

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18024/R-M01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 1 di 38	<b>Rev.</b> 0



Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS NELLA CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS DI SERGNANO (CR)

### RELAZIONE DI VERIFICA SUL SISTEMA METANOLO-GLICOLE O CINETICO





REV.	STATO DI VALIDITA'	DATA	DESCRIZIONE	REDATTO	VERIFICATO	APPROV./AUTOR.
0	CD-FE	01/09/2021	EMISSIONE FINALE	S.SCOCCHERA	A. PROIETTI MATTIA	F. BIANCHI/E. PETRILLO
0A	CD-FE	15/06/2021	EMISSIONE PER APPROVAZIONE	C. ROCCHETTI	A. PROIETTI MATTIA	F. BIANCHI/E. PETRILLO
REVISIONI DOCUMENTO						

 <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 2 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## INDICE

	Page
<b>1 Premessa</b>	<b>3</b>
1.1 Idrati del gas naturale	3
1.2 Tipologie di inibitore della formazione degli idrati	4
<b>2 Acronimi e abbreviazioni</b>	<b>6</b>
<b>3 Scopo della relazione</b>	<b>7</b>
<b>4 Classificazione degli inibitori degli idrati del gas naturale</b>	<b>8</b>
4.1 Inibitori termodinamici	8
3.1.1 Metanolo	9
3.1.2 TEG	10
4.2 Inibitori cinetici	11
3.2.1 Performance dell'inibitore cinetico	11
3.2.2 Polimeri vinilattamici	13
3.2.3 Polimeri con gruppi ammidici	16
3.2.4 Inibitori cinetici green	17
3.2.5 Altri inibitori cinetici	18
3.2.6 Applicazioni sul campo degli inibitori cinetici degli idrati del gas naturale	20
<b>5 Analisi inibitori</b>	<b>24</b>
<b>6 Valutazione migliore inibitore</b>	<b>27</b>
6.1 Basi di progetto	27
6.2 Metodologia di calcolo	29
5.2 Calcolo metanolo	31
5.3 TEG	32
5.4 Cinetico	32
5.5 Tabella riassuntiva delle portate di inibitore	33
5.6 Realizzazione dei sistemi di inibizione MeOH/TEG	33
5.7 Tipologia di inibitore selezionata e motivazioni della scelta	34
<b>6 Riferimenti</b>	<b>37</b>

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 3 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## 1 Premessa

### 1.1 Idrati del gas naturale



Gli idrati del gas naturale sono delle strutture cristalline appartenenti alla famiglia dei clatrati. Sono composti che si formano per contatto tra l'acqua ed i componenti del gas naturale, quali metano, etano e propano; a differenza di altri solidi cristallini, gli idrati sono caratterizzati da legami deboli tra le molecole e la loro formazione è favorita in condizioni di alta pressione e bassa temperatura

A seconda della tipologia e della dimensione delle molecole gassose, gli idrati del gas naturale possono presentare diverse strutture cristalline; le più comuni sono classificate come: tipo I, tipo II, tipo H. La dimensione delle cavità della struttura di tipo I è quella più piccola e aumenta passando al tipo II ed al tipo H. Molecole gassose di dimensioni molto ridotte, quali metano, etano, anidride carbonica ed idrogeno solforato, possono formare idrati di tipo I, mentre strutture di tipo II ospitano molecole quali propano ed isobutano; molecole gassose con diametri maggiori prendono parte alla formazione di idrati di tipo H.

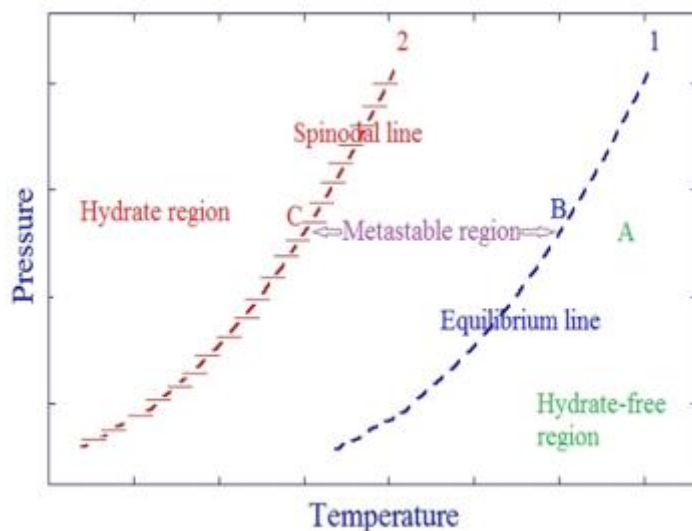
La formazione degli idrati non è gradita nell'ambito del gas, perché può creare problemi durante il trasporto ed il trattamento del gas naturale; negli scenari peggiori, la occlusione delle tubazioni ad opera degli idrati può causare la rottura delle tubazioni stesse, con conseguenti danni di natura tanto economica, quanto ambientale.

Come già detto, la formazione di idrati è favorita da alte pressioni e basse temperature, ma non si parla di condizioni estreme; il gas estratto da un giacimento si trova ad alta pressione e risulta essere saturo di acqua proveniente dell'acquifero sottostante: il raffreddamento causato da un salto di pressione in corrispondenza di una valvola di regolazione può essere sufficiente a comportare la separazione dell'acqua assorbita sotto forma di clatrato idrato.

Dal punto di vista termodinamico, gli idrati possono essere rappresentati da un diagramma come quello in figura. Nella regione libera dagli idrati, a destra della linea di equilibrio, non si osserva nucleazione ed il sistema si definisce surriscaldato; invece, la regione metastabile corrisponde ad un range di condizioni temperatura- pressione in cui risulta improbabile avere nucleazione spontanea della struttura cristallina: la nucleazione avviene nel momento in cui vengono seminati centri di nucleazione all'interno della corrente. La regione alla sinistra della curva spinodale è quella in cui gli idrati sono stabili e la nucleazione avviene spontaneamente: determinare con precisione il confine tra le regioni metastabile e stabile non è possibile, in quanto si parla di un fenomeno di natura probabilistica; per lo stesso motivo, non è possibile prevedere l'istante in cui si formeranno i nuclei e la loro quantità.

Committente    STOGIT	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 4 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004





## 1.2 Tipologie di inibitore della formazione degli idrati

Il metodo più pratico, economico ed efficace consiste nella iniezione di agenti chimici in grado di inibire la formazione di idrati; tali inibitori si possono suddividere in tre categorie principali:

- **Termodinamici.** Il principio di funzionamento si basa sulla modifica da parte dell'inibitore dei valori di pressione e temperatura per i quali la formazione dell'idrato è favorita.



Gli inibitori termodinamici più utilizzati appartengono alle classi degli alcoli, come il metanolo, dei glicol, come il glicol etilenico, e degli elettroliti, come il cloruro di sodio.

