

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 avril 2009 (09.04.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/044020 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C10G 7/10 (2006.01) **C23F 11/14** (2006.01)
G01N 17/04 (2006.01) **G01N 17/00** (2006.01)
G01N 25/14 (2006.01) **G01N 25/66** (2006.01)
G01N 25/68 (2006.01) **F16L 58/00** (2006.01)

(74) Mandataire : **POCHART, François**; Cabinet
Hirsch-Pochart et Associés, 58, Avenue Marceau, F-75008
Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/001115

(22) Date de dépôt international : 25 juillet 2008 (25.07.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0705464 26 juillet 2007 (26.07.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **TOTAL RAFFINAGE MARKETING** [FR/FR]; 24 cours
Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ALBINET, Benoît** [FR/US]; 7925 Winterberry Street, Beaumont,
TX 77707 (US). **BELGHAZI, Ahmed** [FR/FR]; 12, rue
Paul Valéry, F-69530 Brignais (FR). **RONCIN, Bernard**
[FR/FR]; 18, rue Chef Mécanicien Prigent, F-76310
Sainte-Adresse (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD FOR THE ANTI-CORROSION TREATMENT OF AN INDUSTRIAL UNIT

(54) Titre : PROCEDE POUR LE TRAITEMENT ANTICORROSION D'UNE UNITE INDUSTRIELLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the anti-corrosion treatment of an industrial unit through which flows a gaseous fluid to be condensed, the condensate including an acid aqueous phase. The method is characterised in that it includes the following steps: determining the temperature of the dew point of the gaseous fluid; raising the operating temperature of the industrial unit above the dew point temperature thus determined; measuring the corrosion speed of the condensate; determining the best corrosion-inhibiting neutralising species with different flow rates for reducing the corrosion speed; and injecting the best corrosion-inhibiting neutralising species at the concentration and flow rate suitable for reducing the corrosion speed.

(57) Abrégé : Procédé pour le traitement anti-corrosion d'une unité industrielle, dans laquelle circule un fluide gazeux destiné à être condensé, le condensât comprenant une phase aqueuse acide, ce procédé étant caractérisé en ce que : - on détermine la température du point de rosée du fluide gazeux, on ajuste la température de fonctionnement de l'unité industrielle au-dessus de la température de rosée ainsi déterminée, - on mesure la vitesse de corrosion du condensât, on détermine les meilleures espèces neutralisantes inhibitrices de la corrosion, à différents débits, pour réduire la vitesse de corrosion, On injecte la meilleure espèce neutralisante inhibitrice de la corrosion, à la concentration et au débit adapté, pour réduire la vitesse de corrosion.

WO 2009/044020 A2

**PROCEDE POUR LE TRAITEMENT ANTICORROSION
D'UNE UNITE INDUSTRIELLE**

DOMAINE TECHNIQUE

5 L'invention a pour objet un nouveau procédé pour le traitement anticorrosion d'une unité industrielle, par la détermination in situ de la température de rosée d'un courant gazeux destiné à être condensé (le condensat comprenant une phase aqueuse acide) et une injection d'inhibiteurs de corrosion dûment choisi en fonction de la vitesse de corrosion mesurée également in situ dans l'unité industrielle. L'invention s'applique notamment à la distillation de produits pétroliers et plus particulièrement au traitement de la corrosion survenant en tête de la colonne de distillation.

15

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les pétroles bruts (ci-après dénommés les "bruts") sont traités de façon classique dans des raffineries pour produire divers effluents, à partir notamment, d'une unité de distillation qui peut fonctionner à la pression atmosphérique ou sous vide. Dans ce type d'unité, les phénomènes de corrosion, et plus particulièrement de la tête de distillation (partie haute de la colonne où se condensent les fractions hydrocarbonées les plus légères) sont bien connus dans la technique. C'est ainsi que l'on distingue :

25 - la corrosion acide, lorsque le pH de l'eau condensée, en même temps que les hydrocarbures légers, atteint des valeurs faibles (<5), cette corrosion acide étant directement liée à la présence de chlorures dans les produits légers qui se condensent en tête de colonne, ou à toute autre forme d'acidité (sulfates, acides organiques) ;

- la corrosion sulfureuse, lorsque le pH est élevé (>8), et qui dépend principalement de la présence de NH_3 dans ces mêmes fractions légères, et,

35 - la corrosion sous dépôt, et par conséquent localisée, qui se produit lorsque les pressions partielles de NH_3 et de HCl sont suffisantes pour déplacer la température de formation des sels de NH_4Cl au-dessus du point de rosée de l'eau.

