



PERMÉATION D'HYDROGÈNE : IMPACTS DU COURANT DE  
CHARGEMENT ET DE L'ÉPAISSEUR DE MEMBRANE :  
APPLICATION AU CHARGEMENT EN MILIEU H<sub>2</sub>S.

JEAN KITTEL



# CARACTÉRISTIQUES DES ENVIRONNEMENTS DE LA PRODUCTION DE PÉTROLE ET DE GAZ

- Fluides présents dans les gisements

- Pétrole ('huile')

- Gaz naturel

- Eau

- Pour 1 baril de pétrole, 3 à 5 barils d'eau produits

- Autres impuretés

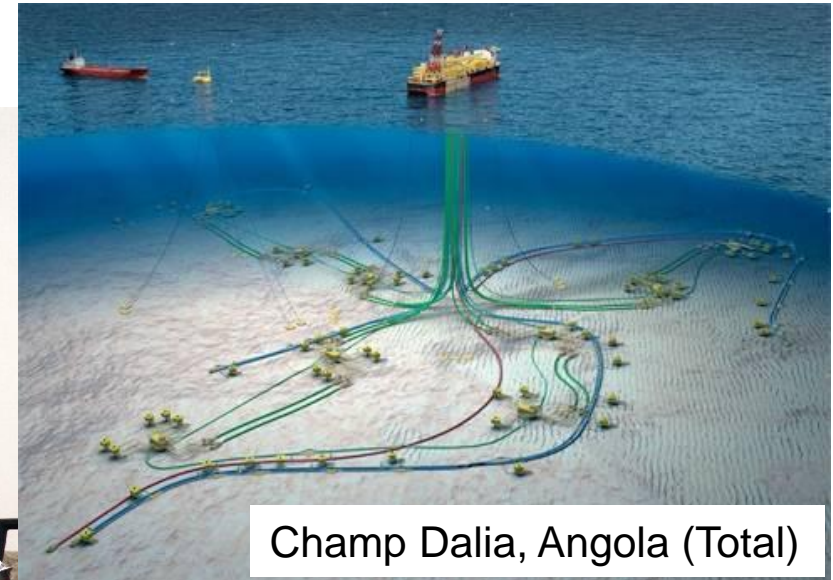
- Gaz acides ( $\text{CO}_2$  /  $\text{H}_2\text{S}$ )

- Acides organiques

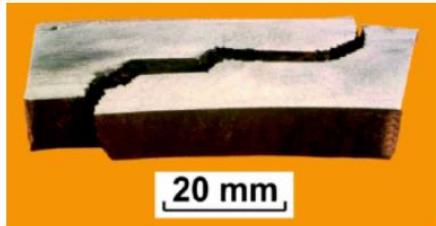
- Bactéries

- Autres impuretés (particules minérales, sels minéraux, métaux lourds...)

- Température (jusqu'à 250 °C) et pression (> 1000 bar)



# FRAGILISATION PAR L'HYDROGÈNE EN PRÉSENCE D'H<sub>2</sub>S



Fissuration due à l'H<sub>2</sub>S d'une canalisation.  
(Source : Crolet, Eurocorr 2001)



Fissuration d'une ligne de torche sur le champ de Lacq.  
(Source : Crolet, Eurocorr 2001)

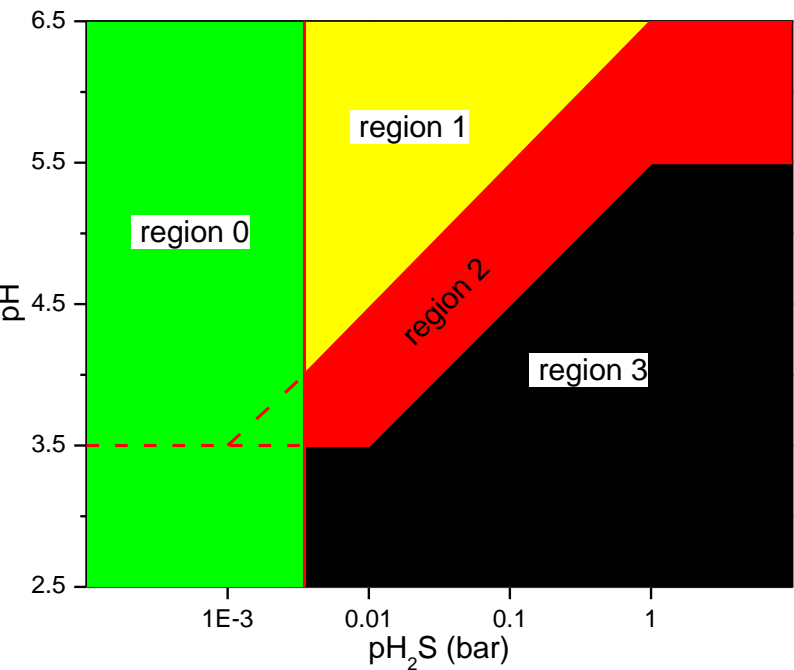
## Failure of drill pipe in a Lacq well in 1951



4 Journée CEFRACOR, PARIS, 17 Novembre 2011

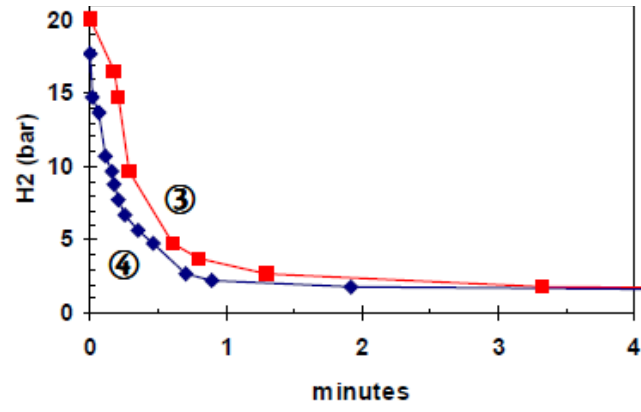
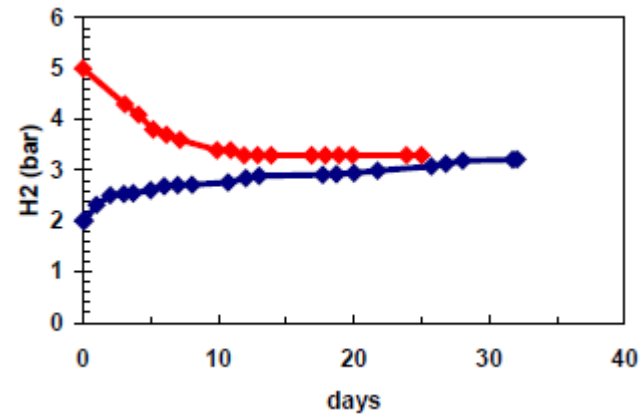
# PARTICULARITÉS DU CHARGEMENT EN H PRÉSENCE D'H<sub>2</sub>S

● Influence du pH et de P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> sur l'entrée d'hydrogène



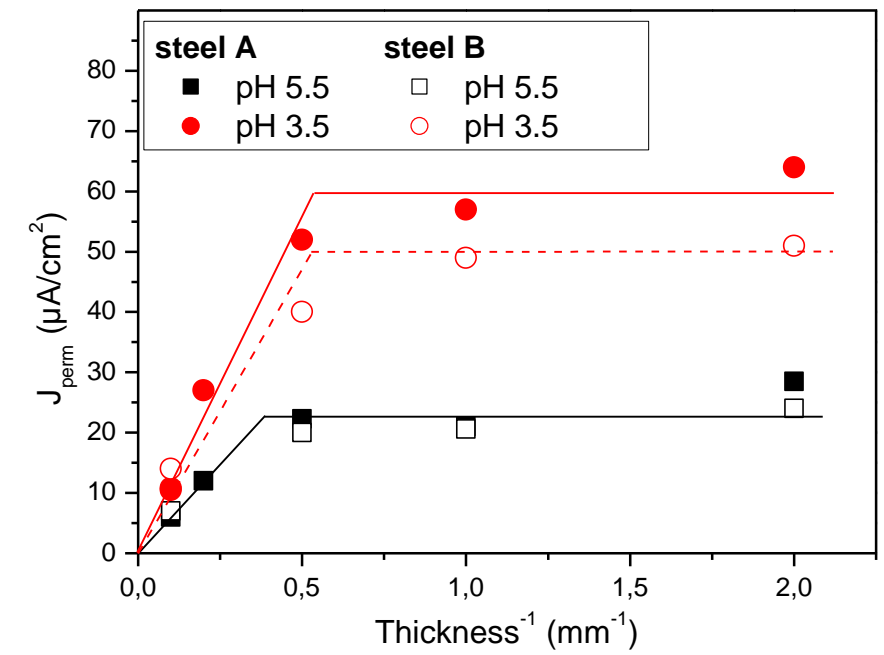
\* Guide EFC16 (1996)

● Dégazage très fort en présence d'H<sub>2</sub>S



\* Crolet, NACE Corrosion 2001

● Régimes de membrane mince / membrane épaisse



\* Kittel et al., Corrosion (2008)

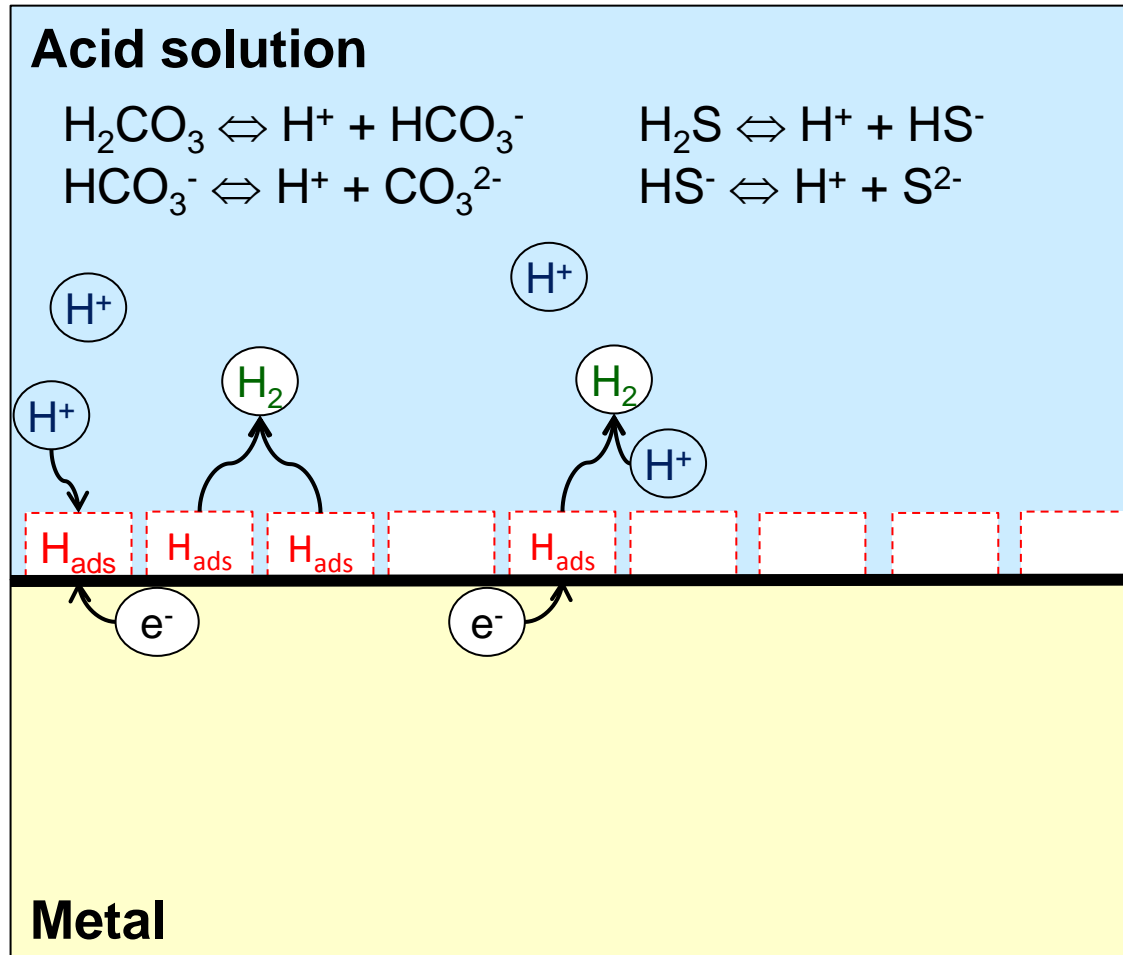
➔ La perméation est un outil de choix pour cette problématique