- **Anti- agglomeranti.** Appartengono a questa categoria gli ossidi di ammina (ossido di tripropilammina, ossido di triisopentilammina, biossido di tetrabuttil-1,7-eptandiamina, etc.), i polipropossilati, il solfonato di alchilarile e gli ioni quaternari dell'ammonio.
- **Cinetici.** Si parla in questo caso di composti polimerici solubili in acqua, la cui efficacia si basa sulla capacità di ritardare o prevenire del tutto la nucleazione dei cristalli e/o la loro crescita.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 5 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004



Gli inibitori cinetici possono presentarsi sotto forma solida o liquida, ma devono essere dissolti o diluiti fino ad una specifica concentrazione per il loro corretto utilizzo.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 6 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## 2 Acronimi e abbreviazioni

MeOH	Metanolo
EtOH	Etanolo
TEG	Glicole Trietilenico
MEG	Glicole Etilenico
DEG	Glicole Dietilenico
NaCl	Cloruro di Sodio



Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 7 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### 3 Scopo della relazione

Questa relazione ha il duplice scopo di:

- offrire una panoramica sui sistemi di prevenzione della formazione degli idrati del gas naturale tramite iniezione di agenti chimici, nello specifico di metanolo, trietilenglicole e inibitore cinetico. Per gli inibitori di tipo cinetico vengono presentate le diverse categorie di composti ad oggi note, al fine di valutarne l'effettiva possibilità di utilizzo sul campo.
- valutare il miglior sistema di inibizione idrati da utilizzare per i nuovi Cluster previsti per la centrale di Sergnano, tenendo conto degli aspetti tecnici, economici e di sicurezza.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 8 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

#### 4 Classificazione degli inibitori degli idrati del gas naturale

Sono stati analizzate le seguenti tipologie di inibitore:

- Inibitori termodinamici:
  - MeOH (Metanolo)
  - TEG (Trietilen Glicole)
- Inibitori cinetici:
  - Polimeri vinilattamici
  - Polimeri ammidici
  - Polimeri green

##### 4.1 Inibitori termodinamici



La portata di inibitore da iniettare dipende dalla quantità di acqua prodotta e dal dosaggio dell'inibitore stesso, che a sua volta è funzione della temperatura, della pressione e della composizione del fluido estratto. La moltiplicazione tra la quantità di acqua prodotta ed il dosaggio dell'inibitore fornisce il valore della portata di inibitore da utilizzare; questa quantità varia progressivamente nel corso della vita dell'impianto, a causa della diminuzione della pressione operativa e dell'aumento della quantità di acqua estratta.

I criteri alla base della scelta di uno specifico inibitore termodinamico sono diversi:

- Costi capitali delle apparecchiature, specialmente quelle per la rigenerazione
- Normative della zona di costruzione
- Limiti ambientali di scarico
- Contaminazione dei fluidi idrocarburici ed impatto sulle strutture del downstream per il trasporto ed il trattamento
- Considerazioni di sicurezza
- Operabilità del sistema
- Reperibilità dell'inibitore

Nonostante sia la scelta più diffusa, l'utilizzo di inibitori termodinamici richiede di porre attenzione ad alcuni aspetti fondamentali, quali:



Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 9 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

- La difficoltà nel dosarli, considerando che la quantità di acqua prodotta non è nel tempo costante ed è frequente trovarsi nella condizione di aver sottostimato la portata di inibitore necessaria
- Le normative per lo smaltimento degli inibitori esausti
- L'effettiva possibilità di approvvigionamento di elevate quantità di prodotto
- La compatibilità degli inibitori con le altre sostanze chimiche impiegate nello stabilimento
- Le considerazioni in merito alla sicurezza

### 3.1.1 Metanolo

Il metanolo, come il MEG, è un inibitore efficace se iniettato in quantità sufficienti, anche se presenta delle criticità. L'utilizzo del metanolo permette di raggiungere sottoraffreddamenti maggiori rispetto agli altri inibitori termodinamici, ma il suo effetto è contrastato da elevate perdite causate dalla solubilità del metanolo nella fase idrocarburica e dalla sua alta tensione di vapore.

Equazione di Hammerschmidt ed equazione di Nielsen e Bucklin

Il primo metodo per valutare la quantità di metanolo necessaria ad una specifica applicazione è stato formulato nel 1939 da Hammerschmidt

$$\Delta T = 2335 X_1 / (MW_1 * (1 - X_1)) \quad (1)$$

dove  $\Delta T$  è il sottoraffreddamento in °F,  $X_1$  è la frazione ponderale di inibitore nella fase acquosa e  $MW_1$  è il peso molecolare dell'inibitore.



Per utilizzare questa equazione, deve essere nota la temperatura di formazione dell'idrato nel gas naturale in assenza di inibitore; la stessa equazione può essere utilizzata anche per i glicoli, utilizzando il fattore 4000 al posto di 2335.

Studi successivi hanno mostrato come la validità della equazione (1) sia limitata a concentrazioni di metanolo fino al 20% in peso e Nielsen e Bucklin hanno messo a punto una seconda equazione da utilizzare per concentrazioni superiori

$$\Delta T = -129.6 \ln(X_{H_2O}) \quad (2)$$

dove  $X_{H_2O}$  è la frazione molare di acqua nella fase acquosa.

Nel Gas Processors and Suppliers Association (GPSA) Engineering Data Book viene raccomandato l'utilizzo dell'equazione di Hammerschmidt per concentrazioni di

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 10 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

metanolo fino al 25% in peso e l'utilizzo dell'equazione di Nielsen-Bucklin per concentrazioni comprese tra il 25 e il 50% in peso. Studi sperimentali hanno mostrato che l'utilizzo della equazione di Nielsen e Bucklin fornisce risultati affidabili anche per inibitori diversi dal metanolo, in un vasto range di condizioni operative.

### 3.1.2 TEG



Una delle prime considerazioni da fare nella scelta di un inibitore termodinamico è la valutazione della sua efficacia nella inibizione della formazione degli idrati, che risulta essere tanto maggiore quanto minore è il peso molecolare della specie chimica scelta come inibente.

Come riporta la tabella seguente, il TEG risulta essere l'inibitore termodinamico con il peso molecolare maggiore, motivo per cui la sua efficacia è molto più bassa rispetto a quella mostrata dalle altre specie chimiche.

Inhibitor	MeOH	EtOH	NaCl	MEG	DEG	TEG
MW	32	46	58	62	106	150

Inoltre, nelle applicazioni che richiedono temperature di esercizio particolarmente basse bisogna tenere in considerazione il punto di congelamento dell'inibitore utilizzato, che risulta essere tanto più alto quanto maggiore è il peso molecolare dell'inibitore stesso.

In generale, quando le temperature in gioco rendono possibile utilizzare il TEG, questo deve essere dosato in concentrazioni sempre superiori al 50% in peso, motivo per cui non è frequente il suo utilizzo come inibitore termodinamico. Come prodotto è invece estremamente efficiente nella disidratazione del gas, campo nel quale è ampiamente utilizzato.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 11 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## 4.2 Inibitori cinetici

Tipicamente, gli inibitori cinetici sono polimeri idrosolubili che ritardano o prevencono la nucleazione o la crescita dei cristalli di idrato. Il tempo necessario alla formazione dei depositi di idrato in presenza degli inibitori cinetici è maggiore del tempo di permanenza della corrente di gas naturale estratto nella pipeline.

Possono essere utilizzati in concentrazioni molto basse, tra lo 0.1 e l'1% in peso, permettendo la riduzione dei costi operativi e capitali e dei problemi di sicurezza per gli operatori e per l'ambiente.