C'est principalement au suivi et à la lutte contre la corrosion acide des têtes de colonne de distillation que s'applique la présente invention. En effet, la présence d'eau, chargée en différents sels, à côté des nombreuses molécules organiques constituant le pétrole brut fait que, 5 préférentiellement, les hydrocarbures légers et l'eau se condensent dans la partie de tête de la colonne de distillation. C'est ainsi que l'on retrouve également à cet endroit d'autres espèces chimiques telles que NH_3 , H_2S , HCl , 10 ainsi que différents acides organiques. L'homme du métier appréciera la quantité potentielle d' HCl émise par un brut lors de son traitement dans une unité de distillation atmosphérique à partir de son taux d'émissivité, grandeur bien connue dans la technique. A titre d'exemple, un brut du marché 15 contenant 2 g/t de sel, traité à un débit classique de 800t/h dans une unité de distillation, produit dans ladite unité un équivalent de 1,6 kg de sel par heure de fonctionnement. La quantité de sel sera partiellement convertie en HCl , et la totalité de cet HCl se retrouvera en tête de la colonne de 20 distillation. Lors de la condensation, en tête de colonne, une fraction de l'eau condensée contiendra nécessairement de l' HCl . Dans la mesure où la formation de l'eau par condensation est un phénomène progressif, les premières parties de cette eau condensée (qui est le premier condensat à 25 se former) contiendront une part importante de HCl . Il est courant que les 10% d'eau condensée au début du processus contiennent jusqu'à 50% d' HCl . De plus, cette eau à caractère très acide qui se forme dans un environnement présentant une température élevée, par exemple 130°C, provoque la création 30 d'un milieu extrêmement corrosif pour la métallurgie de la tête de colonne de distillation. L'ammoniaque, présent également, ne réagit malheureusement pas avec ce milieu acide immédiatement, du fait de différentes cinétiques de solubilisation et de réaction; l'effet tampon aura donc un 35 effet plus tardif dans la cinétique de corrosion. Il existe donc au moins une zone métallique au niveau de la tête de colonne qui est en contact direct avec un milieu très acide et par conséquent très corrosif.

Dans la technique de la distillation, il est souhaitable que la condensation d'eau n'ait pas lieu dans la colonne mais dans l'échangeur de chaleur qui refroidit les effluents de tête et situé en aval de la tête de colonne de distillation.

5 L'exploitant cherche donc à obtenir (avec les différents réglages de la température de tête et du flux de vapeur injecté en fond de colonne) un point de rosée qui se produise au niveau de cet échangeur et non dans la colonne. On rappelle que le point de rosée d'un gaz est la température la plus
10 élevée à laquelle il est possible de condenser un film liquide sur une surface exposée au gaz.

Il est également recommandé de neutraliser l'acidité dès lors qu'elle se forme. En effet, une telle acidité qui n'est pas maîtrisée entraîne une attaque par corrosion de la
15 métallurgie, par exemple des lignes de transport des flux, pouvant aller jusqu'à un percement des conduites, entraînant dans les cas les plus fatals, un arrêt de l'installation pour réparation, préjudiciable à l'exploitant. De plus, le percement de la métallurgie d'une unité de distillation
20 pendant son fonctionnement peut provoquer de graves désordres de sécurité, pouvant mettre en danger l'intégrité physique des personnes chargées de son exploitation. Pour éviter cela, il est courant d'ajouter de façon classique, des agents neutralisants, essentiellement sous forme d'amines.

25 On cherche donc à résoudre un problème, qui consiste à mesurer in situ dans l'installation, la température du point de rosée, pour maîtriser, et in fine éviter, le phénomène de condensation des espèces acides corrosives et aussi, vérifier l'efficacité des amines ajoutées afin de sélectionner la plus
30 efficace en fonction des bruts et mélanges de bruts en cours de distillation.

Afin d'éviter l'apparition du point de rosée dans la colonne de distillation, on utilise une technique qui consiste en un réglage des conditions de température à un niveau très
35 supérieur pour disposer d'une marge de sécurité quant à la température d'apparition de ce même point de rosée. La température de tête est, par exemple, réglée à plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la température du point de

rosée suspectée. Cette technique présente l'inconvénient majeur d'être pénalisante d'un point de vue économique. En effet, une marge de réglage de la température de tête de 20°C au-dessus de la température du point de rosée, peut être un
5 sérieux handicap pour la production et influencer d'une manière négative sur les points de coupe des différentes fractions hydrocarbonées. On perd ainsi de la valorisation et du rendement en produits finis, et bien évidemment on s'expose à une consommation excessive d'énergie.