# OBJECTIFS DE LA PRÉSENTATION

- Mise en évidence des processus limitant dans la perméation en fonction de l'épaisseur de membrane et du courant de chargement
- Développements théoriques
  1. Application au mécanisme de décharge / recombinaison / adsorption / absorption
  2. Solutions analytiques pour différents niveaux de simplification du système
  3. Identification des régimes de membrane mince / épaisse et courant fort / faible
- Application: analyse de résultats de la littérature
  - Chargement cathodique en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - Chargement à  $E_{\text{corr}}$  en milieu  $\text{H}_2\text{S}$
- Discussion

# RÉACTIONS DE BASE CONSIDÉRÉES POUR L'ÉTUDE

## ● Réactions classiques “d'évolution” de l'hydrogène (HER)



## ● Volmer reaction $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{ads}$

$$v_V = k_V(1 - \theta) - k_{-V}\theta$$

$\theta$  = surface coverage by  $\text{H}_{ads}$

## ● Heyrowski $\text{H}^+ + \text{H}_{ads} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

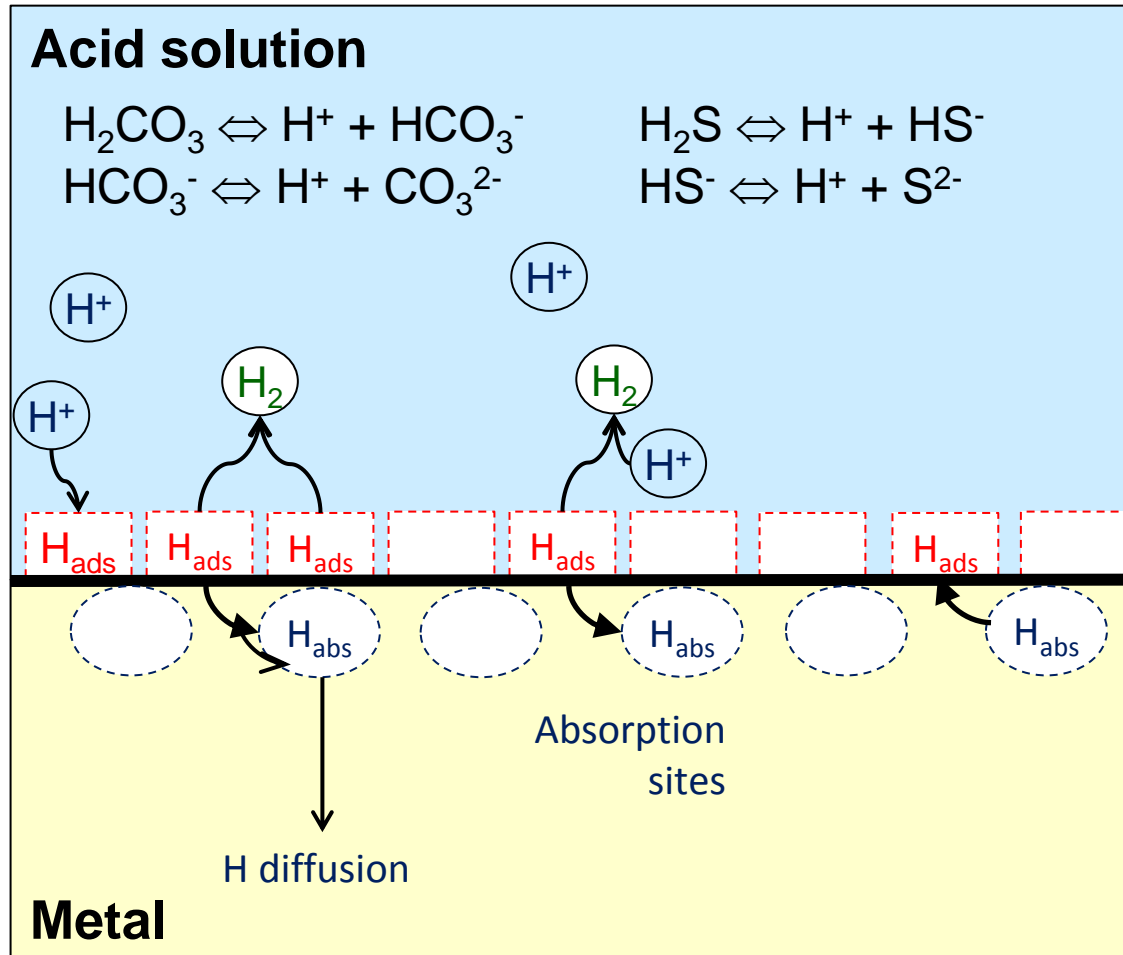
$$v_H = k_H\theta - k_{-H}(1 - \theta)$$

## ● Tafel $\text{H}_{ads} + \text{H}_{ads} \rightleftharpoons \text{H}_2$

$$v_T = k_T\theta^2 - k_{-T}(1 - \theta)^2$$

# RÉACTIONS DE BASE CONSIDÉRÉES POUR L'ÉTUDE

## ● Absorption (HAR) et diffusion de l'hydrogène <sup>\*,\*\*</sup>



## ● Absorption / désorption



$$v_{abs} = k_{abs}\theta \left( 1 - \frac{C_0}{C_{max}} \right) - k_{-abs}(1 - \theta) \left( \frac{C_0}{C_{max}} \right)$$

$\theta$  = surface coverage by  $\text{H}_{ads}$

$C_0/C_{max}$  = degree of saturation of  $\text{H}_{abs}$

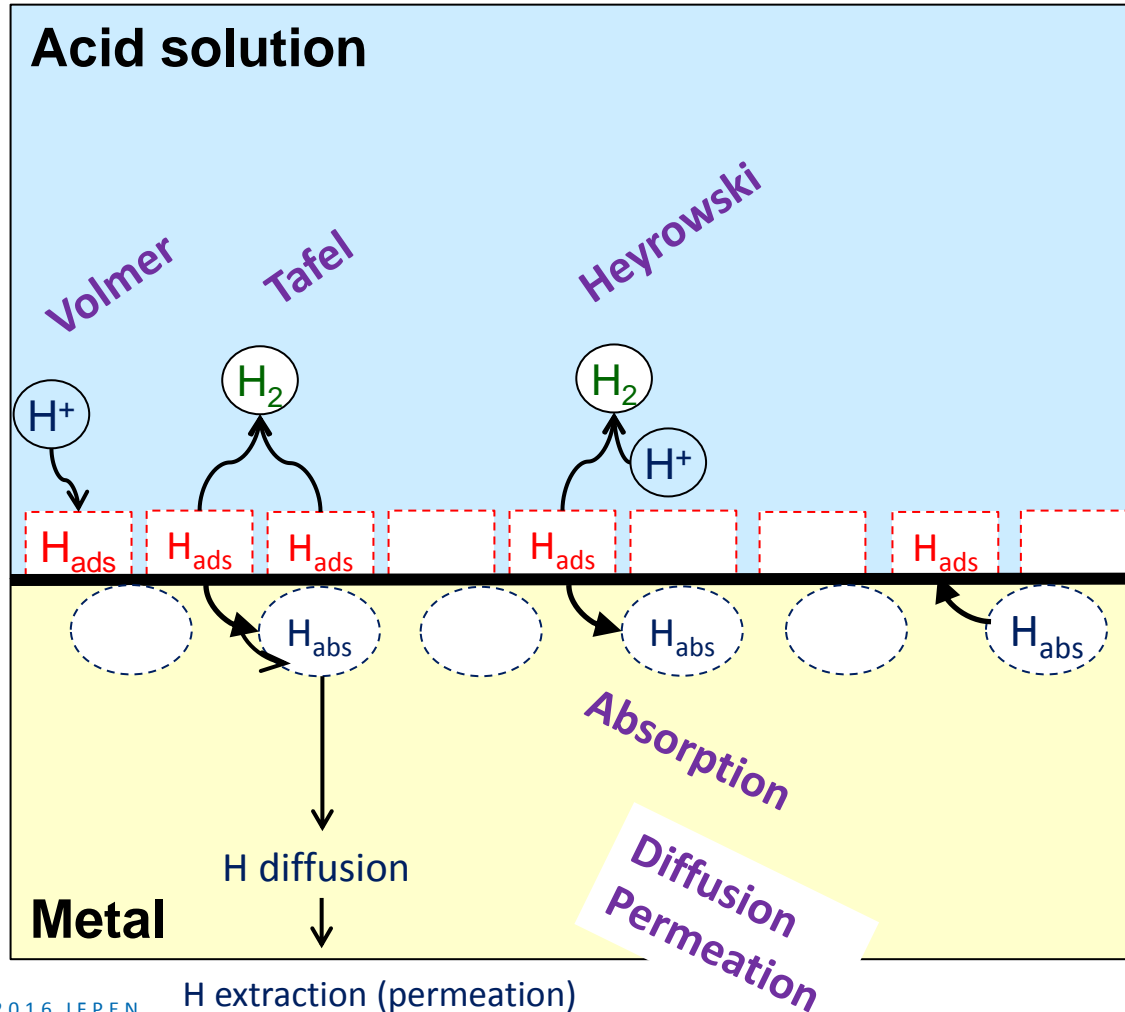
## ● Diffusion

$$v_{perm} = -D \text{grad}(C)$$

\* Bockris et al., JES (1965)

\*\*Radhakrishnan & Shreir, Electrochim. Acta (1966)

# APPLICATION À LA MEMBRANE PLANE À L'ÉTAT STATIONNAIRE



- Stationnarité en face d'entrée

$$v_V = v_{abs} + 2v_T + v_H$$

$$\Rightarrow v_V = v_{perm} + 2v_T + v_H$$

- Pas d'accumulation d'H dans la membrane et extraction en sortie

$$v_{abs} = v_{perm} = D C_0 / d$$

$$\Rightarrow \frac{C_0}{(C_{max} - C_0)} = \frac{k_{abs}\theta}{\frac{D C_{max}}{d} + k_{-abs}(1 - \theta)}$$