Così come il meccanismo di nucleazione dei cristalli di idrato non è ancora completamente noto, è importante sottolineare che neanche il meccanismo alla base dell'inibizione di tipo cinetico è ad oggi del tutto compreso. Secondo una prima ipotesi, le interazioni tra le molecole di acqua e l'inibitore non permetterebbero la crescita dei cristalli fino alla loro dimensione critica, mentre una seconda teoria prevede che gli inibitori cinetici vengano adsorbiti sulla superficie dei nuclei cristallini, prevenendo la formazione degli idrati; un terzo meccanismo proposto prevede invece che la catena polimerica interferisca con la nucleazione o la crescita dei cristalli: l'interazione dei gruppi funzionali del polimero con le cavità degli idrati inibisce l'ingresso della molecola gassosa all'interno della cella di acqua.

Come categoria di inibitori sono ancora in fase di studio e, nonostante alcuni prodotti siano disponibili in commercio, le applicazioni sul campo riportate in letteratura sono molto poche.



### 3.2.1 Performance dell'inibitore cinetico

La natura probabilistica alla base della formazione degli idrati rende di difficile definizione un set di parametri con cui valutare le performance degli inibitori cinetici.

In generale, tale valutazione viene effettuata misurando la temperatura di nucleazione degli idrati, ovvero la temperatura di inizio della nucleazione, e il loro tempo di induzione, ovvero il tempo che intercorre tra l'instaurarsi delle condizioni termobariche tali da permettere la formazione degli idrati e lo sviluppo di una fase solida riconoscibile.

Un inibitore cinetico è considerato debole quando il ritardo generato sul tempo di induzione è inferiore ai 60 minuti.

Si definisce sottoraffreddamento ad una data pressione la differenza tra la temperatura di equilibrio dell'idrato e la minima temperatura operativa ammissibile: maggiore è il

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 12 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

sottoraffreddamento ottenibile con un determinato inibitore cinetico, migliore è da considerarsi l'inibitore.

Per massimizzare le performance degli inibitori cinetici, quindi aumentare il sottoraffreddamento ed il tempo di induzione, è possibile utilizzare alcuni polimeri o molecole di piccola dimensione.

Si tratta principalmente di sali quaternari di ammonio e fosfonio, glicoleteri e ossido di polietilene (PEO), ma anche di composti più particolari e meno studiati, quali la lecitina di soia e miscele di fosfolipidi, e del cloruro di sodio.

I meccanismi alla base della sinergia registrata o meno dei vari composti al variare dell'inibitore cinetico utilizzato non sono ancora del tutto chiari.

In tabella sono riportati alcuni composti sinergici studiati ed il corrispondente inibitore cinetico



Some synergists reported in the literature.

Synergist	Corresponding KHI
Butyl glycol ether	PVCap
Butyl sulfate	PVCap
Sodium valerate	PVCap
Tetrabutylammonium bromide (TBAB)	PVCap
Polyethylene oxide	PVCap
Tetra-pentylammonium bromide	PVCap
Sodium salt of butyl sulfate	poly(N,N-dialkylacrylamide)
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	Poly(ester amide)
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	Poly(ester amide)
NaCl	PVP
Alkylated quaternary ammonium salt	PVCap
Alkylated quaternary phosphonium salt	PVCap
Alkylated quaternary sulphonium salt	PVCap

Sulla base della letteratura disponibile, gli inibitori cinetici vengono classificati in tre principali categorie:

- polimeri vinilattamici
- polimeri ammidici
- polimeri green

Accanto a queste, possono essere usati come inibitori cinetici anche alcuni dendrimeri, polimeri fluorurati e liquidi ionici.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 13 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### 3.2.2 Polimeri vinilattamici

Su scala industriale, gli inibitori cinetici utilizzati appartengono in grossa parte a questa categoria; si tratta di polimeri solubili in acqua, con uno scheletro polivinilico e gruppi lattame pendenti. Si osserva che, generalmente, anelli lattame di maggiori dimensioni permettono di ottenere migliori performance dell'inibitore.

#### Polivinilpirrolidone (PVP)

Il polivinilpirrolidone è un polimero solubile in acqua con peso molecolare tra i 10000 ed i 350000 g/mol, consistente in anelli lattame a cinque termini legati ad uno scheletro carbonioso.

Il PVP è un prodotto **disponibile sul mercato**, a basso prezzo, su cui si trovano diversi studi in letteratura. Il PVP è stato il primo composto utilizzato come inibitore cinetico e rappresenta lo standard rispetto al quale vengono valutate le performance degli altri prodotti; è possibile utilizzare questo inibitore quando si lavora con temperature relativamente alte, intorno ai 12°C, in quanto la sua efficacia diminuisce al diminuire della temperatura e a 4°C la formazione degli idrati non risulta essere più inibita.



Per tutti gli inibitori cinetici la loro concentrazione nella miscela con il gas naturale è un parametro molto importante; nel caso nel PVP, la concentrazione va ottimizzata a seconda delle condizioni operative. In ogni caso, piccole quantità di PVP aumentano in maniera significativa il tempo di induzione per sottoraffreddamenti di pochi gradi, mentre quando il sottoraffreddamento raggiunge i circa 15°C il tempo di induzione risulta addirittura minore di quello osservato in assenza di inibitore cinetico.

Utilizzare il PVP con peso molecolare elevato permette una maggiore inibizione in quanto alla crescita dei cristalli di idrato, mentre il PVP con peso molecolare più basso agisce in maniera più efficace sulla inibizione della nucleazione; in entrambi i casi, la presenza di sali prolunga il tempo di induzione.

#### Polivinilcaprolattame (PVCap)

Il polivinilcaprolattame è un inibitore cinetico di più recente formulazione, ma è stato ampiamente studiato; la sua struttura mostra la presenza di anelli lattame a sette termini e anch'esso è **disponibile sul mercato**.

Il PVCap presenta un ottimo di concentrazione pari allo 0.5 %wt ed utilizzarlo in concentrazioni superiori o inferiori ne abbassa drasticamente le performance; la presenza di sali in bassa concentrazione diminuisce l'efficienza di inibizione di questo

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 14 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

polimero, che risulta invece incrementata quando la concentrazione di sali è superiore al 5.5 %wt.

Il peso molecolare del PVCap deve essere ottimizzato in funzione delle condizioni di esercizio. In ogni caso, a differenza del PVP, questo inibitore cinetico ha una maggiore tendenza a formare complessi chimici e a precipitare. Alla temperatura di cloud point, che risulta essere maggiore nei PVCap a basso peso molecolare, la soluzione si intorbida facilmente e l'inibitore precipita; a seconda del peso molecolare del polimero, il cloud point varia tra i 30 ed i 35 °C. A temperature elevate le soluzioni contenenti il PVCap vanno generalmente incontro a separazione di fase.

Le performance per PVCap dipendono anche dalla natura dell'idrato: a parità di dosaggio di inibitore, il sottoraffreddamento risulta essere maggiore quando gli idrati sono di tipo II piuttosto che di tipo I; sotto questo aspetto, il suo utilizzo nel settore oil & gas è giustificato dalla circostanza per cui gli idrati che più comunemente si formano con il gas naturale sono appunto di tipo II.

Per alcuni scenari è stata fatta una valutazione comparativa tra le performance del PVCap e quelle del PVP, la quale ha fornito risultati contrastanti; infatti, il maggior sottoraffreddamento ed il maggior tempo di induzione sono assicurati da un inibitore piuttosto che dall'altro a seconda delle condizioni operative analizzate e un maggior numero di studi dovranno essere condotti per avere un quadro completo della situazione.