10 Afin de combattre l'acidité présente au niveau de la condensation au point de rosée, on ajoute, comme indiqué supra, des amines neutralisantes, pour qu'elles réagissent, de préférence, au tout début de la condensation. Dans la mesure où il n'est pas actuellement possible de déterminer précisément en
15 laboratoire, l'efficacité de ces amines, le surdosage des quantités injectées est une règle couramment utilisée. Cette technique de surdosage présente deux inconvénients majeurs. En effet, à côté du coût direct et non négligeable de l'achat des amines ajoutées, il est aussi indispensable de considérer le
20 coût indirect pour l'élimination de celles-ci dans les produits issus de la distillation. Effectivement, on notera que lesdites amines, quand elles sont présentes en excès, se retrouvent aussi dans les hydrocarbures (la séparation hydrocarbures/eau n'étant pas absolue dans le ballon de tête situé en aval de
25 l'échangeur). Or, lors de l'hydrotraitement de ces hydrocarbures, les amines présentes sont partiellement décomposées en NH_3 qui, en phase gazeuse, réagit avec des gaz acides éventuellement encore présents (H_2S et HCl), et contribue ainsi à la formation de dépôts salins corrosifs. L'élimination
30 du problème de corrosion en amont par l'emploi d'un surdosage d'amines neutralisantes engendre donc, en fait, un problème de corrosion en aval. En outre ces amines peuvent également conduire, dans certaines conditions opératoires à la formation de chlorures d'amine corrosifs.

35 Il existe également des problèmes supplémentaires liés à la qualité des bruts, qui peuvent contenir des quantités variables d'eau et de sels en fonction de leur origine ou de leur mélange, et aussi aux conditions opératoires de l'unité

de distillation, ces dernières dépendant notamment des exigences du marché. La quantité injectée d'amines, ainsi que sa marge de sécurité en terme de surdosage, doivent donc être en permanence adaptées, ce qui complique grandement les réglages des conditions opératoires de l'unité de distillation.

Considérant le manque de possibilité analytique fiable de la mesure en laboratoire de la température du point de rosée d'un courant gazeux, du manque de lisibilité de l'efficacité des amines neutralisante eu égard à la diversité des bruts, par leur nature ou par leur mélange, il existe donc un besoin dans la technique pour une détermination au plus juste, et in situ, du point de rosée et de l'efficacité des amines neutralisantes utilisées comme inhibiteurs de corrosion dans les unités de distillation. Ce besoin existe aussi par ailleurs dans d'autres domaines impliquant une corrosion acide en présence de produits pétroliers, par exemple dans le transport par pipeline de différents hydrocarbures et notamment du pétrole brut.

FR-A-2316587 décrit une sonde refroidie à l'air pour déterminer le point de rosée de certains gaz, qui peuvent être acides. Il n'y a aucune mention de l'application au domaine des hydrocarbures, ni de la mesure de l'effet d'un inhibiteur de corrosion.

WO-A-0063674 décrit une sonde de mesure de corrosion et son application aux pipelines de transport des hydrocarbures. Cette sonde n'est pas refroidie et ne mesure pas le point de rosée. Il n'y a aucune mention de la mesure de l'effet d'un inhibiteur de corrosion.

La société Cormon Ltd a mis au point une technologie CEION®, dont une description sommaire figure sur le site web de cette société, en date du 13 avril 2004, à l'adresse suivante :

www.cormon.com/catalog/techpres.htm

La technologie est décrite comme reprenant le principe de la mesure de la perte de métal. Il est indiqué une application au domaine des hydrocarbures. La figure 3 associée montre que la vitesse de corrosion est fonction de la température, variant entre 2.5 mm/an et 4 mm/an pour des températures de

50°C et 75°C respectivement, et cette même figure montre que cette vitesse diminue sensiblement lors de l'addition d'un inhibiteur de corrosion. Il n'y a pas de mention de la mesure d'un point de rosée à l'aide de cette sonde, ni de son application pour la détermination de l'efficacité d'un inhibiteur.

Aucun des documents cités ci-dessus ne décrit ni ne suggère la présente invention.

