

- 1- Une sélection stricte des matériaux et des procédures de soudage pour emploi en milieu H₂S doit être réalisée (matériau résistant à la fissuration)
- 2- Choix de matériaux pour les appareils sous pression en milieu H₂S humide.
- 3- Choix de matériaux plus particulièrement la résistance SSC.

III. Corrosion par les alcools (Méthanol et Ethanol)

Les alcools à chaîne courte, comme le méthanol et l'éthanol, peuvent être à l'origine de corrosion sous contrainte des aciers au carbone.

Le méthanol peut également engendrer des ruptures par corrosion sous contrainte de titane et de ses alliages.

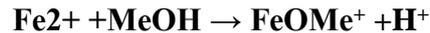
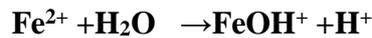
III.1. Les équipements concernés par la corrosion par les alcools :

- 1- Dans la production pétrolière, le méthanol est utilisé comme agent thermodynamique de prévention de la formation des hydrates de gaz. Les équipements de stockage et de transport en acier au carbone et en alliage de titane de cet agent chimique sont donc concernés.
- 2- Des mélanges réfrigérés méthanol-eau sont utilisés comme solvant pour l'extraction de gaz acides (CO₂, H₂S) dans certains procédés de traitement de gaz. Les réservoirs et ligne de transport en aciers de carbone sont potentiellement concernés.
- 3- Dans l'industrie chimique et de raffinage, le méthanol est utilisé pour la fabrication de MethylTertButylEther (MTBE) par réaction avec de l'isobutylène. Les réservoirs en acier au carbone de ces unités peuvent être affectés.
- 4- L'éthanol est, quant à lui, utilisé comme carburant de substitution : les réservoirs, cuve et pipes en acier au carbone sont plus particulièrement concernés.

III.2. Mécanismes de la corrosion par méthanol

La présence d'eau et de certains composés chimiques (acide formique, chlorures) dans le méthanol est la cause principale de fissuration sous contrainte des aciers au carbone. La propagation de la fissuration est le plus souvent intergranulaire.

Le mécanisme électrochimique de cette corrosion est :



III.3. Les principaux paramètres responsables de la corrosion sous contrainte des aciers au carbone par le méthanol :

- 1- La teneur en eau : les conditions de corrosion sont rapportées dans la littérature pour des teneurs en eau inférieures à 1%, la sensibilité étant la plus forte dans le domaine 0.05- 0.5%.
- 2- L'acide formique (produit de dégradation du méthanol), qui accélère la CSC lorsqu'il est présent jusqu'à 300 ppm.
- 3- La présence des ions chlorures qui participent à la déstabilisation de la couche initiale d'oxyde protectrice.
- 4- La présence d'oxygène, qui pourrait aggraver les risques de corrosion sous contrainte, en amenant l'acier dans un domaine de potentielle sensibilité corrosion sous contrainte.

III.4. Remèdes contre la corrosion par les alcools

- 1- Traitement thermiques sur toutes les zones ayant subi des contraintes de mise en forme (pliage, cintrage ...)
- 2- L'emploi de revêtement métallique (acier inoxydable)
- 3- L'ajout d'inhibiteur de corrosion
- 4- L'application d'une protection cathodique

IV. Corrosion par les acides naphthéniques de pétroles bruts

IV.1. Définition

Des acides carboxyliques sont présents dans certains bruts, ces acides ont des structures cycliques saturées avec un ou plusieurs groupes carboxyliques. Leur formule chimique générale est $R-[CH_2]_n-COOH$ où R est généralement soit un cyclopentane, soit un cyclohexane et n n'est que rarement supérieur à 12. Ils sont corrosifs pour des températures proches de leur température d'ébullition (170 C°).

IV.2. Les équipements concernés par la corrosion par les acides naphthéniques

- 1- Les unités du raffinage sont concernées par cette corrosion
- 2- Les unités de distillation atmosphérique et sous vide et leurs équipements comme les pompes, les fours, les échangeurs de chaleur et condenseurs et la colonne sous vide.
- 3- Les matériaux affectés sont les aciers au carbone et faiblement alliés, les aciers inoxydables et certains alliages de nickel.

IV.3. Mécanismes de la corrosion par acides naphthéniques

Trois types de mécanismes sont proposés :

Type I : un mécanisme de corrosion uniquement dû aux acides naphthéniques, où les composés soufrés ont peu ou pas d'effet s'ils sont présents,

Types II : pour lequel la sulfuration est accélérée par la présence des acides.

Types III : pour lequel la corrosion par les acides naphthéniques est inhibée dans une certaine mesure par les composés soufrés.

Il existe une compétition entre l'attaque due aux acides naphthéniques et celle engendrée par l'hydrogène sulfuré, selon les équations suivantes :

- 1- Attaque directe de l'acide sur le fer : $Fe + 2RCOOH \leftrightarrow Fe(RCOO)_2 + H_2$
- 2- Corrosion due à hydrogène sulfuré : $Fe + H_2S \leftrightarrow FeS + H_2$
- 3- Attaque du naphthénate de fer par H_2S : $Fe(RCOO)_2 + H_2S \leftrightarrow FeS + 2RCOOH$

IV.4. Les paramètres qui influent sur la corrosion par les acides naphthéniques :

- 1- La concentration des acides naphthéniques
- 2- La nature de l'acide et sa température d'ébullition
- 3- la teneur en soufre (2 à 3% peuvent former une couche protectrice de sulfure de fer qui réduit la corrosion.
- 4- La composition métallurgique des aciers (les aciers inoxydables contenant moins de 3% de Mo plus résistants.

IV.5. Remèdes contre la corrosion par les acides naphthéniques

- 1- Jouer sur les conditions opératoires pour limiter la température et la vitesse de circulation du fluide.
- 2- En entrée de distillation, mélanger les bruts naphthéniques avec les charges non corrosives afin de diminuer le TAN moyen d'environ 0,2-0,5mg KOH/g.
- 3- L'ajout d'inhibiteurs de corrosion peut également être un remède.
- 4- Choisir une métallurgie adaptée en prévision de l'acidité des charges qui seront traitées.