# ETABLISSEMENT DES RELATIONS $J_{\text{PERM}}$ VS $J_{\text{CATH}}$ À L'ÉTAT STATIONNAIRE

$$v_V = v_{\text{perm}} + 2v_T + v_H$$

$$v_V = k_V(1 - \theta) - k_{-V}\theta$$

$$v_T = k_T\theta^2 - k_{-T}(1 - \theta)^2$$

$$v_H = k_H\theta - k_{-H}(1 - \theta)$$

$$\frac{C_0}{(C_{\text{max}} - C_0)} = \frac{k_{\text{abs}}\theta}{\frac{DC_{\text{max}}}{d} + k_{-\text{abs}}(1 - \theta)}$$

→ Système complexe qui nécessite d'être simplifié

● Simplifications courantes pour l'acier sous chargement cathodique

- Recombinaison purement chimique (Tafel) – Généralement admis pour les milieux acides à faible surtension (< 0,8 à 1 V/SCE) \*
- Réactions Volmer et Tafel retour négligées

# ETABLISSEMENT DES RELATIONS $J_{\text{PERM}}$ VS $J_{\text{CATH}}$ À L'ÉTAT STATIONNAIRE

$$v_V = v_{\text{perm}} + 2v_T + v_H$$

$$v_V = k_V(1-\theta) - k_{-V}\theta$$

$$v_T = k_T\theta^2 - k_{-T}(1-\theta)^2$$

$$v_H = k_H\theta - k_{-H}(1-\theta)$$

$$\frac{C_0}{(C_{\text{max}} - C_0)} = \frac{k_{\text{abs}}\theta}{\frac{DC_{\text{max}}}{d} + k_{-\text{abs}}(1-\theta)}$$

## ● Hypothèses simplificatrices supplémentaires : Bockris et al., JES (1965)

● Faible recouvrement ( $\theta \ll 1$ ) & faible concentration ( $C_0/C_{\text{max}} \ll 1$ )

● Etape limitante : diffusion dans la membrane :  $DC_{\text{max}}/d \ll k_{-\text{abs}}$

● Perméation négligeable devant le dégazage :  $v_F \gg v_{\text{perm}}$

$$d \gg d_{\text{crit}} = (DC_{\text{max}})/k_{-\text{abs}}$$

$$v_F \gg v_{F\text{crit}} = k_{\text{abs}}^2/(2k_t)$$

## ● Expressions simplifiées du flux de perméation

$$v_{\text{perm}} = \frac{d_{\text{crit}}}{d} \sqrt{v_F \times v_{F\text{crit}}}$$



$$v_{\text{perm}} \# \frac{\sqrt{v_F}}{d}$$

# OBSERVATIONS EXPÉRIMENTALES

## ● Des résultats conformes au modèle

### ● Fer Armco sous chargement cathodique dans $H_2SO_4$ 0,1 N avec palladiage de la face de sortie

- Bockris et al., JES (1965)
- Daft et al., Corr. Sci. (1979)
- Kato et al., Corr. Sci. (1984)

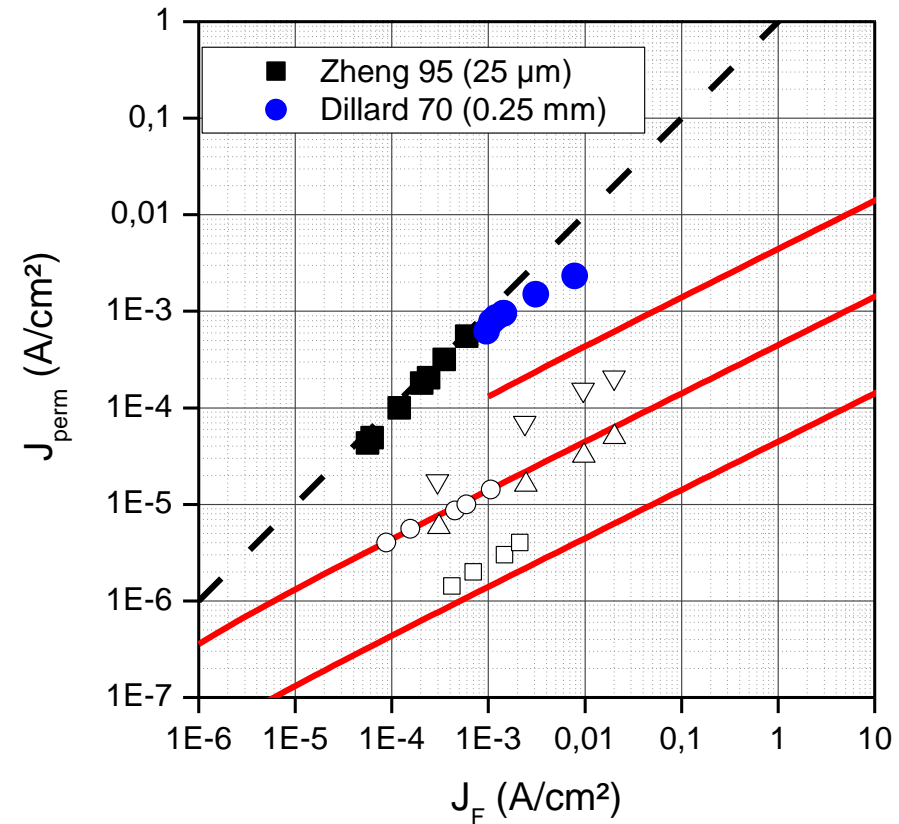
## ● Et d'autres non...

### ● $J_{perm}$ indépendant de l'épaisseur

- Fer pur,  $H_2SO_4 + As_2O_3$  : Dillard, Mem. Sci. Rev. Metall. (1970)

### ● $J_{perm}$ proportionnel à $J_F$

- Palladium très mince,  $H_2SO_4$  : Zheng et al., JES (1995)



$$J_{perm} \propto \frac{\sqrt{J_F}}{d}$$

# EXTENSION DU MODÈLE AUX MEMBRANES MINCES

$$v_V = v_{perm} + 2v_T + v_H$$

$$\frac{C_0}{(C_{max} - C_0)} = \frac{k_{abs}\theta}{\frac{DC_{max}}{d} + k_{abs}(1 - \theta)}$$

- Diffusion plus nécessairement limitante devant absorption :  $d$  peut être inférieur à  $d_{crit}$

- Nouvelle expression de  $J_{perm}$

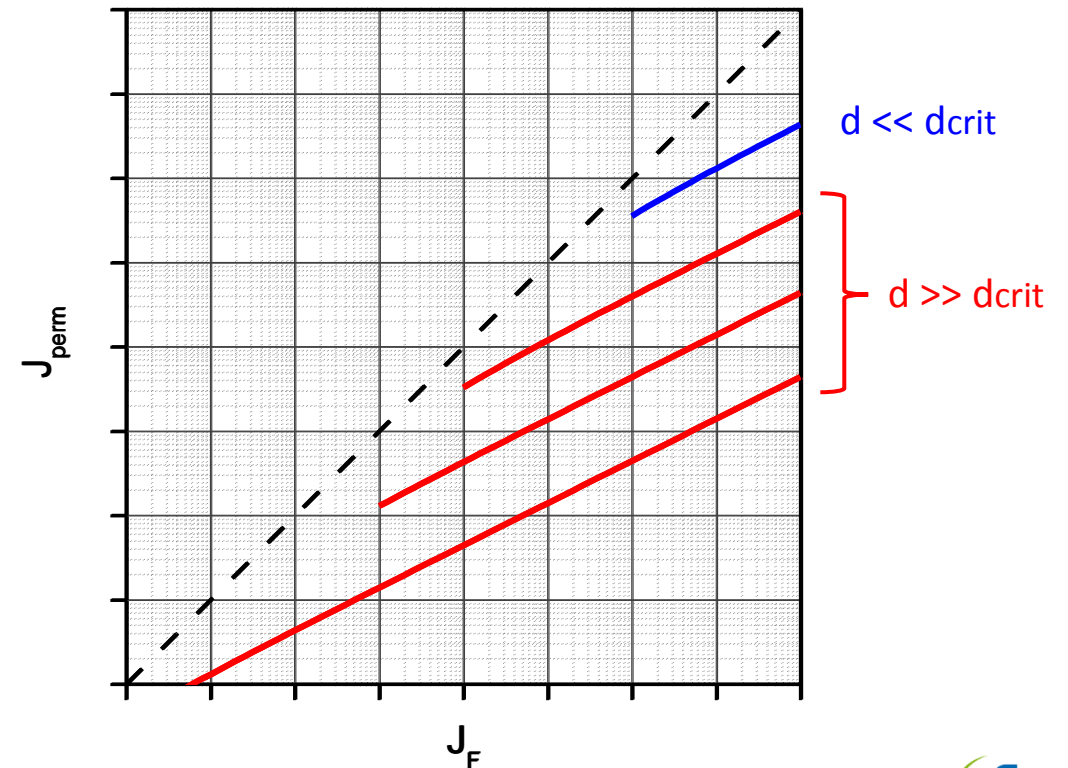
$$v_{perm} = \left(1 + \frac{d}{d_{crit}}\right)^{-1} \sqrt{v_F \times v_{Fcrit}}$$

Expression limite en membrane épaisse :

$$v_{perm} \# \frac{\sqrt{v_F}}{d}$$

Expression limite en membrane mince :

$$v_{perm} \# \sqrt{v_F}$$



# EXTENSION DU MODÈLE AUX FAIBLES COURANTS (= MODÈLE IPZ\*)

$$v_V = v_{perm} + 2v_T + v_H$$

$$\frac{C_0}{(C_{max} - C_0)} = \frac{k_{abs}\theta}{\frac{DC_{max}}{d} + k_{-abs}(1 - \theta)}$$

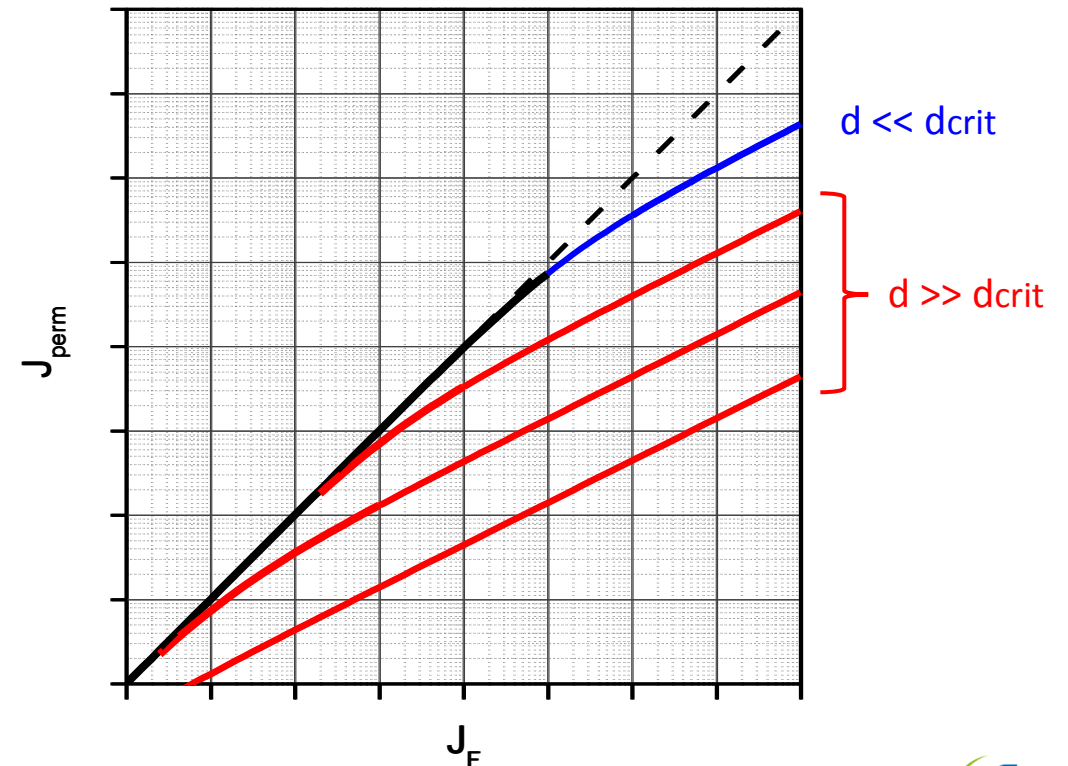
- Perméation plus nécessairement négligeable devant le dégazage
- Nouvelle expression de  $J_{perm}$