10 RESUME DE L'INVENTION

L'invention fournit donc un procédé pour le traitement anti-corrosion d'une unité industrielle, dans laquelle circule un fluide gazeux destiné à être condensé, le condensat comprenant une phase aqueuse acide, ce procédé étant caractérisé en ce que :

- on détermine la température du point de rosée du fluide gazeux,
- on ajuste la température de fonctionnement de l'unité industrielle au-dessus de la température de rosée ainsi déterminée,
- on mesure la vitesse de corrosion du condensat,
- on détermine les meilleures espèces neutralisantes inhibitrices de la corrosion, à différents débits, pour réduire la vitesse de corrosion,
- on injecte la meilleure espèce neutralisante inhibitrice de la corrosion, à la concentration et au débit adapté, pour réduire la vitesse de corrosion.

L'invention fournit donc, par rapport à l'art antérieur, une solution qui propose, à partir d'une sonde fonctionnant in situ dans le procédé, une mesure tant du point de rosée que de la vitesse de corrosion du condensat. Ceci permet donc de déterminer "on-line" quelles sont les meilleurs couples espèces neutralisantes/débits pour inhiber la corrosion. Ceci permet aussi de déterminer "on-line" à quelle température l'unité peut fonctionner de façon sûre, avec un réglage plus fin. L'invention permet donc une conduite de procédé plus sûre et plus économique, en évitant une surconsommation d'espèces neutralisantes, en travaillant à des températures plus

faibles, et avec un ajustement "on-line" en fonction de la charge à traiter.

Selon un mode de réalisation, le courant gazeux destiné à être condensé comprend un mélange d'hydrocarbures, d'eau et
5 d'espèces acides.

Selon un mode de réalisation, la température de rosée du courant gazeux est mesurée par une sonde à refroidissement interne. Le refroidissement interne de la sonde peut être réalisé par un flux de gaz, de préférence par de l'air.

10 Selon un mode de réalisation, la vitesse de corrosion est mesurée par une sonde fonctionnant selon la technique de mesure de la perte de métal.

Selon un mode de réalisation, on réalise des injections des espèces neutralisantes inhibitrices, comparativement, afin
15 de procéder à l'évaluation de leur efficacité.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- on détermine la vitesse de corrosion sur une surface sur laquelle on produit le condensat au point de rosée
20 du courant gazeux en l'absence d'espèces neutralisantes inhibitrices,
- on détermine la vitesse de corrosion sur une surface sur laquelle on produit le condensat au point de rosée du courant gazeux en présence desdites espèces
25 neutralisantes,
- on détermine l'espèce neutralisante inhibitrice et son débit optimum pour une vitesse de corrosion minimale.

Selon ce mode de réalisation, le condensat est notamment produit sur la surface d'une sonde à refroidissement interne.

30 Selon un mode de réalisation, la détermination des espèces neutralisantes inhibitrices et de leurs débits est effectuée à conditions opératoires constantes de l'unité industrielle.

Selon un mode de réalisation, les espèces neutralisantes inhibitrices sont de types amines.

35 Selon un mode de réalisation, la température de l'unité industrielle est réglée 10°C, et de préférence 5°C, au-dessus de la température de rosée.

Selon un mode de réalisation, l'unité industrielle est une colonne de distillation du pétrole brut, fonctionnant à pression atmosphérique ou sous vide.

5 Selon ce mode de réalisation, on peut prévoir d'installer, sur la conduite de soutirage de tête, un dispositif de détection de la température de rosée et de la mesure de la vitesse de corrosion comprenant une sonde fonctionnant à refroidissement.

10 Selon un autre mode de réalisation, l'unité industrielle est un pipeline pour le transport des hydrocarbures et notamment du pétrole brut.

Selon ce mode de réalisation, on peut prévoir d'installer, sur la partie supérieure du pipeline, au moins un dispositif de détection de la température de rosée et de la mesure de la
15 vitesse de corrosion comprenant une sonde fonctionnant à refroidissement.

Le procédé peut être mis en œuvre de façon continue ou discontinue.

20 Selon un mode de réalisation, le procédé comprend une étape d'injection d'espèces neutralisantes inhibitrices en fonction des résultats obtenus lors de la mise en œuvre dudit procédé.

L'invention a encore pour objet une cartographie pour une pluralité de pétroles bruts destinés à être séparés par
25 distillation, obtenue à partir de la mesure des efficacités inhibitrices respectives de différentes espèces neutralisantes par la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- 30 - La figure 1 est une représentation schématique de la tête d'une colonne d'une unité de distillation;
- La figure 2 est une courbe de réponse en fonction du temps pour une sonde de corrosion utilisée dans l'invention.

EXPOSE DETAILLE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

35 En référence à la figure 1, on décrit une unité de distillation (1), qui comprend en tête une conduite de soutirage (2) ou tête de colonne comme indiqué dans la présente description, alimentant un échangeur de chaleur (3).