#### Copolimeri del vinilpirrolidone e del vinilcaprolattame

Date le soddisfacenti proprietà di inibizione assicurate dal PVP e dal PVCap, numerosi copolimeri sono stati sintetizzati partendo dai monomeri VP e VCap e le loro performance come inibitori della formazione di idrati sono state testate.

Sono **disponibili sul mercato** diversi copolimeri del VP e VCap e quelli maggiormente utilizzati sono riportati nella tabella seguente; la tipologia Luvicap è commercializzata dalla BASF, mentre il Inhibex 501 è prodotto da Ashland.

Sempre della Ashland è il Gaffix VC-713, un terpolimero di VCap, VP e dimetilaminoetil metacrilato, caratterizzato dalla presenza di tre gruppi funzionali, di cui due sono anelli lattame a cinque e sette termini. Il dimetilaminoetil metacrilato può essere sostituito con altri monomeri, quali il dialchil aminoalchil metacrilammide, il dialchilamino alchil acrilato o il metacrilato ed il dialchil dialchenil ammonio alide.

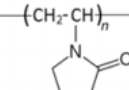
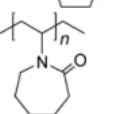
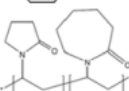
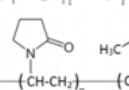
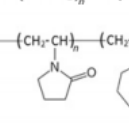
Il Gaffix VC-713 a pressioni moderate permette di ottenere tempi di induzione elevati, infatti può posticipare la formazione degli idrati di almeno 1200 minuti, ma ad elevate pressioni (10.3 MPa) non assicura alcun effetto di inibizione; la concentrazione di

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 15 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

utilizzo ottimale è fissata e pari allo 0.5 %wt e le proprietà di inibizione sono esaltate dalla presenza di sali in soluzione.

A few selected commercialized poly-N-vinylactam polymer and co-polymer samples



Polymeric KHI	Chemical structure	Molecular weight	Solvent
PVP (K-15, K-17, etc.)	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-$ 	5000–16000	(powders)
Luvicap EG		2000	MEG
Inhibex 501		5000–8000	Butylglycol
PVP-VA73		38000–40000	(Powders)
VC-713		82700	Ethanol

Ottime performance si registrano anche per le copolimerizzazioni tra VP e/o VCap e monomeri ammidici (ad esempio il n-metil-n-vinilacetammide); si ottengono copolimeri con peso molecolare tra i 1000 ed i 6000000 g/mol la cui capacità di inibizione risulta essere molto maggiore di quella assicurata dagli omopolimeri di VP e di VCap. L'utilizzo di questi inibitori è stato approvato solo in alcuni paesi, quali Australia, Canada, Mare del Nord e USA.

Polivinilpiperidone (PVPip) e polivinilciclottanone (PVACO)

Il PVPip ed il PVACO sono due polimeri solubili in acqua, che presentano anelli lattame a sei ed otto termini rispettivamente. A differenza del PVP e del PVCap questi prodotti non sono disponibili in commercio.

Per questi inibitori sono presenti in letteratura solo pochi studi, incentrati sulle capacità di inibizione della crescita dei cristalli di idrati di tetraidrofurano.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 16 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### 3.2.3 Polimeri con gruppi amidici

#### Polimeri della alchilacrilammide

Questa tipologia di polimero è **ampiamente utilizzata** per diverse applicazioni nel settore oil & gas ed appartiene ad una serie di acrilammine N-sostituite brevettate nel 1997, molte delle quali mostrano buone proprietà come inibitori.

Il problema principale di questo composto quando utilizzato come inibitore cinetico risiede nel valore del suo cloud point abbastanza alto, che ne limita il campo di applicazione. Le performance di questo prodotto dipendono molto anche dalla tatticità della molecola: in generale, l'inibizione è maggiore quando la struttura è isotattica.

La aggiunta di PVP e PVCap ai polimeri dell'alchilacrilammide esalta le performance degli ultimi, soprattutto se questi sono a basso peso molecolare; l'ottimo delle prestazioni si raggiunge per valori specifici del peso molecolare.

#### Polimeri del N-monoalchil(metil)acrilammide



Questi polimeri mostrano buone performance come inibitori cinetici, soprattutto se il gruppo alchilico è l'isopropile ed il gruppo metile è presente nello scheletro polivinilico della molecola. Sono stati recentemente commercializzati, ma applicazioni sul campo ancora non sono riportate.

#### Polimeri della acriloilpirrolidina

Gli omopolimeri ed i copolimeri della acriloilpirrolidina (APYD) hanno un cloud point molto più elevato del PVCap, soprattutto quando il polimero ha un basso peso molecolare.

In letteratura i pochi studi presenti su questo prodotto riportano l'esistenza di un peso molecolare ottimale, che permette di sfruttare al meglio le capacità di inibizione di questo polimero; inoltre, copolimeri di APYD e acrilammide mostrano migliori performance rispetto a quelle dell'omopolimero, mentre copolimeri di PV e APYD mostrano pessime qualità come inibitori. Il meccanismo per cui il copolimero PV/APYD perda effettivamente tutta la capacità di inibizione propria dei monomeri di partenza è ancora ignoto.



Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 17 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## Polimeri della vinilammide e della allilammide

Esistono un gran numero di omopolimeri e copolimeri della N-vinilammide e della N-allilammide brevettati nel 1996 come inibitori degli idrati.

Di questa classe, i prodotti più diffusi sono sicuramente i polimeri solubili in acqua sintetizzati tramite copolimerizzazione della N-vinilammide, come ad esempio la sintesi del VIMA con acrilammidi, maleimidi e carbossilati. Il sottoraffreddamento garantito dagli omopolimeri di VIMA è al più comparabile, ma spesso inferiore, a quello ottenuto con gli altri omopolimeri conosciuti, mentre il sottoraffreddamento garantito dai copolimeri di VIMA appena citati è sicuramente superiore.

Sono stati brevettati anche copolimeri di VIMA come VP, VPip e VCap, che mostrano ottime performance; come detto in precedenza, l'utilizzo del copolimero VIMA/VCap è autorizzato soltanto in Australia, Canada, Mare del Nord e USA. I copolimeri VIMA/VCap hanno una bassissima solubilità negli idrocarburi, quindi le perdite sono di gran lunga inferiori a quelle che si registrano per il metanolo; la temperatura critica inferiore per questo copolimero è di 60°C, quindi per temperature minori la solubilità è totale per qualunque sua composizione.

Tra i polimeri della N-allilammide i più conosciuti sono quelli ottenuti partendo dal N,N-diallilammide come monomero, caratterizzati da pesi molecolari tra 1000 e 600000 g/mol.

### 3.2.4 Inibitori cinetici green

Nonostante gli inibitori cinetici fino ad ora riportati permettano di ridurre i costi capitali ed operativi grazie alle basse concentrazioni necessarie affinché esplicino la loro funzione, il loro utilizzo è ancora limitato, perché sono tutti scarsamente biodegradabili.



La ricerca si sta quindi concentrando sullo sviluppo di inibitori più green.

#### Proteine antigelo

Si tratta di sostanze in grado di proteggere gli organismi dal congelamento a basse temperature; il meccanismo di funzionamento prevede la soppressione della crescita dei cristalli di ghiaccio quando la soluzione è portata sotto il suo punto di congelamento, grazie al loro adsorbimento irreversibile sul cristallo stesso.