$$v_{perm} = \frac{\sqrt{1 + 4K_2(d)v_F} - 1}{2K_2(d)}$$

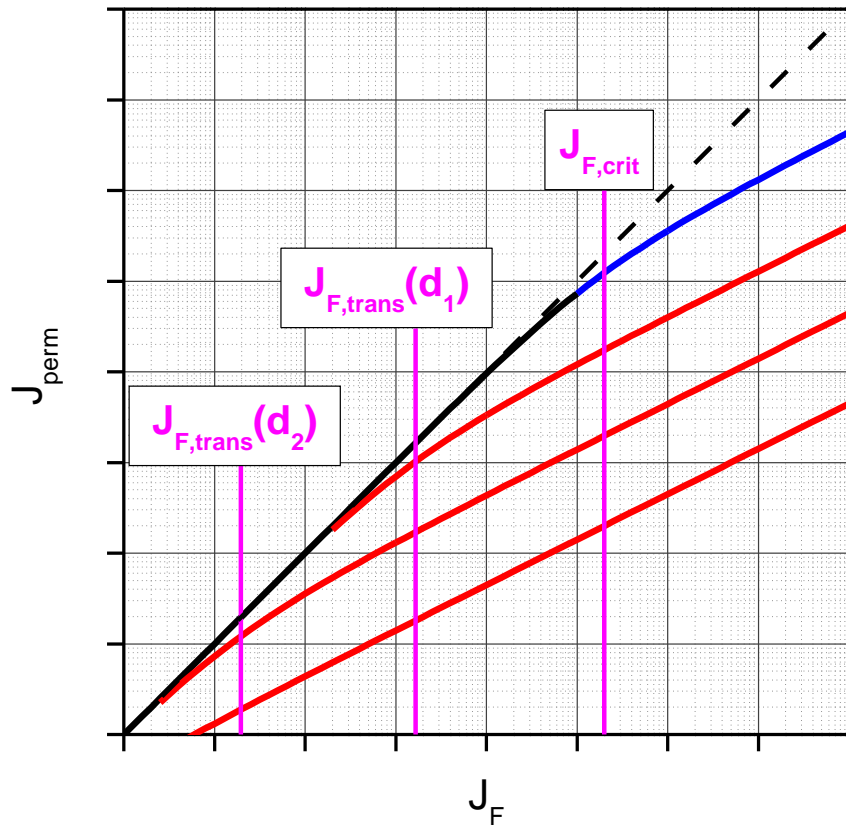
$$K_2(d) = \frac{1}{v_{Fcrit}^2} \left(\frac{d}{d_{crit}}\right)^2$$

Expression limite à faible courant :

$$v_{perm} = v_F$$



# SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS RÉGIMES ET DES TRANSITIONS



● High current / thin membrane

$d \ll d_{crit}$

$$J_{perm} \# \sqrt{J_F}$$

● High current / Thick membrane

$d \gg d_{crit}$

$$J_{perm} \# \frac{\sqrt{J_F}}{d}$$

● Low current

$J_F \ll J_{F,trans}$

$$J_{perm} = J_F$$

➔ Expression du courant de transition

$$J_{F,trans} = \left(1 + \frac{d}{d_{crit}}\right)^{-2} \times J_{F,crit}$$

# SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS RÉGIMES ET DES TRANSITIONS

$d \ll d_{crit}$

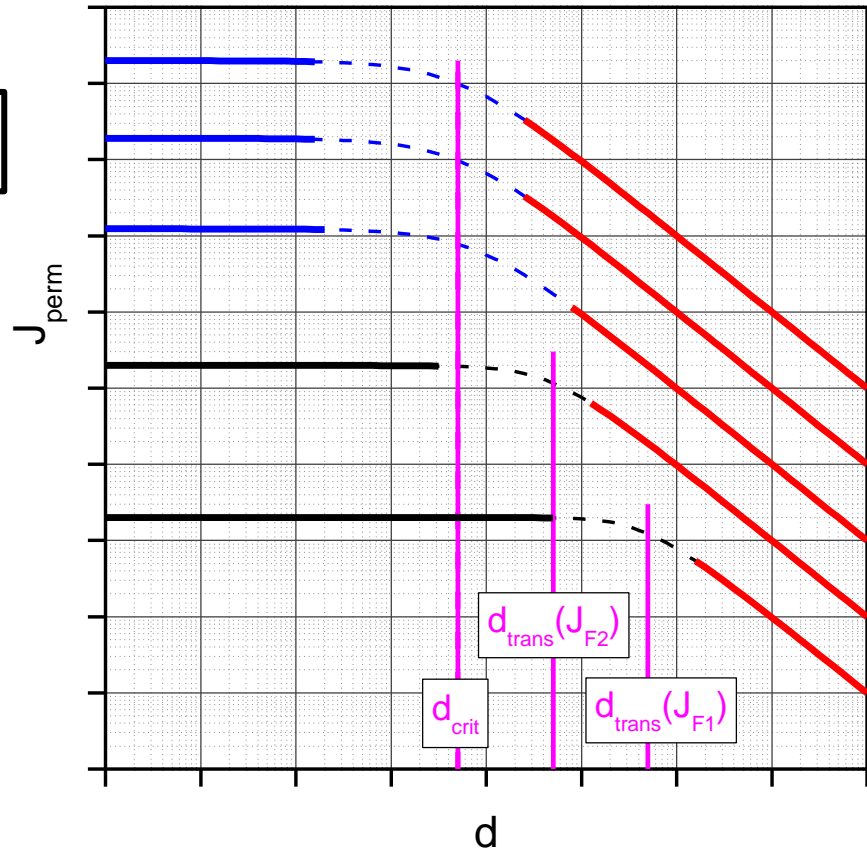
Et  $J_F \gg J_{crit}$

$$J_{perm} \# \sqrt{J_F}$$

$J_F \ll J_{crit}$

Et  $d \ll d_{trans}$

$$J_{perm} = J_F$$



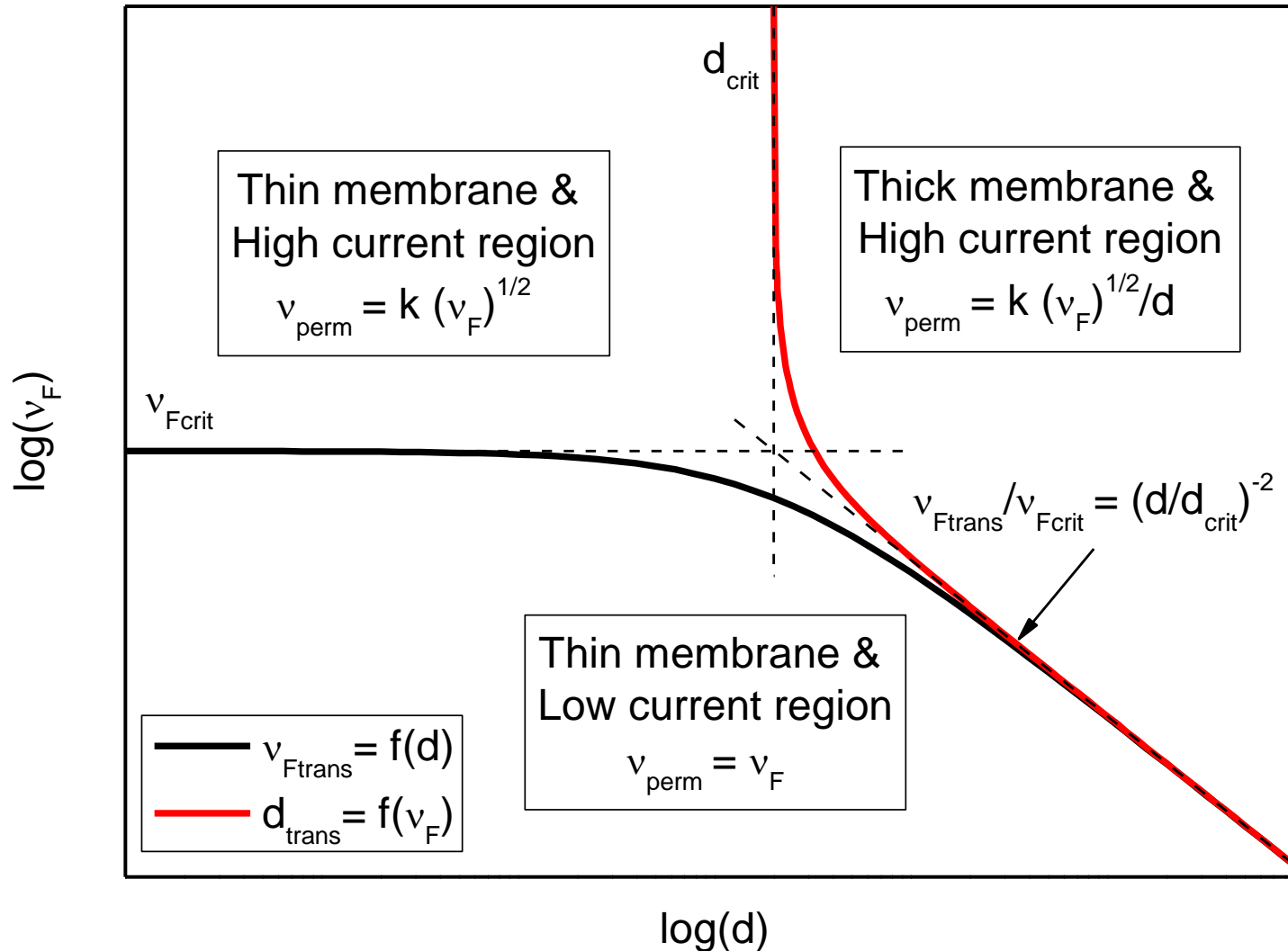
$d \gg d_{trans}$

$$J_{perm} \# \frac{\sqrt{J_F}}{d}$$

→ Expression de l'épaisseur de transition

$$\frac{d_{trans}}{d_{crit}} = \sqrt{\frac{v_F}{v_{F,crit}}} \times \frac{2}{\sqrt{1 + 4 \frac{v_F}{v_{F,crit}} - 1}}$$

# IDENTIFICATION DES DIFFÉRENTS DOMAINES DE PERMÉATION



$$J_{F,trans} = \left(1 + \frac{d}{d_{crit}}\right)^{-2} \times J_{F,crit}$$

$$\frac{d_{trans}}{d_{crit}} = \sqrt{\frac{v_F}{v_{F,crit}}} \times \frac{2}{\sqrt{1 + 4 \frac{v_F}{v_{F,crit}} - 1}}$$