Cet échangeur est relié à un ballon de tête (4) pour la séparation des phases hydrocarbures et eau, qui sont ensuite respectivement soutirées par les conduites (6) et (5). Le recyclage vers la colonne se fait par la conduite (7). De façon classique, on injecte des inhibiteurs de corrosion, en général des amines neutralisantes (la description est donnée dans ce qui suit en référence à ces amines), par un point d'injection (8) situé sur la conduite (2) en tête de colonne. Selon l'invention, on prévoit l'installation d'une sonde de mesure de la corrosion par refroidissement (9) en aval de ce point d'injection d'amines neutralisantes. Cette sonde de corrosion fonctionnant par refroidissement sera expliquée plus en détails infra.

La sonde de corrosion mesure deux phénomènes. Le premier phénomène est la température d'apparition du point de rosée, et corrélativement la température à laquelle se forme ledit point de rosée. Le second phénomène mesuré est la vitesse de corrosion (qui existe seulement en présence d'un milieu liquide aqueux apparaissant à la rosée).

En opération, cette sonde fonctionne de la manière suivante. Elle est placée dans le flux de tête issu de la colonne de distillation. Le refroidissement est alors activé. Lorsque la sonde détecte la présence d'eau formée, on détermine la température de la sonde à laquelle l'eau s'est formée. On connaît alors la température du point de rosée pour le mélange spécifique. Lorsque le milieu aqueux est formé, il se produit nécessairement une corrosion due à la présence d'un milieu aqueux acide. On mesure alors une vitesse de corrosion. L'apparition de cette vitesse de corrosion est aussi représentative de l'apparition de la rosée.

En fonctionnement normal, on fait baisser la température du milieu pénétrant dans la sonde, qui peut être un gaz, de préférence de l'air, et on mesure la température de la sonde dans le courant gazeux à mesurer, ainsi que la vitesse de corrosion de ladite sonde. Les deux courbes sont représentées à la figure 2. La ligne pleine représente la vitesse de corrosion tandis que la ligne pointillée représente la température de la sonde. Au cours de la première zone,

identifiée A sur la figure, qui est la phase initiale du processus, la température T1 de la sonde est identique à la température du procédé, il n'y a pas de rosée, donc pas de condensation et, par conséquent, la vitesse de corrosion V1 est nulle. A un moment t1, la sonde est refroidie par circulation interne d'un courant gazeux, la température de celle-ci T2 diminue régulièrement pendant la deuxième phase B du processus. Cette deuxième phase peut être déclenchée à volonté de l'exploitant, par exemple lors d'un changement de marche de l'unité de distillation, ou de brut d'alimentation, quand le procédé est stabilisé depuis quelques heures. La vitesse de corrosion V2 est toujours nulle pendant cette phase où la rosée du courant gazeux n'a pas été atteinte. Quand la température de la sonde devient égale à la température du point de rosée du courant gazeux, le phénomène de condensation de l'eau est enclenché sur cette même sonde, et la corrosion de celle-ci commence. La réponse sur la courbe de suivi de la vitesse de corrosion se traduit par un point d'inflexion V3, mesuré par l'enregistrement en continu de la dérivé première de ladite courbe. A cet instant t2 commence la phase C du processus, le refroidissement de la sonde est arrêté et stabilisé, la température T3 de celle-ci est enregistrée comme température du point de rosée du courant gazeux circulant en tête de colonne, toutes conditions opératoires de l'unité de distillation étant fixées et stables depuis plusieurs heures. La vitesse de corrosion augmente jusqu'à sa valeur V4 pour devenir ensuite un phénomène continu stable pour une température de sonde également constante T3. La quatrième phase D débute alors à t3 par interruption de la circulation du gaz de refroidissement dans la sonde afin que celle-ci atteigne la température T4 du procédé et une vitesse de corrosion nulle. La sonde est ainsi prête pour un nouveau cycle du processus de mesures.

Le début de la phase de condensation peut donc être détecté par la sonde, notamment par l'apparition d'une vitesse de corrosion. On peut aussi déterminer l'apparition de la rosée par d'autres techniques, notamment par une technique

impliquant un circuit électrique qui se ferme lors de l'apparition du condensat.

L'efficacité des amines neutralisantes peut aussi être déterminée par cette sonde. En effet, dès que l'on détecte une corrosion, on fixe les conditions opératoires et on injecte alors un débit donné d'amines. On suit alors l'évolution de la vitesse de corrosion. On peut alors déterminer la réponse en corrosion à l'ajout de certaines classes d'amines, en des débits variables.