Il numero di studi sulle proteine antigelo è in crescita, in quanto solo nell'ultimo periodo sono state rese disponibili sul mercato, quindi per ora sono solo dei potenziali candidati come inibitori cinetici della formazione di idrati.

In generale, gli studi fin ora condotti certificano la possibilità di utilizzare le proteine antigelo come inibitori della formazione di idrati del gas naturale; tuttavia, la loro

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 18 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

applicazione pratica è ancora poco realistica, in quanto le quantità di proteina necessaria su scala industriale per prevenire la formazione degli idrati nelle pipeline sarebbe estremamente elevata.

#### Polimeri naturali e biodegradabili

Sono una classe di potenziali inibitori cinetici green costituita principalmente da due polisaccaridi: amido e chitosano; entrambi sono ancora in via di studio e, sebbene mostrino buone proprietà, l'utilizzo dell'amido su scala industriale è sicuramente limitato dall'alto costo di questo prodotto.

Recentemente, sono stati sintetizzati altri polimeri biodegradabili, alcuni dei quali con performance simili a quelle del PVP e del PVCap; non sono ancora disponibili in letteratura studi sulle loro effettive potenzialità su scala industriale.

#### Amminoacidi

Appartengono a questa categoria la glicina e la leucina, che sono composti environment friendly e biodegradabili, ma le loro performance non sono comparabili a quelle del PVP e del PVCap; la presenza in soluzione di acetone più esaltare le loro capacità.

Altri amminoacidi, come la L-tirosina, mostrano invece prestazioni molto migliori di quelle del PVP, con il quale possono essere anche utilizzati in combinazione ottenendo risultati soddisfacenti.



In ogni caso, esiste la possibilità teorica di utilizzare gli amminoacidi come inibitori cinetici per la prevenzione della formazione di idrati, ma nella pratica sono composti disponibili in quantità ridotte e questo fattore ne limita l'effettiva applicazione su scala industriale.

#### 3.2.5 Altri inibitori cinetici

La applicazione dei dendrimeri come inibitori cinetici degli idrati è stata brevettata nel 2003. Le poliesterammidi iper-ramificate sono **disponibili in commercio** sotto il nome "HYBRANES" e sono un tipico esempio di dendrimero.

Esistono diversi prodotti sotto il nome "HYBRANES", in particolare il HYBRANES HA1300 garantisce buone prestazioni come inibitore sia degli idrati del tetraidrofurano, sia degli idrati del gas naturale; rispetto al PVP ed al PVCap la letteratura disponibile su questi composti è comunque molto limitata.

I polimeri fluorurati possiedono una eccellente stabilità termica e chimica, una bassa energia superficiale, una bassa costante dielettrica e sono biologicamente compatibili.



Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 19 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

Sono utilizzati per una vasta gamma di impieghi e sono state studiate le loro prestazioni come inibitori cinetici degli idrati, che risultano in ogni caso minori se comparate con quelle dei polimeri non fluorurati.

I liquidi ionici sono sali organici che si trovano allo stato liquido a temperatura ambiente o comunque a temperature moderate; gli anioni comunemente utilizzati sono nitrato, tetrafluoroborato, cloruro, bromuro e dicianammide. Sono environmentally friendly grazie alla loro stabilità e alla loro bassa tensione di vapore; inoltre, possono essere sintetizzati da materiali di basso costo.

Questi inibitori sono noti come “inibitori con doppia funzione”, perché posseggono proprietà inibenti sia termodinamiche che cinetiche, ma le loro prestazioni non sono comparabili a quelle degli inibitori polimerici.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 20 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### 3.2.6 Applicazioni sul campo degli inibitori cinetici degli idrati del gas naturale



Sul campo, l'effettivo utilizzo degli inibitori cinetici è ad oggi molto limitato e questo rende complesso valutare il reale vantaggio del loro impiego, soprattutto al variare delle condizioni operative.

Di seguito sono descritte alcune prove di applicazione sul campo per questo tipo di inibitori, come riportate in letteratura:

- Il PVP è stato utilizzato in tre pozzi per l'estrazione del gas naturale ed in una tubazione attraversata dal gas lunga 800 mt nel campo di South- Western Wyoming. Il PVP è stato considerato un possibile sostituto del metanolo soltanto per tempi di residenza del gas nelle tubazioni non superiori a qualche minuto, per sottoraffreddamenti di lieve entità. L'utilizzo del PVP riduce il costo di acquisto degli agenti chimici del 50%, perché è efficace già allo 0.1 %wt in soluzione acquosa. La sostituzione del metanolo con il PVP richiede infine solo poche modifiche al setup dell'impianto esistente.
- Il copolimero VIMA/VCap è stato usato nel campo di West Pembina, in Alberta, Canada, e la formazione di idrati nella pipeline è risultata effettivamente inibita. Il basso sottoraffreddamento richiesto e il ridotto tempo di residenza ha permesso di utilizzare una portata di inibitore cinetico pari a 0.00131 l/min, con un ammontare dei costi capitali ed operativi sensibilmente ridotto.
- Il copolimero VIMA/VCap è stato testato con successo anche nel Golfo del Messico (offshore), su una pipeline percorsa prevalentemente da metano (>99%) e da brina con salinità pari al 6.1% TDS (solidi disciolti totali). La elevata concentrazione di metano e la elevata salinità della brina fanno sì che la formazione di idrati sia meno favorita, rispetto a quanto avverrebbe in una corrente di composizione più standard e a minor contenuto di sali.

Prima del test, l'inibizione della formazione degli idrati era portata avanti attraverso iniezione di metanolo, ma il problema degli idrati non risultava del tutto risolto e la qualità dell'acqua non era buona. Il prodotto utilizzato per il test è una particolare formulazione contenente il 10% di polimero VIMA/VCap, iniettato in quantità tale da ottenere una concentrazione effettiva di polimero pari a 500 ppm.

L'iniezione del prodotto polimerico ha effettivamente permesso la risoluzione del problema della formazione degli idrati, senza causare problemi alle apparecchiature della sezione downstream. Non sono stati registrati problemi in

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 21 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

quanto a portata di prodotto idrocarburico processata e/o problemi operativi, né in stato stazionario, né in transitorio.

Non sono stati necessari trattamenti chimici aggiuntivi per evitare la formazione di schiume ed emulsioni e la qualità dell'acqua è migliorata.



Non sono stati riscontrati problemi di incompatibilità chimica, in quanto nessun altro agente viene iniettato.

- L'uso dell'inibitore cinetico ha portato ad una riduzione dei costi di trattamento chimico del 40% rispetto al caso di iniezione del metanolo, le basse portate di inibitore necessarie permettono inoltre di facilitare la logistica e di ridurre il rischio ambientale.
- Il copolimero VIMA/VCap è stato testato con successo anche in Perù, in pozzi di estrazione offshore in cui il gas viene portato in superficie prevalentemente con la tecnica del gas lift. Il gas estratto contiene una significativa percentuale di etano, propano e butano, che permettono la formazione di idrati di tipo II; inoltre, la brina non presenta una salinità significativa, quindi la formazione degli idrati è in queste condizioni favorita. La formazione degli idrati comporta un sovraccarico dei compressori per la risalita del gas naturale, con un aumento significativo dei costi operativi e di mantenimento.