## DISCUSSION : RÉGIMES DE PERMÉATION VS. “MODÈLES ELECTROCHIMIQUES”

- Les régimes identifiés résultent exclusivement de la compétition entre les réactions en surface d'entrée (chargement et dégazage) et la diffusion en volume
  - ➔ Ils restent valables même si le modèle de chargement (intermédiaire adsorbé) est modifié pour un autre (direct entry ou direct entry through adsorbate)
  - ➔ Leur observation expérimentale ne permet pas par contre de trancher entre ces différents modèles de chargement
  - ➔ Pour d'autres modèles de chargement, seules les expressions littérales de  $d_{crit}$  et  $J_{crit}$  sont modifiées, pas les tendances générales ni les transitions entre différents régimes

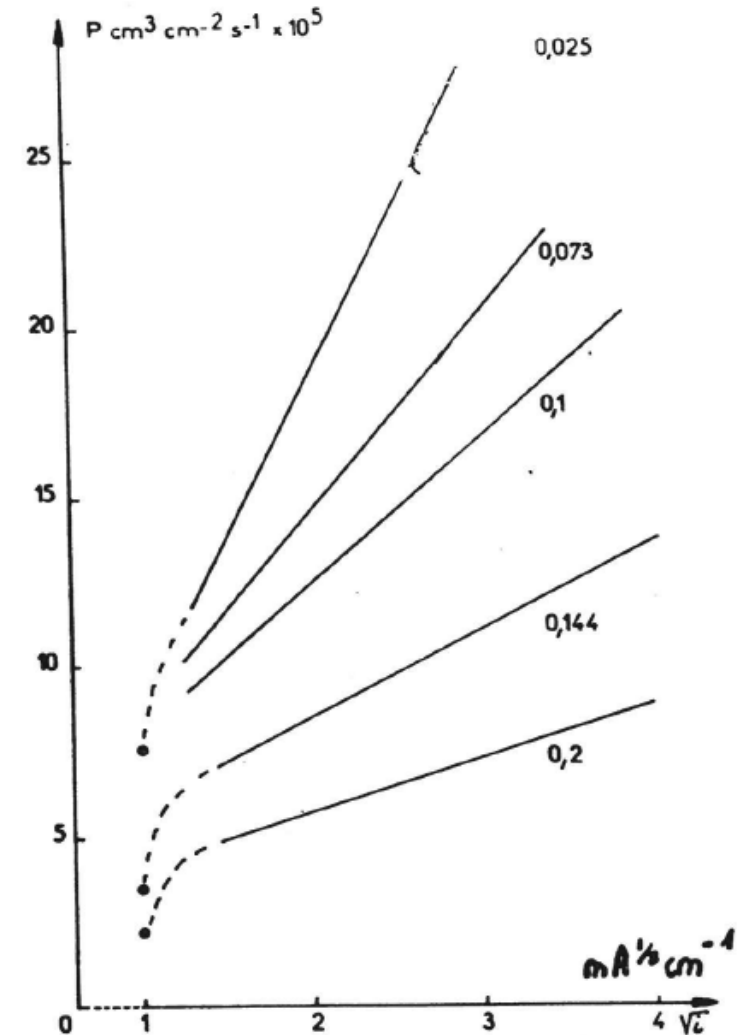
## APPLICATION : ANALYSE DE RÉSULTATS DE LA LITTÉRATURE

- Selection de résultats sur fer pur ou acier doux avec palladiage en face de sortie
- Essais sous chargement cathodique ou au potentiel de corrosion
  - Faible effet du piégeage
  - Pas de limitation de la perméation par la face de sortie

Ref	Membrane	Charging condition
Dillard (1970)	Pure iron / 0.25 – 2 mm	1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5 mg/L As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $J_F = 1 - 10 \text{ mA/cm}^2$
Antano-Lopez (2003)	Armco iron / 0.2 – 2 mm	1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - $J_F = 1 - 10 \text{ mA/cm}^2$
Bockris (1965)	Armco iron / 0.77 mm	0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - $J_F = 0.5 - 10 \text{ mA/cm}^2$
Duval (2004)	Armco iron / 0.5 – 1.5 mm	1 mbar to 1 bar H <sub>2</sub> S – pH 2.7 to 6
Kittel (2008)	Mild steel / 0.5 – 10 mm	3 to 100 mbar H <sub>2</sub> S - pH 3.5 to 5.5
Le Boucher (1963)	Mild steel / 0.04 – 0.2 mm	50 mbar H <sub>2</sub> S - pH 4.5
Plennevaux (2012)	Low alloy steel / 0.5 mm	0 to 50 mbar H <sub>2</sub> S - pH 4.5

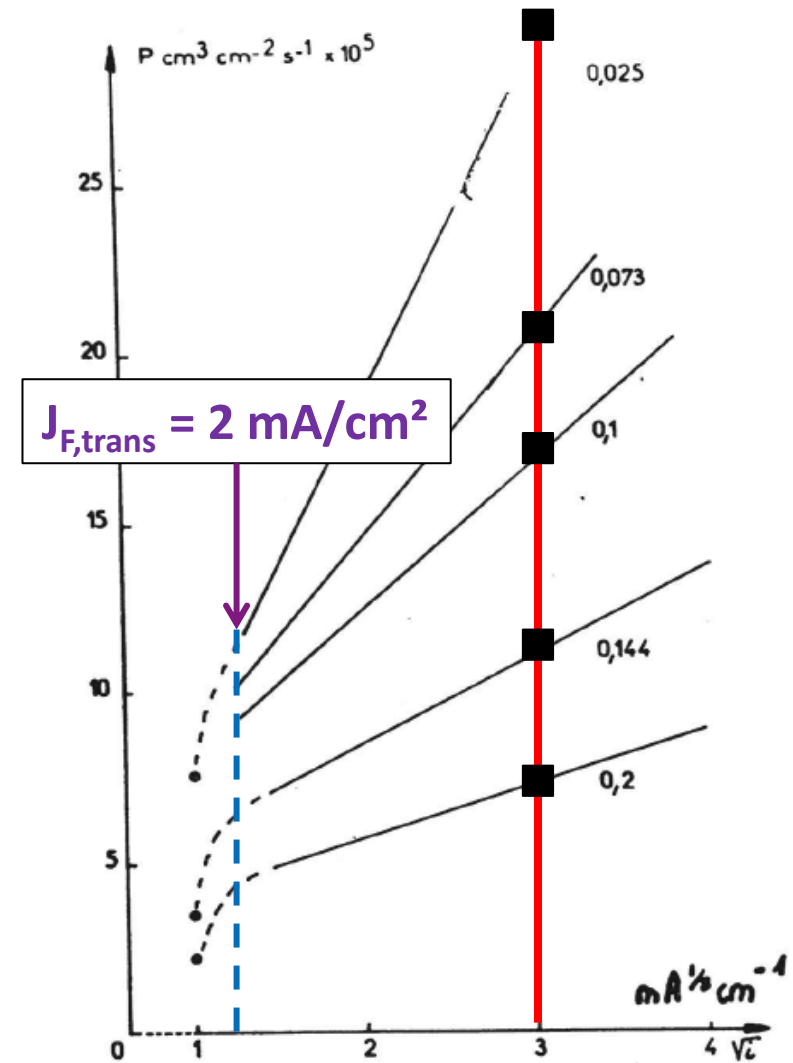
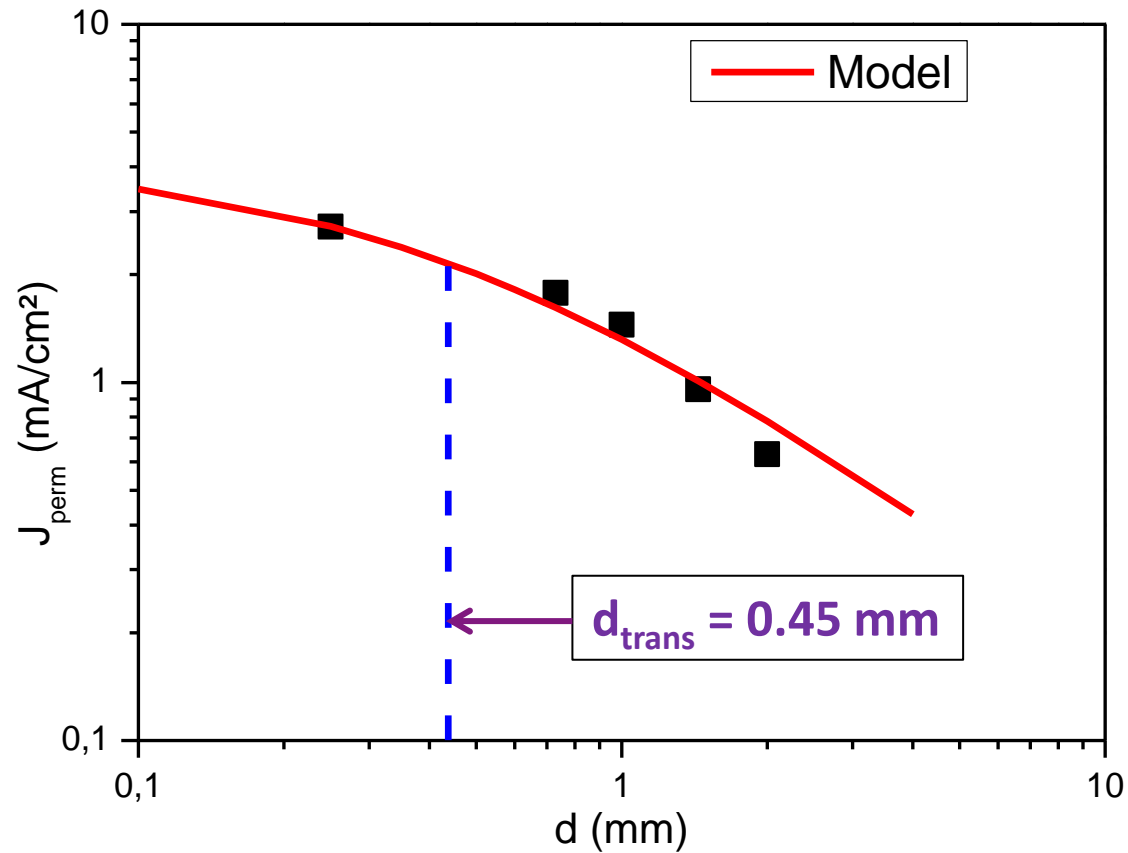
## EXEMPLE 1 : DILLARD 1970

- Membranes en fer Armco
  - 0.25 to 2 mm
- Chargement cathodique avec promoteur
  - 0.1 N  $H_2SO_4$  + 5 mg/L  $As_2O_3$
- Analyse des données effectuée à l'aide du tout nouveau (à l'époque) modèle de Bockris
  - Tracé des courbes  $J_{perm}$  versus  $J_F^{1/2}$
- Observations expérimentales
  - $J_{perm}$  proportionnel à  $J_F$  au dessus de 2 mA/cm<sup>2</sup>
  - Déviation à courant faible
    - Interprété comme un artefact
  - Ecart à la proportionnalité à 1/d à faible épaisseur
    - Non relevé par les auteurs