Le refroidissement de la sonde peut se faire de différentes manières. On peut refroidir la sonde par application locale d'un courant froid, mais plus généralement le refroidissement sera opéré de façon interne à la sonde, par un fluide tel que de l'air. Par ailleurs, le procédé de commande et de gestion de la sonde en ce qui concerne la température d'apparition de la rosée peut se faire de façon classique, comme rappelé dans la partie introductive du document FR-A-2316587, ainsi que la partie descriptive des modes de réalisation de ce même document.

En ce qui concerne l'apparition de la rosée, puis de la condensation, elle peut se mesurer aussi conformément aux techniques décrites dans FR-A-2316587, à savoir la mesure d'un courant qui s'établit lors de l'apparition du condensat.

En ce qui concerne la vitesse de corrosion, elle peut se mesurer conformément aux techniques classiques, par exemple technique basée sur la perte métallique, ou technique basée sur des procédés électrochimiques. La technique basée sur la perte métallique (Metal Loss Technique) inclue les techniques suivantes : coupon (témoin de corrosion in situ), résistance électrique (mesure de la résistance électrique d'une sonde de mesure). La technique basée sur des procédés électrochimiques inclue la Polarisation Linéaire Resistance (LPR), l'Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) et l'Electrochemical Noise (EN). Un exemple de sonde est donné dans WO-A-0063674.

La partie consommable de la sonde, lorsque la technique de perte métallique est utilisée, a de préférence la même

composition métallurgique et la même microstructure que les conduits à protéger.

Avantageusement la sonde est une sonde "flush" qui affleure à la surface de la conduite pour ne pas gêner
5 l'écoulement.

L'utilisation de la sonde selon l'invention permet une meilleure conduite du procédé de distillation. Dans un premier temps on règle la température de tête au-dessus du point de rosée estimé, par exemple 20°C. On mesure alors le point de
10 rosée à l'aide de la sonde. On règle à nouveau la température de tête, cette fois-ci 10°C au-dessus du point de rosée mesuré, de préférence 5°C. Avantageusement on mesure à nouveau le point de rosée pour vérifier que les modifications des conditions opératoires n'ont pas affecté ce point de rosée. On
15 peut ainsi mieux régler les conditions opératoires de l'unité de distillation, assurer une rosée à l'endroit voulu dans l'échangeur de chaleur, obtenir un gain de productivité avec des coupes d'hydrocarbures plus maîtrisées, ainsi qu'un gain en besoin énergétique, etc..

L'utilisation de la sonde selon l'invention permet une optimisation des amines injectées. A partir de la situation opératoire décrite ci-dessus, on refroidit la sonde jusqu'à provoquer la condensation. Puis on teste différentes amines
20 selon différents débits. On obtient alors, pour différents bruts, une cartographie des amines neutralisantes et débits appropriés pour inhiber la corrosion acide, et ce pour différents bruts dans différentes conditions opératoires.
25

L'invention offre aussi la possibilité de piloter le débit d'ajout d'amines en fonction des données qui sont fournies par
30 la sonde.

L'invention s'applique à la distillation atmosphérique, mais trouvera également une application dans d'autres domaines. Ainsi, l'invention s'appliquera mutatis mutandis à la distillation d'un brut, la distillation sous vide, le
35 fractionnement primaire d'un craqueur catalytique, ou pour tout type de fractionnement, etc..

L'invention s'applique également au transport des bruts. En effet, dans un pipeline, il y a en général 3 phases. La

phase inférieure est la phase aqueuse, la phase intermédiaire la phase HC et la phase supérieure la phase gazeuse. Dans la phase gazeuse, les conditions sont en général toujours très proches de la rosée. L'invention s'applique donc à