Come agente inibente viene usato anche in questo caso il metanolo, ma dato l'elevato rapporto idrocarburi/acqua che caratterizza le correnti estratte, grossa parte dell'inibente viene perduta e si ritrova nella fase idrocarburica. Per minimizzare le perdite, anche in questo caso è stato introdotto un inibitore cinetico contenente il 10% di polimero VIMA/VCap, che non presenta solubilità significativa nella fase idrocarburica e non va quindi incontro a perdite.

In questo caso, l'utilizzo dell'inibitore cinetico ha presentato alcune criticità. In primo luogo, la necessità di un sistema di pompaggio per procedere alla iniezione dell'inibente che permettesse il trattamento di portate estremamente ridotte; nessuna nuova apparecchiatura è stata però acquistata ed il problema è stato risolto aumentando la diluizione del polimero in fase acquosa: l'aumento della quantità di acqua iniettata nelle tubazioni ha aumentato la probabilità di formazione degli idrati, ma la concentrazione dell'inibitore cinetico è risultata comunque sufficientemente elevata da prevenirne la formazione.

Inoltre, insieme al metanolo veniva iniettato un inibitore della corrosione, di cui è stato necessario modificare la formulazione affinché risultasse chimicamente compatibile con l'inibitore cinetico.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 22 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

In definitiva, l'utilizzo dell'inibitore cinetico ha permesso un risparmio sui costi di trattamento chimico pari al 55% rispetto a quello sostenuti con l'utilizzo del metanolo. L'inibitore cinetico formulato presenta un elevato flash point ed una bassa tossicità, fattori che riducono i rischi ambientali e per gli operatori. Inoltre, la compatibilità del polimero VIMA/VCap con gli inibitori della corrosione paraffinici esistenti risulta essere molto superiore a quella del metanolo, che se utilizzato insieme alla paraffina induce la formazione di depositi appiccicosi nelle tubazioni ed è quindi necessario procedere con frequenti operazioni di pulizia delle linee.

L'inibitore cinetico non influisce inoltre sulle performance di altri agenti chimici presenti in impianto, quali biocidi e prodotti per la rottura delle emulsioni.



- In Texas il polimero VIMA/VCap è stato utilizzato in un campo di estrazione del gas naturale che presentava problemi di formazione degli idrati nella stagione invernale; il gas naturale estratto è in questo campo accompagnato dalla presenza in quantità variabile di acqua e condensato.

Anche in questo campo, l'inibizione della formazione degli idrati era eseguita tramite iniezione di metanolo, ma le variazioni della quantità di acqua estratta rende di facile gestione la regolazione delle pompe per l'immissione del metanolo nel sistema. La variazione della quantità di acqua estratta non risulta inoltre prevedibile e quindi la portata di metanolo iniettato veniva calcolata sulla base della produzione media giornaliera di acqua; la validità di questo approccio si è dimostrata molto scarsa, portando all'immissione nel sistema di quantità insufficienti di inibitore, con conseguente formazione di idrati. Allo stesso tempo, la possibilità di sovradosare il metanolo avrebbe portato ad una ingente perdita di prodotto.

Nella soluzione di metanolo è stato quindi deciso di aggiungere 2000 ppm di polimero VIMA/VCap, dimezzando la portata di metanolo iniettata nel sistema: anche nella stagione invernale, non si è più osservata formazione di idrati del gas naturale.

Non è stato eseguito nessun lavoro di ottimizzazione per questo campo di estrazione, nonostante fosse probabilmente possibile eliminare completamente le iniezioni di metanolo o aggiungere quantità ancora minori di polimero in soluzione.



Grazie alle elevate temperature estive registrate in Texas, la necessità di utilizzare un sistema di inibitori termodinamici e cinetici combinati si presenta solo in inverno, per un periodo di circa tre mesi.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 23 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

Anche in questa applicazione, non si è osservata interferenza da parte del polimero VIMA/VCap con le performance degli altri agenti chimici utilizzati, quali i biocidi utilizzati periodicamente e gli inibitori della corrosione iniettati in continuo.

La applicazione del metodo di inibizione combinato ha portato ad un risparmio sulla spesa per l'acquisto dei prodotti chimici pari al 16% ed alla riduzione del volume di agenti chimici utilizzati pari al 50%.

Committente    STOGIT	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 24 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## 5 Analisi inibitori

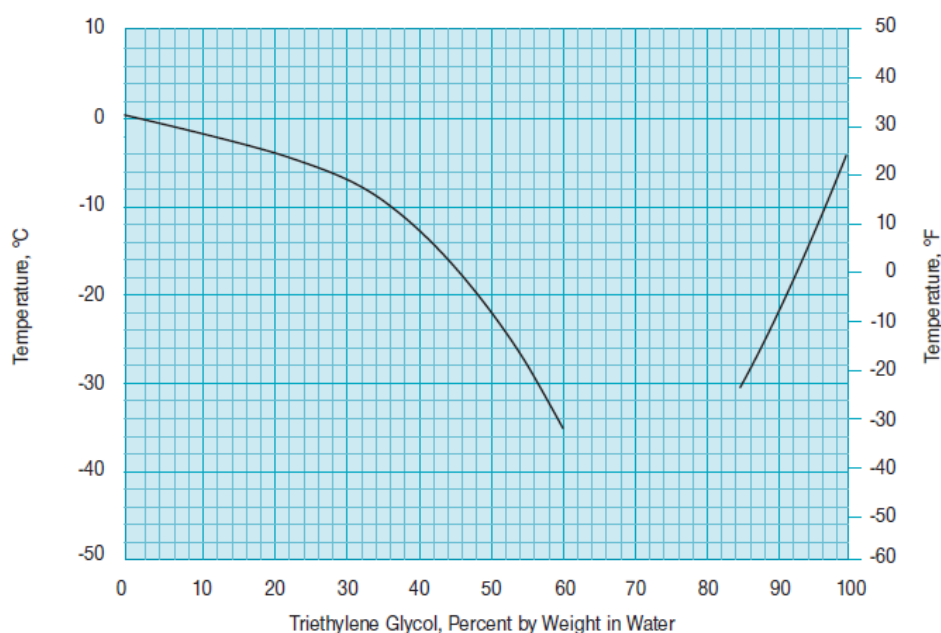
Parlando di inibitori termodinamici, nella scelta tra l'utilizzo del metanolo o del TEG bisogna tenere presente i seguenti aspetti tecnici:

- Punto di congelamento

Il metanolo viene spesso utilizzato al 100% e presenta bassissimi punti di congelamento: a pressione atmosferica,  $T_c = -97\text{ }^\circ\text{C}$ .



Al contrario, il TEG non ha punti di congelamento così bassi e, se utilizzato puro, a pressione atmosferica congela a  $-4\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nella figura seguente è riportato l'andamento della temperatura di solidificazione per le miscele acqua/TEG, a pressione atmosferica. I valori riportati nel grafico suggeriscono l'utilizzo di TEG in soluzione acquosa in concentrazioni comprese tra il 60 e l'80% in peso.



I dati sulla miscela acqua/TEG già utilizzata a Sergnano indicano la disponibilità di una miscela al 99.2%wt di TEG, con un punto di congelamento di poco inferiore ai  $-4\text{ }^\circ\text{C}$  del TEG puro. Queste condizioni non sono ottimali (non suggerite) per l'uso come inibitore di idrati.



Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 25 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

- **Rigenerazione dell'inibitore**

La rigenerazione del metanolo presenta delle criticità, dovute alla formazione di azeotropi con l'acqua e con i composti aromatici, che rendono di complessa progettazione i sistemi di distillazione (la volatilità relativa tra acqua e metanolo è pari a solo 2.5); per questo motivo, quando il metanolo viene utilizzato come inibitore della formazione di idrati, raramente viene recuperato. Il metanolo rimane quindi nelle correnti liquide e gassose, idrocarburiche ed acquose, e può causare problemi nella sezione di downstream.

Il TEG viene rigenerato, a causa del loro costo elevato; la rigenerazione avviene per evaporazione della fase acquosa fino ad ottenere glicol alla concentrazione desiderata, che per l'inibizione della formazione degli idrati si assesta tipicamente tra il 60 e l'80% in peso.

- **Tensione di vapore**

Il principale punto debole del metanolo risiede sicuramente nella sua dispersione in tutte le fasi che costituiscono la corrente estratta; le perdite di metanolo per evaporazione e solubilizzazione nella fase idrocarburica sono spesso maggiori della quantità di prodotto richiesta per inibire la formazione degli idrati. Il metanolo che si ritrova nell'acqua prodotta è tossico per la biomassa nella sezione per il trattamento delle acque e non può essere scaricato in mare quando utilizzato in applicazioni offshore, in quanto è tossico anche per la fauna marina. Inoltre, i composti ossigenati sono veleni per numerosi catalizzatori utilizzati nel campo oil & gas.



I glicol hanno invece una tensione di vapore molto bassa e sono meno solubili nella fase idrocarburica rispetto al metanolo, quindi le perdite registrate sono di minore entità.

- **Costi**

Sul fronte dei costi, il metanolo è più economico dei glicol, motivo per cui questi ultimi vengono quasi sempre rigenerati. Di contro, come già detto, le significative perdite di metanolo rendono necessaria una portata di make-up costante e molto elevata; le correnti che contengono il metanolo disperso possono infine dover essere trattate, per evitare problemi nella sezione downstream.

- **Sicurezza**

A differenza del TEG, il metanolo è oggetto della normativa Seveso, in quanto classificato come sostanza pericolosa.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 26 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

Andando a confrontare le due categorie di inibitori, termodinamici e cinetici, il principale vantaggio nell'utilizzare i secondi invece che i primi è la loro maggiore efficienza.

D'altra parte, gli inibitori cinetici falliscono quando il sottoraffreddamento richiesto è maggiore di 20°C e non sono particolarmente efficaci quando gli idrati che si formano sono di tipo I; alcuni studi hanno mostrato che le performance degli inibitori cinetici possono peggiorare in presenza di alcuni inibitori di corrosione.

Nell'utilizzo degli inibitori cinetici bisogna porre particolare attenzione alla loro viscosità, che deve essere mantenuta bassa per evitare elevati costi di pompaggio e problemi operativi; questo è un problema che va affrontato con la maggior parte degli inibitori cinetici a causa della loro natura polimerica. Inoltre, sarebbe necessario verificare che la loro formulazione non generi con gli altri composti presenti nel sistema emulsioni difficili da rompere. Si sottolinea nuovamente che la maggior parte degli inibitori cinetici esistenti non sono utilizzabili, da soli, in condizioni di elevato sottoraffreddamento.





Gli studi presenti in letteratura sugli inibitori cinetici, oltre ad essere in quantità limitata, sono tutti focalizzati sulla formazione di idrati a partire da un singolo gas; gli idrati formati in presenza di miscele di gas hanno un comportamento molto più complesso di quelli formati a partire da un singolo gas o liquido. Anche i meccanismi di decomposizione degli idrati formati da miscele di gas non sono ancora del tutto compresi.

In conclusione, è possibile dire che l'uso di polimeri solubili in acqua come inibitori cinetici per la prevenzione della formazione di idrati del gas naturale sta acquistando un interesse crescente, in quanto sono inibitori efficaci a bassa concentrazione, che riducono i problemi ambientali, di sicurezza, operativi ed economici associati all'utilizzo degli inibitori termodinamici.

Il PVP ed il PVCap sono due degli inibitori cinetici più studiati e sono usati come standard per confrontare le prestazioni di altri inibitori. La ricerca di laboratorio si sta concentrando sullo studio e sulla valutazione delle performance di polimeri green e biodegradabili, anche se il loro utilizzo persiste ad essere limitato.

Recenti studi hanno mostrato che è possibile l'utilizzo combinato di inibitori cinetici e termodinamici; una scelta di questo tipo permette di ridurre drasticamente le quantità di inibitore termodinamico necessario e di prolungare i tempi di formazione degli idrati nelle pipeline.

La valutazione sul tipo di inibitore da utilizzare nei nuovi cluster di Sergnano si affronta nel capitolo successivo.

Committente  	Progettista  	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 27 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## 6 Valutazione migliore inibitore

La valutazione del migliore sistema di inibizione è stata fatta tenendo conto sia degli aspetti tecnici, sia degli aspetti economici, sia delle considerazioni riportate nei paragrafi precedenti.

L' iniezione di inibitore è prevista a monte delle valvole regolatrici che si trovano sulle linee di gas uscenti dai separatori di testa pozzo e in ingresso a ciascuna colonna di disidratazione.

### 6.1 Basi di progetto

Al fine di fornire un confronto tra i vari tipi di inibitore, per la stessa corrente da trattare è stata calcolata la portata necessaria di metanolo, TEG e cinetico.

#### 6.1.1 Caratteristiche delle correnti trattate



Di seguito si riportano le condizioni operative delle linee trattate.

##### Flowline dal separatore di testa pozzo

Si assume che il gas in uscita dal separatore di testa pozzo sia saturo di acqua e non abbia trascinamento di acqua.

Nella tabella seguente si portano i dati operativi delle flowlines per inizio e fine campagna:

	UOM	Inizio campagna	Fine campagna
Portata gassosa per pozzo	kSmc/d	3000	500
Pressione monte valvola	bara	145.3	60
Temperatura monte valvola	°C	36	20
Pressione valle valvola	bara	96	59
Temperatura valle valvola	°C	21.6	19.6
Portata acqua libera trascinata per pozzo	kg/h	0	0
Portata acqua condensata valle valvola per pozzo	kg/h	14	0.007

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 28 di 38	<b>Rev.</b> 0



Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

Ad inizio campagna la somma delle portate di tutti i pozzi di tutti i Cluster (105 MSmc/d) supera la capacità massima del campo di estrazione (52 MSmc/d) pertanto lo studio è stato effettuato riportando tutto alla capacità massima del campo di estrazione.

A fine campagna invece, il funzionamento a pieno regime di tutti i 36 pozzi presenti nel sito permette di non superare la massima capacità del campo di estrazione.

Nella tabella seguente, quindi, sono riportate le condizioni effettivamente studiate:

	<b>UOM</b>	<b>Inizio campagna</b>	<b>Fine campagna</b>
Portata gassosa campo	kSmc/d	52000	17500
Pressione monte valvola	bara	145.3	60
Temperatura monte valvola	°C	36	20
Pressione valle valvola	bara	96	59
Temperatura valle valvola	°C	21.6	19.6
Portata acqua libera trascinata campo	kg/h	0	0
Portata acqua condensata valle valvola campo	kg/h	18.8	0.19

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 29 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### Flowline alle colonne di disidratazione

Per il calcolo delle portate degli inibitori per la singola colonna sono state assunte le seguenti condizioni operative riportate in tabella.