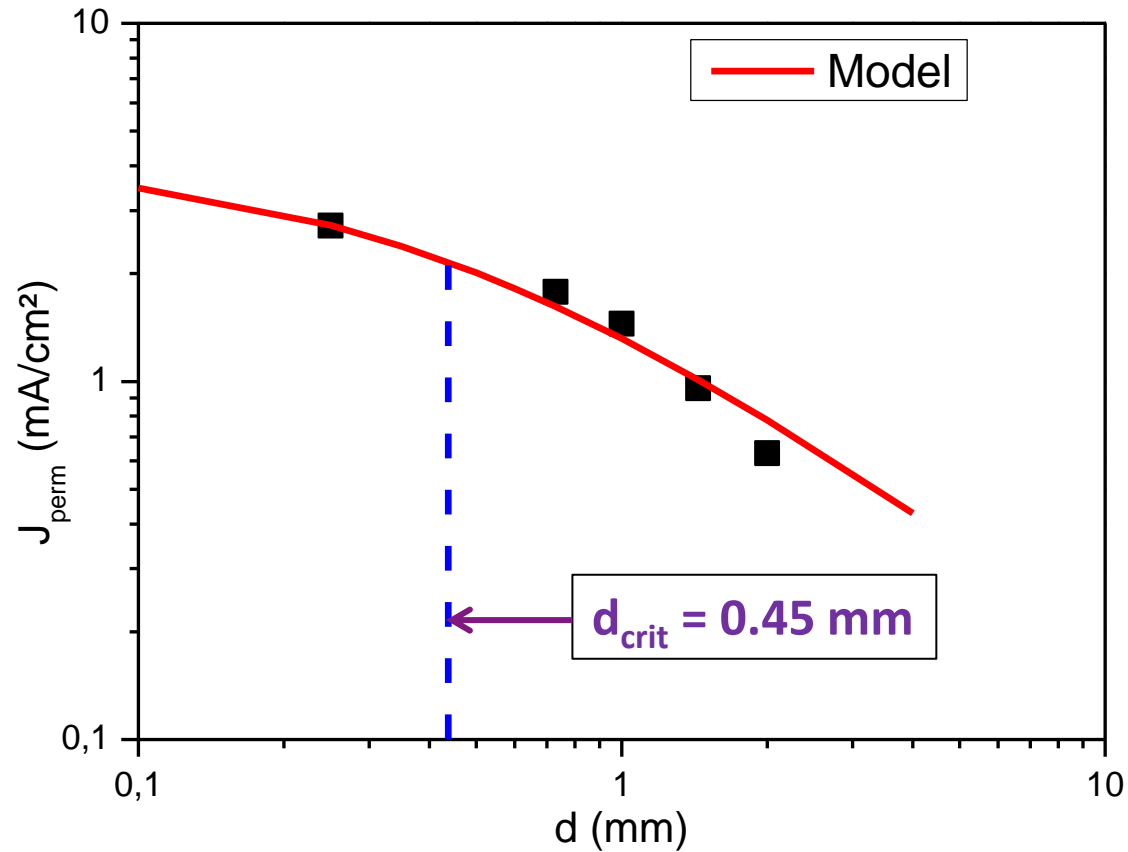
# EXEMPLE 1 : DILLARD 1970

- Analyse à l'aide du modèle IPZ: illustration de la transition membrane mince / membrane épaisse

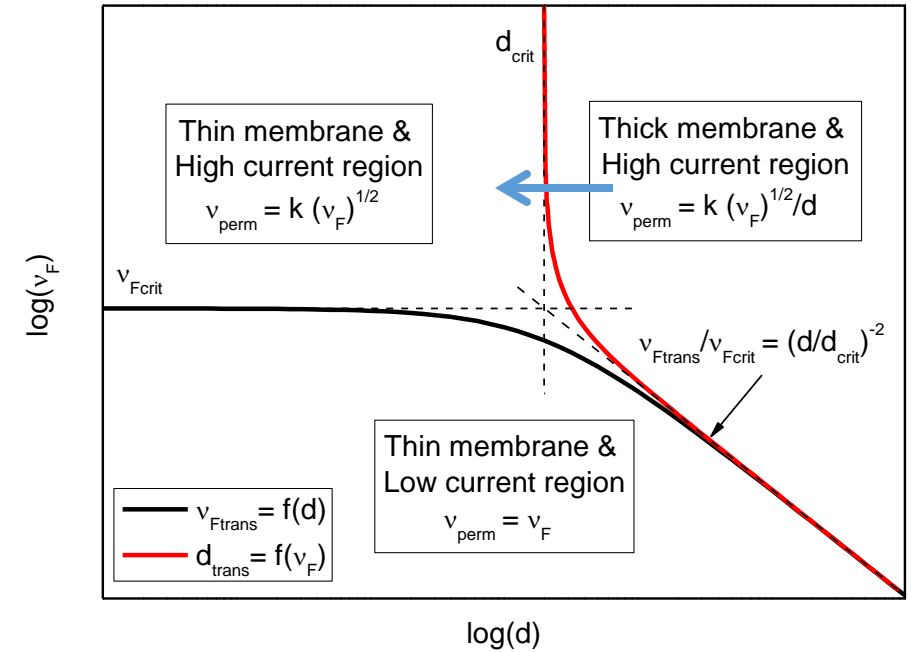


# EXEMPLE 1 : DILLARD 1970

- Analyse à l'aide du modèle IPZ: illustration de la transition membrane mince / membrane épaisse