5 l'asservissement des quantités d'inhibiteur de corrosion ajoutées aux mesures effectuées par une pluralité de sondes, disposées le long du pipeline selon une fréquence donnée.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le traitement anti-corrosion d'une unité industrielle, dans laquelle circule un fluide gazeux destiné à être condensé, le condensat comprenant une phase aqueuse acide, ce procédé étant caractérisé en ce que :
 - on détermine la température du point de rosée du fluide gazeux,
 - on ajuste la température de fonctionnement de l'unité industrielle au-dessus de la température de rosée ainsi déterminée,
 - on mesure la vitesse de corrosion du condensat,
 - on détermine les meilleures espèces neutralisantes inhibitrices de la corrosion, à différents débits, pour réduire la vitesse de corrosion,
 - on injecte la meilleure espèce neutralisante inhibitrice de la corrosion, à la concentration et au débit adapté, pour réduire la vitesse de corrosion.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le courant gazeux destiné à être condensé comprend un mélange d'hydrocarbures, d'eau et d'espèces acides.
3. Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de rosée du courant gazeux est mesurée par une sonde à refroidissement interne.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le refroidissement interne de la sonde est réalisé par un flux de gaz, de préférence par de l'air.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la vitesse de corrosion est mesurée par une sonde fonctionnant selon la technique de mesure de la perte de métal.
6. Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que des injections des espèces neutralisantes inhibitrices sont réalisées comparativement afin de procéder à l'évaluation de leur efficacité.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on détermine la vitesse de corrosion sur une surface sur laquelle on produit le condensat au point de rosée du courant gazeux en l'absence d'espèces neutralisantes inhibitrices,
- 5 - on détermine la vitesse de corrosion sur une surface sur laquelle on produit le condensat au point de rosée du courant gazeux en présence desdites espèces neutralisantes,
- 10 - on détermine l'espèce neutralisante inhibitrice et son débit pour une vitesse de corrosion minimale.
- 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le condensat est produit sur la surface d'une sonde à refroidissement interne.
- 9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la détermination des espèces neutralisantes inhibitrices et de leurs débits est effectuée à conditions opératoires constantes de l'unité industrielle.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les espèces neutralisantes inhibitrices sont de types amines.
- 20 11. Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que la température de l'unité industrielle est réglée 10°C, et de préférence 5°C, au-dessus de la température de rosée.
- 25 12. Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que l'unité industrielle est une colonne de distillation du pétrole brut, fonctionnant à pression atmosphérique ou sous vide.
- 30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que sur la conduite de soutirage de tête, est installé un dispositif de détection de la température de rosée et de la mesure de la vitesse de corrosion comprenant une sonde fonctionnant à refroidissement.
- 35 14. Procédé selon les revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'unité industrielle est un pipeline pour le transport des hydrocarbures et notamment du pétrole brut.
- 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que sur la partie supérieure du pipeline est installé au moins

un dispositif de détection de la température de rosée et de la mesure de la vitesse de corrosion comprenant une sonde fonctionnant à refroidissement.

5 **16.** Procédé selon les revendications précédentes, caractérisé en ce que la mise en œuvre du procédé est réalisée de façon continue ou discontinue.

10 **17.** Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'injection d'espèces neutralisantes inhibitrices en fonction des résultats obtenus lors de la mise en œuvre dudit procédé.

15 **18.** Cartographie pour une pluralité de pétroles bruts destinés à être séparés par distillation, obtenue à partir de la mesure des efficacités inhibitrices respectives de différentes espèces neutralisantes par la mise en œuvre du procédé selon les revendications 16 et 17.

1/2

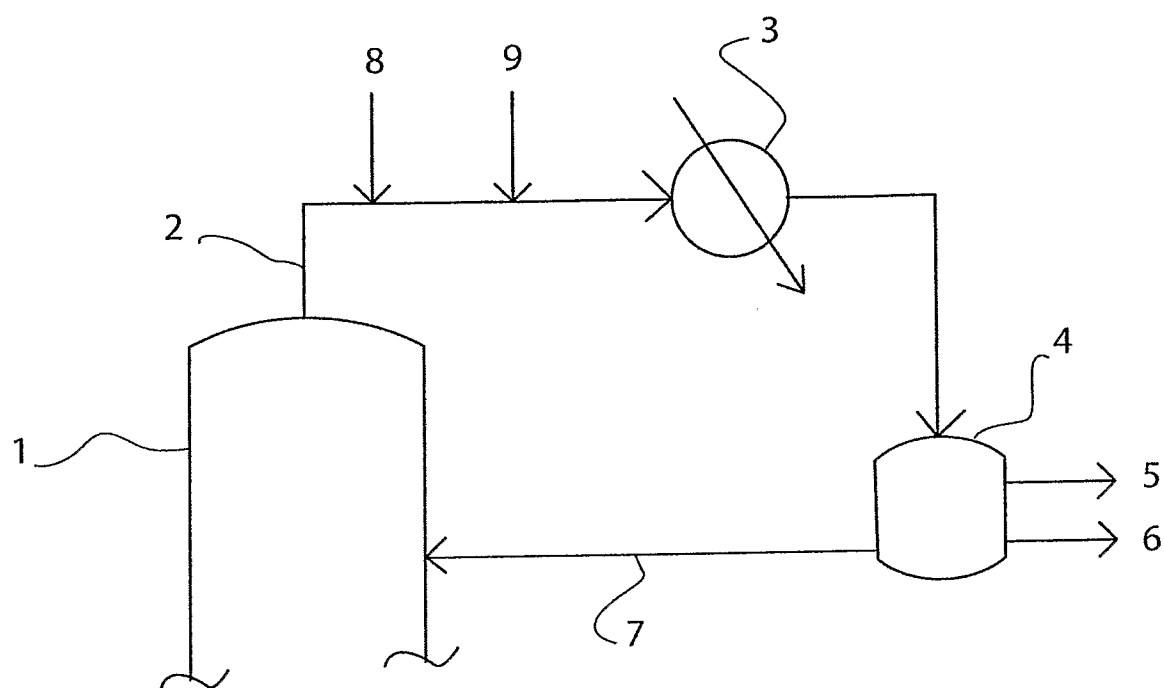


Fig. 1

2/2

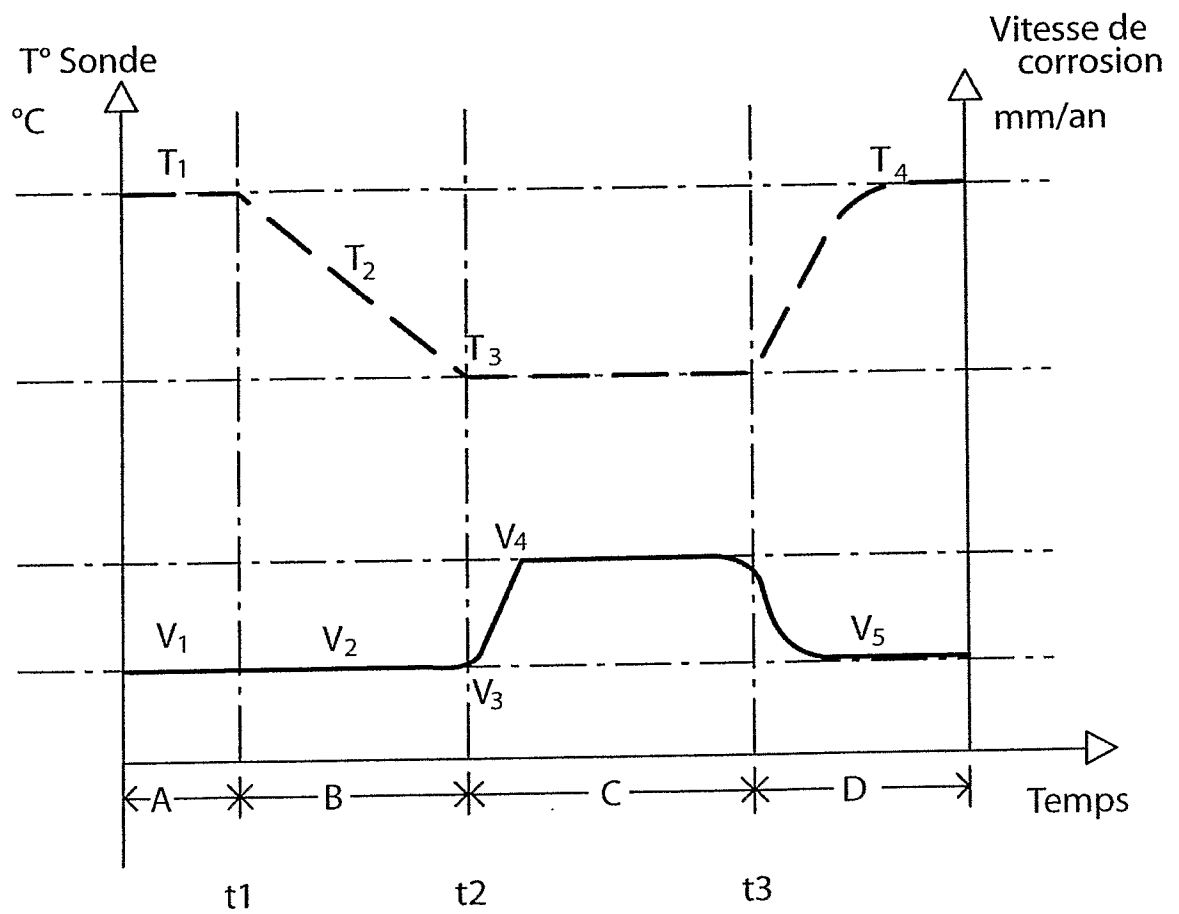


Fig. 2