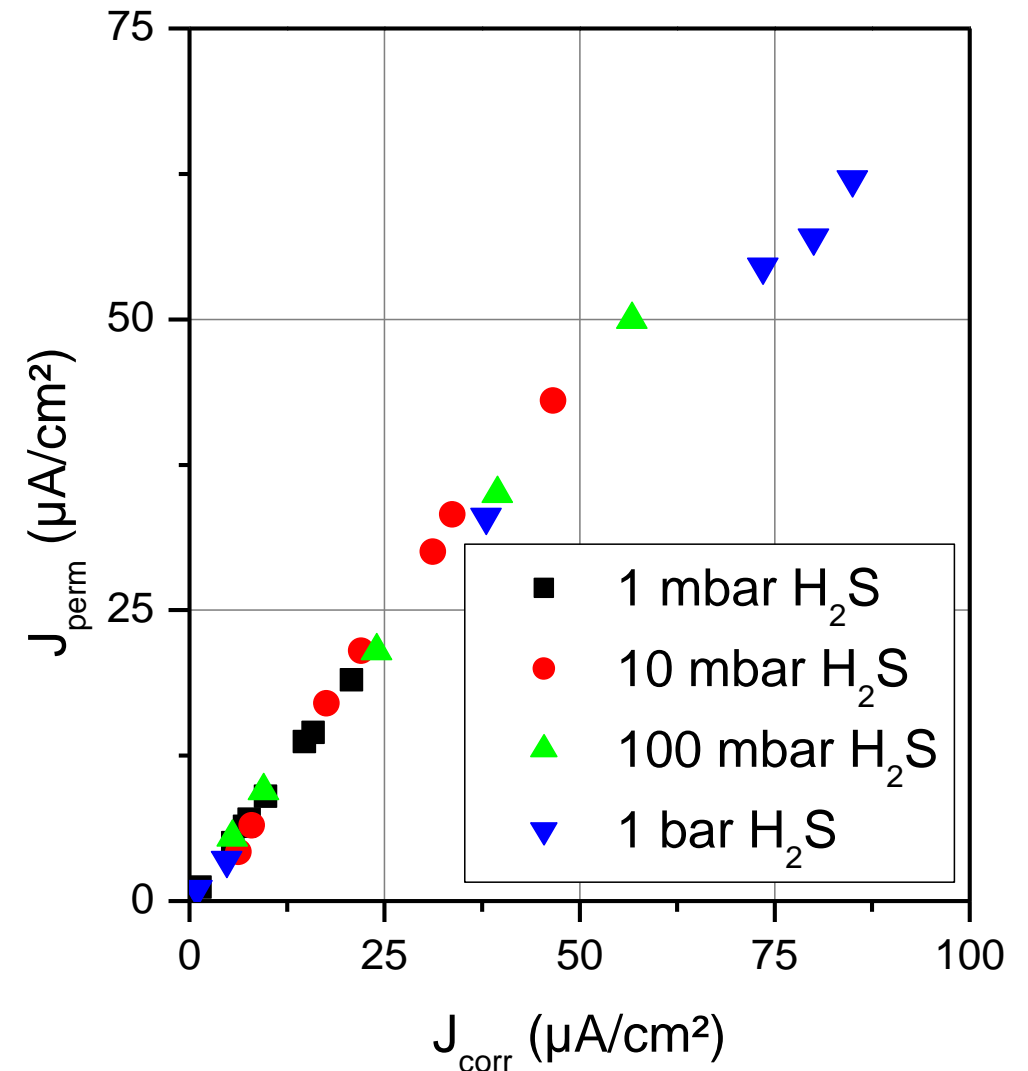


→ La transition correspond à  $d_{crit}$



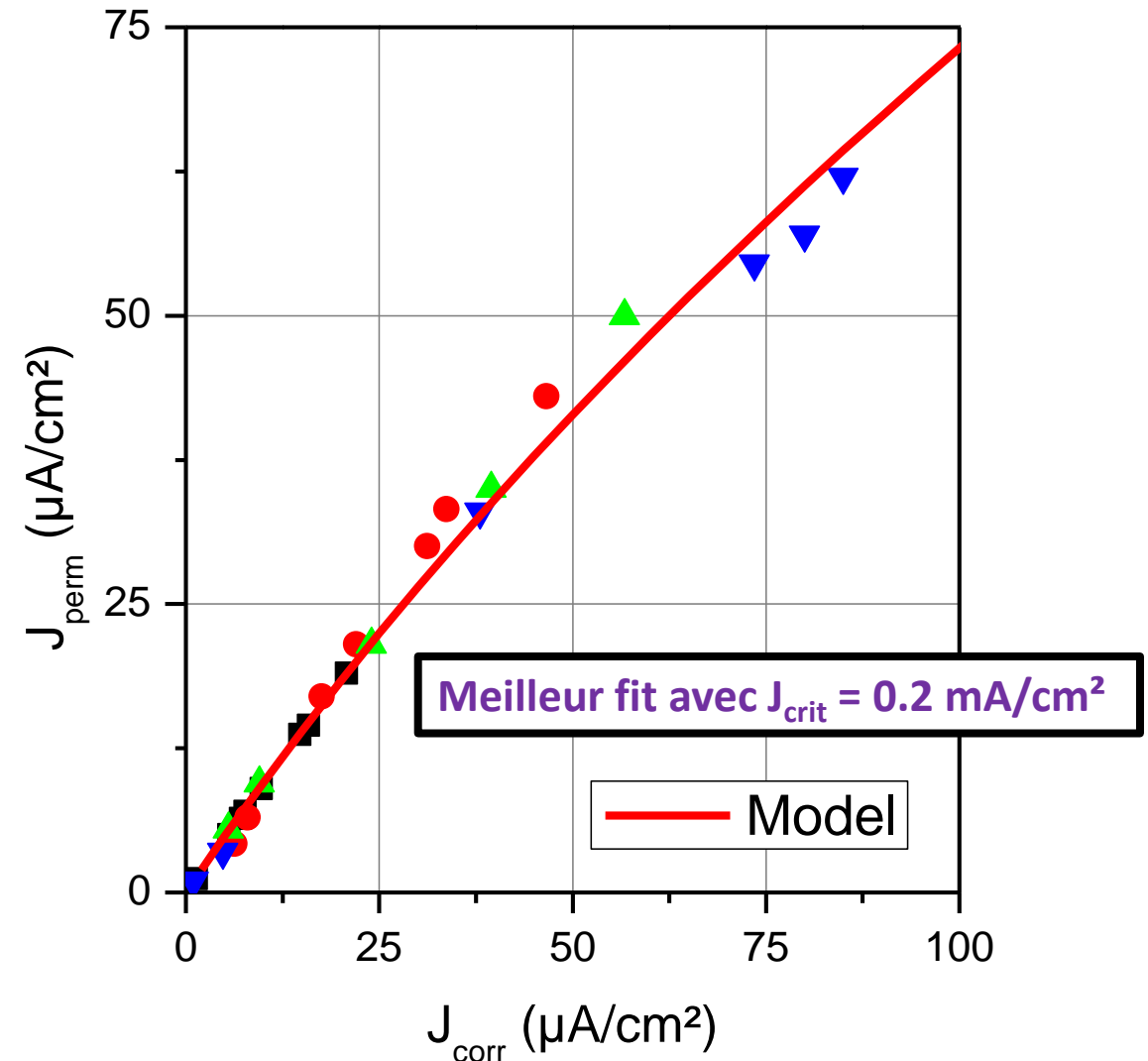
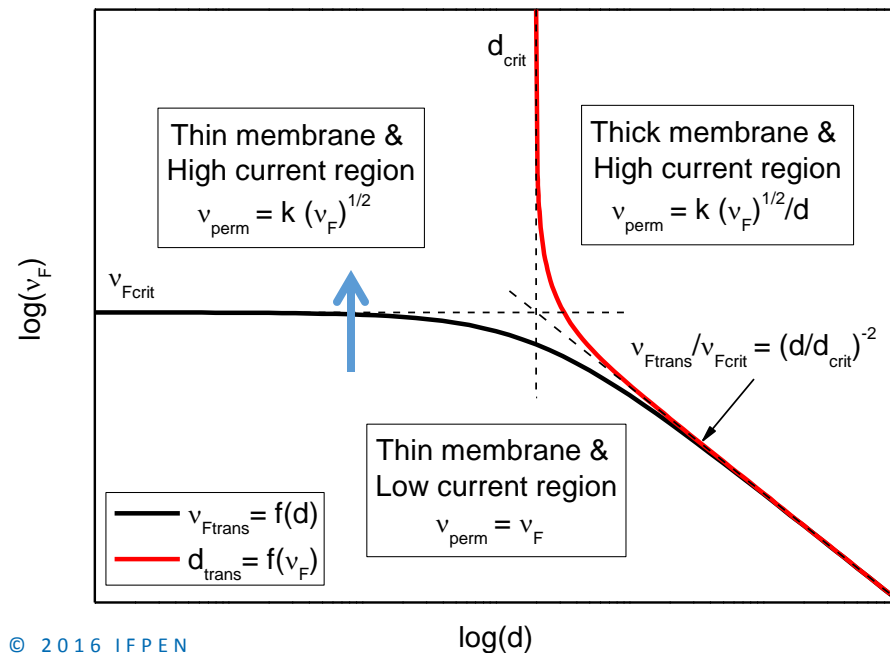
## EXEMPLE 2 : ANTANO-LOPEZ 2003 & DUVAL 2004

- Membranes en fer Armco
  - 0.5 à 1.6 mm
- Chargement à  $E_{\text{corr}}$  en milieu acide sous  $\text{H}_2\text{S}$ 
  - 1 mbar à 1 bar  $\text{H}_2\text{S}$
  - pH 2.7 à 6.5
- Evaluation de  $J_{\text{F}}$  par mesures de  $R_{\text{p}}$



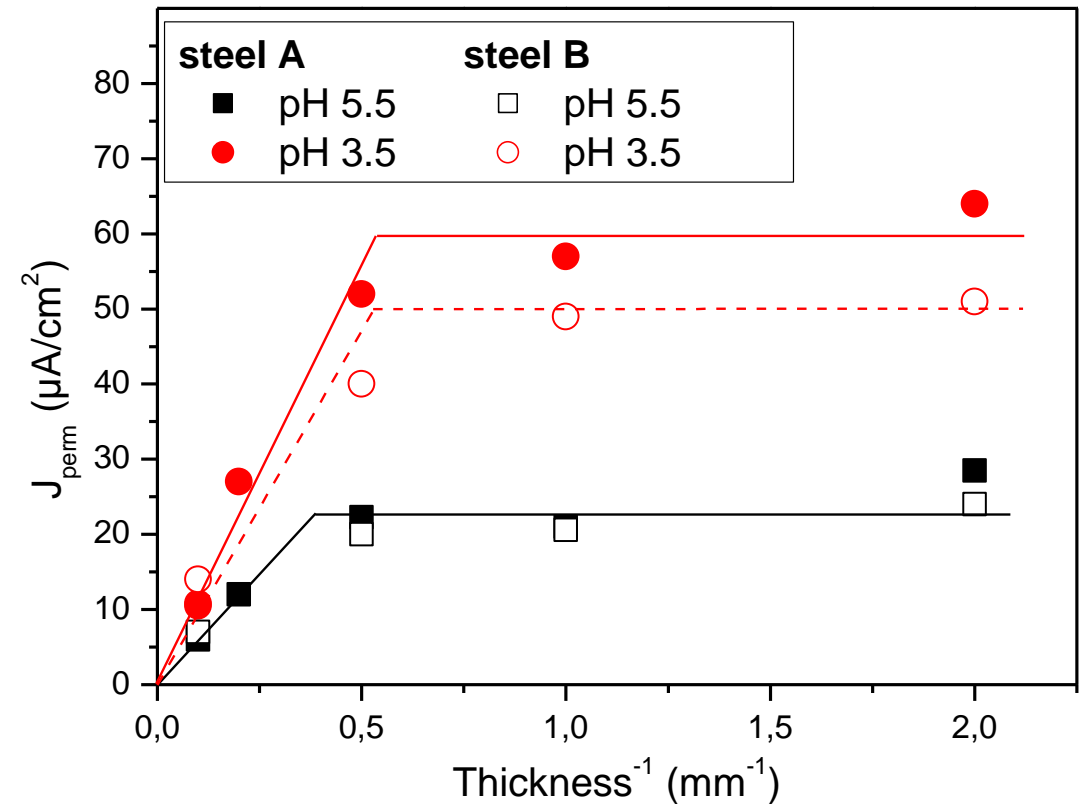
## EXEMPLE 2 : ANTANO-LOPEZ 2003 & DUVAL 2004

- A faible courant :  $J_{\text{perm}} = J_F$ 
    - Domaine membrane mince & courant faible
  - A courant plus élevé :  $J_{\text{perm}} \neq J_F$  et indépendant de l'épaisseur
    - Domaine membrane mince
- ➔ La transition correspond à  $J_{\text{crit}}$



## EXEMPLE 3 : KITTEL 2008

- Membranes en acier API X65
  - 0.5 mm à 10 mm
- Chargement à  $E_{\text{corr}}$  en milieu  $\text{H}_2\text{S}$ 
  - 3 à 100 mbar  $\text{H}_2\text{S}$
  - pH 2,8 à 5.5
- Evaluation de  $J_F$  par mesures de  $R_p$
- Conclusions du papier de 2008
  - Thick membrane:  $J_{\text{perm}} \propto 1/d$
  - Thin membrane:  $J_{\text{perm}} = \text{cte}$
  - ➔ Transition thickness  $d_{\text{trans}} = 2$  to 3 mm





## EXEMPLE 3 : KITTEL 2008

### ● Ré-analyse des résultats à l'aide du modèle IPZ

● Même milieu de chargement que Duval 2004

→  $J_{f,crit} = 0,2 \text{ mA/cm}^2$

● Acier différent de Duval 2004

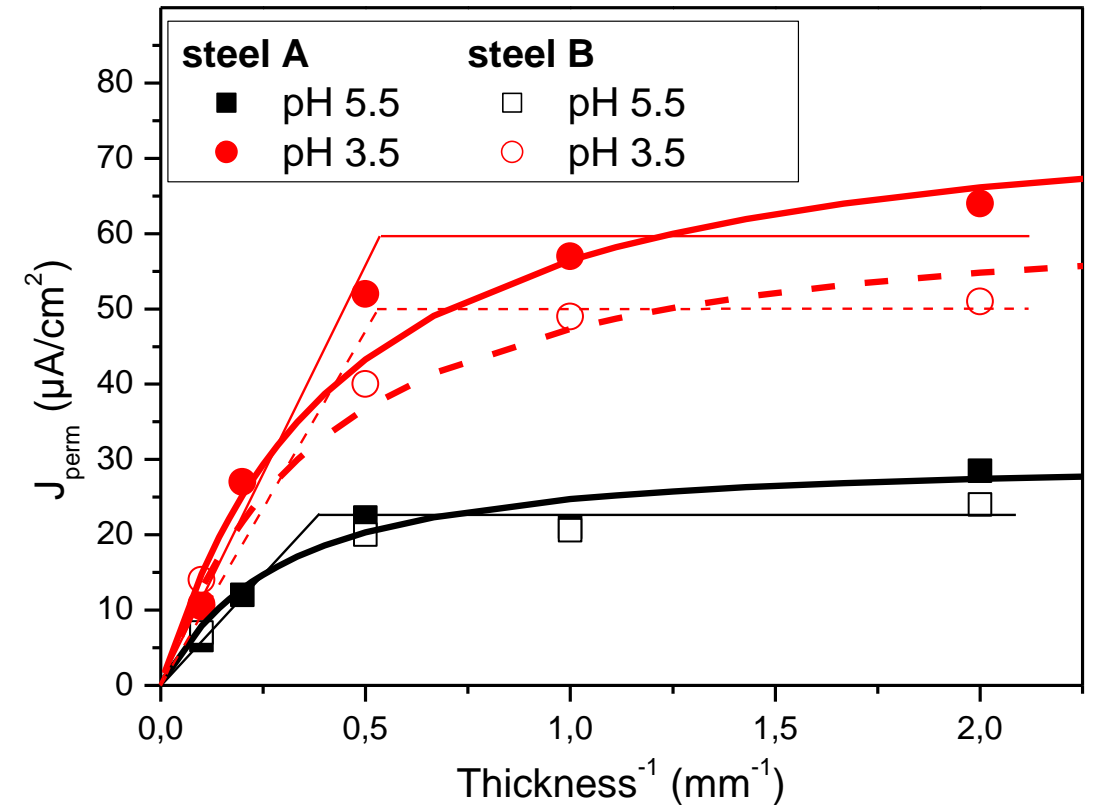
→  $d_{crit}$  pris comme seul paramètre d'ajustement du modèle

→ Meilleur fit obtenu pour  $d_{crit} = 1,2 \text{ mm}$

→ Correspond à des valeurs de  $d_{trans}$  dépendant du pH (en fait de  $J_F$ )

→  $d_{trans}(\text{pH } 3,5) = 1,8 \text{ mm}$

→  $d_{trans}(\text{pH } 5,5) = 2,9 \text{ mm}$



# DISCUSSION: SIGNIFICATIONS DE $D_{CRIT}$ ET $J_{CRIT}$

●  $D_{crit}$  caractérise le matériau

● Fer Armco →  $d_{crit} \approx 0,5 \text{ mm}$

● Acier doux Ferrite / pearlite →  $d_{crit} \approx 1 \text{ mm}$

$$d_{crit} = \frac{DC_{max}}{k_{-abs}}$$

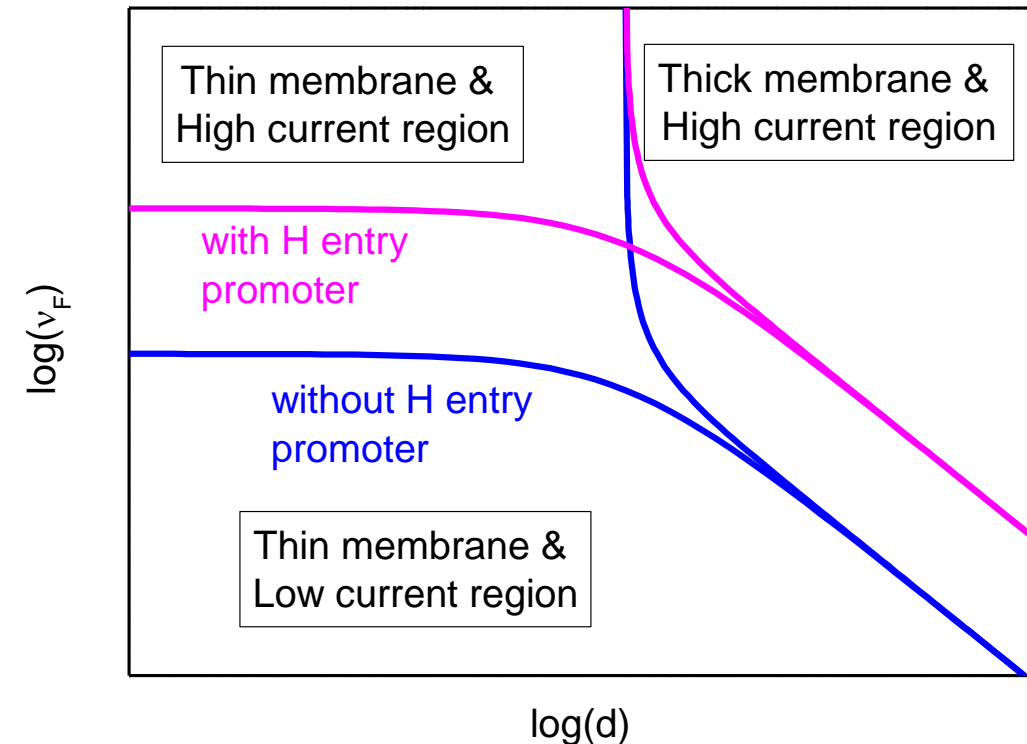
●  $J_{crit}$  caractérise le milieu de chargement

●  $H_2SO_4 + PC : J_{F,crit} \approx \text{few } \mu A/cm^2$

●  $H_2SO_4 + As_2O_3 \text{ (promoter) } + PC : J_{F,crit} \approx 0,5 \text{ mA/cm}^2$

●  $H_2S \text{ à } E_{corr} : J_{F,crit} \approx 0,2 \text{ mA/cm}^2$

$$v_{Fcrit} = \frac{k_{abs}^2}{2k_t}$$



# CONCLUSIONS

● Selon l'étape limitante (entrée versus diffusion), des régimes de perméation très différents peuvent être observés

● Régime 1 : membrane mince & faible courant  $J_{perm} = J_F$

● Régime 2 : membrane mince & fort courant  $J_{perm} \# \sqrt{J_F}$

● Régime 3 : membrane épaisse & fort courant  $J_{perm} \# \frac{\sqrt{J_F}}{d}$

● Les transitions dépendent de l'épaisseur de membrane et du courant de chargement

$$J_{F,trans} = \left(1 + \frac{d}{d_{crit}}\right)^{-2} \times J_{F,crit}$$

$$\frac{d_{trans}}{d_{crit}} = \sqrt{\frac{v_F}{v_{F,crit}}} \times \frac{2}{\sqrt{1 + 4 \frac{v_F}{v_{F,crit}} - 1}}$$

$$v_{F,crit} = \frac{k_{abs}^2}{2k_t} \quad \text{Caractérise le milieu de chargement}$$

$$d_{crit} = \frac{DC_{max}}{k_{-abs}} \quad \text{Caractérise le matériau}$$

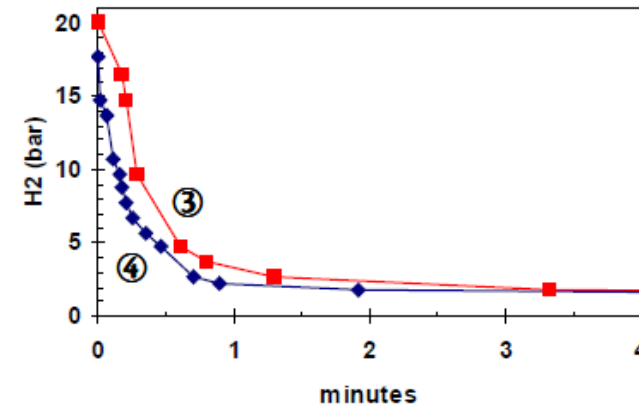
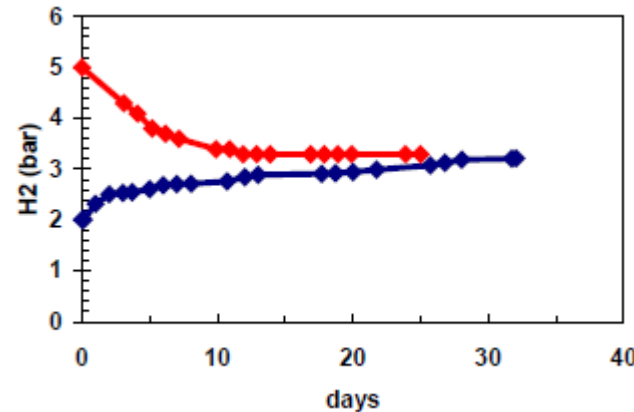
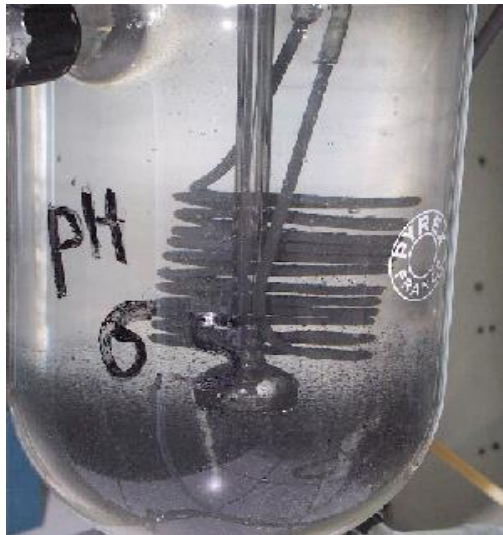
Ces expressions littérales dépendent des modèles réactionnels choisis et des hypothèses simplificatrices retenues

## SUJETS DE DISCUSSION

- Exploitation pratique de l'analyse  $v_{Fcrit} = \frac{k_{abs}^2}{2k_t}$   $d_{crit} = \frac{DC_{max}}{k_{-abs}}$ 
  - Les principales conclusions de cette analyse traduisent essentiellement les étapes limitantes : elles ne dépendent donc pas du modèle de chargement (Entrée directe ou état intermédiaire adsorbé)
  - Les expressions de  $d_{crit}$  et  $J_{crit}$  données ici sont liées au modèle choisi, mais les domaines de perméation identifiés sont par contre valables quel que soient les modèles d'entrée / dégazage retenus
  - $d_{crit}$  et  $J_{crit}$  dépendent-ils exclusivement respectivement du matériau et du milieu ?
  - Il pourrait être intéressant de déterminer les valeurs de  $d_{crit}$  pour différents matériaux et de  $J_{crit}$  pour différents milieux de chargement

# SUJETS DE DISCUSSION

- Spécificités du chargement en milieu  $H_2S$  (ou avec promoteurs)
  - Sur le mécanisme d'entrée : il serait plus juste de considérer différentes espèces adsorbées, favorisant plus ou moins le chargement et/ou la recombinaison ?
  - Observation d'un dégazage naturel lors d'expérimentations de type "capteur creux" \*
- ➔ Avec le modèle développé ici,  $H_2S$  contribue à augmenter  $J_{crit}$ , par le biais d'une augmentation de  $k_{abs}$  (favorise le chargement) et surtout pas à travers une diminution de  $k_t$  (théorie de l'empoisonnement)



\* Crolet, NACE Corrosion 2001

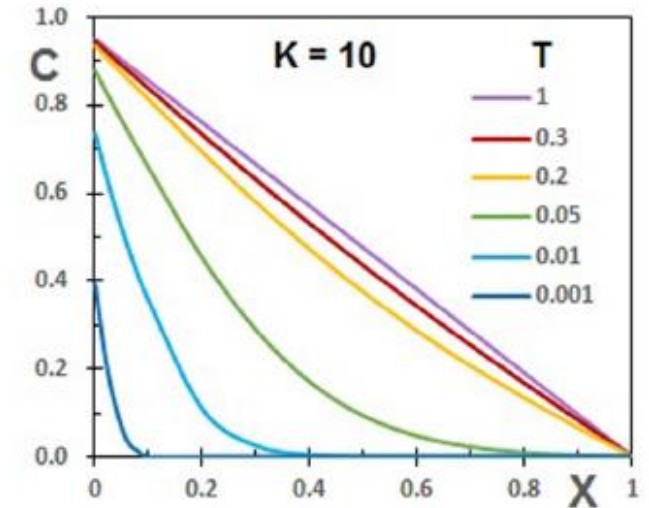
# SUJETS DE DISCUSSION

## ● Modélisation des transitoires de perméation

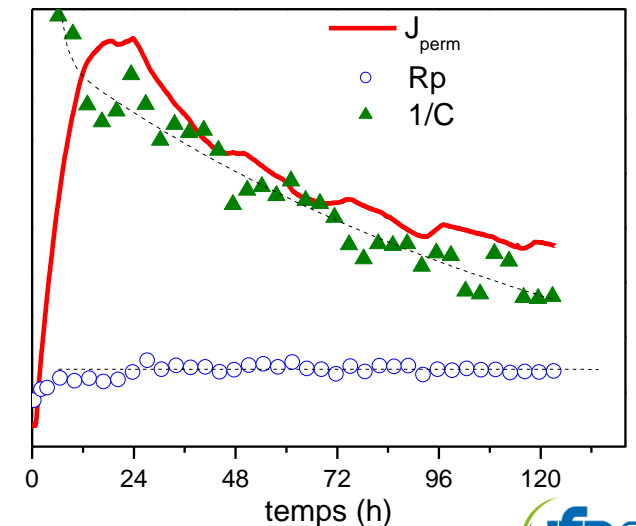
- Hypothèse d'une concentration instantanément constante en entrée probablement souvent erronée \*
  - Flux de chargement constant pourrait être plus juste
  - Solutions analytiques des lois de Fick inappropriées

## ● Particularités du chargement à $E_{\text{corr}}$ (& $\text{H}_2\text{S}$ )

- Flux de chargement également assez variable, au moins au début des tests \*\*
  - Liens probables avec une diminution de la réactivité de surface (dépôt / ré-organisation des espèces adsorbées...)



\* Crolet, Mat. Techn. (2016)



\*\* C. Forot, Thèse Lyon 1 (2015)

*Innovating for energy*

Find us on:

 [www.ifpenergiesnouvelles.com](http://www.ifpenergiesnouvelles.com)

 @IFPENinnovation