	UOM	Inizio campagna	Fine campagna
Portata gassosa	kSmc/d	4000	1346
Pressione monte valvola	bara	95.5	58.5
Temperatura monte valvola	°C	21.6	19.6
Pressione valle valvola	bara	55	51
Temperatura valle valvola	°C	4.1	15.9
Portata acqua libera trascinata	kg/h	18.8	0.19
Portata acqua condensata valle valvola	kg/h	35	1.6

Ad inizio campagna, la portata in ingresso alle colonne è stata calcolata dividendo per 13 la portata di 52 MSmc/d; a fine campagna, la portata in ingresso alle colonne è stata calcolata dividendo per 13 la portata di 17.5 MSmc/d.

## 6.2 Metodologia di calcolo

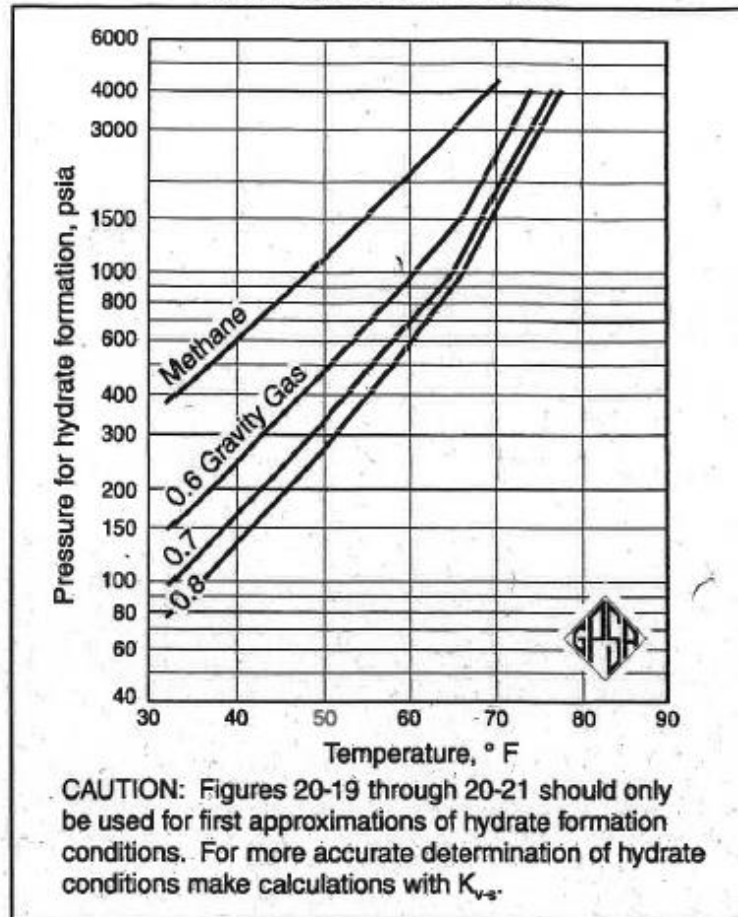
I dosaggi di metanolo e di TEG sono stati valutati a partire dalla equazione di Hammerschmidt, mentre il dosaggio di inibitore cinetico è più semplicemente calcolato come percentuale in peso della quantità di acqua da trattare.

Il calcolo della quantità di inibitore è stato eseguito considerando un marginale di 5°C sulla temperatura di formazione degli idrati letta sull'apposito grafico di seguito riportato

Committente    STOGIT	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 30 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

**Pressure-Temperature Curves for  
Predicting Hydrate Formation**





### Flowline dal separatore di testa pozzo

Per il sistema in esame, che presenta s.g.=0.57, la temperatura di formazione degli idrati è pari a 22.5 °C ad inizio campagna e 19.6 °C a fine campagna; a valle della espansione in valvola la corrente di gas saturo di acqua si porta alla temperatura di 21.6 °C ad inizio campagna ed a 15.9 °C a fine campagna.

In queste condizioni, la formazione degli idrati procede all'interno della corrente sia ad inizio campagna sia a fine campagna.

A valle della valvola, la fase liquida è costituita unicamente da acqua, mentre non condensano gli idrocarburi. La portata di acqua che si forma a seguito della espansione è riportata nella tabella precedente.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 31 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### Flowline alle colonne di disidratazione

Per il sistema in esame, che presenta s.g.=0.57, la temperatura di formazione degli idrati è pari a 18.3 °C ad inizio campagna e 18 °C a fine campagna; a valle della espansione in valvola la corrente di gas saturo di acqua si porta alla temperatura di 4.1 °C ad inizio campagna ed a 19.6 °C a fine campagna.

In queste condizioni, la formazione degli idrati procede all'interno della corrente solo ad inizio campagna.

A valle della valvola, la fase liquida è costituita unicamente da acqua, mentre non condensano gli idrocarburi. La portata di acqua che si forma a seguito della espansione è riportata nella tabella precedente.

## 5.2 Calcolo metanolo

Il metanolo disponibile si considera puro.

### Flowline dal separatore di testa pozzo

Ad inizio campagna, la portata di inibitore necessario per garantire la inibizione dell'intero campo operante alla sua massima capacità (52 MSmc/d) è pari a 4412 l/d.



A fine campagna non vi è formazione di idrati.

### Flowline alle colonne di disidratazione

Ad inizio campagna, la portata di inibitore necessario alla singola colonna è pari a 108 l/h. Il fabbisogno giornaliero complessivo (considerando 13 colonne) risulta pari a 33697 l/d.

A fine campagna, la portata di inibitore necessario alla singola colonna è pari a 11.3 l/h. Il fabbisogno complessivo (considerando 13 colonne) risulta pari a 3518 l/d.

Si ricorda che delle portate di metanolo identificate solo una piccola quantità di inibitore è effettivamente attiva ai fini della prevenzione della formazione degli idrati, mentre la restante parte viene persa per solubilizzazione all'interno della fase vapore.

Committente  <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 32 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

### 5.3 TEG

Si considera disponibile una soluzione acquosa di TEG all'80%

#### Flowline dal separatore di testa pozzo

Ad inizio campagna, la portata di inibitore necessario per garantire la inibizione del campo operante alla sua massima capacità è pari a 488 l/d.

A fine campagna non vi è formazione di idrati.

#### Flowline alle colonne di disidratazione

Ad inizio campagna, la portata di inibitore necessario alla singola colonna è pari a 58 l/h. Il fabbisogno giornaliero complessivo (considerando 13 colonne) risulta pari a 18045 l/d.

A fine campagna, la portata di inibitore necessario alla singola colonna è pari a 0.32 l/h. Il fabbisogno complessivo (considerando 13 colonne) risulta pari a 100 l/d.

In questo caso, tutto il TEG immesso nel sistema è attivo ai fini della inibizione, in quanto la sua tensione di vapore estremamente ridotta e la sua scarsa solubilità nella fase idrocarburica fanno sì che eventuali perdite non siano significative.

### 5.4 Cinetico

La effettiva quantità di inibitore cinetico necessario alla prevenzione della formazione degli idrati dipende dalla tipologia di inibitore selezionato ai fini dello specifico servizio da compiere.

La scelta, come più lungamente esposto nel capitolo dedicato, si basa sulle performance che lo specifico inibitore mostra nelle condizioni di esercizio in cui viene utilizzato.

In ogni caso, gli inibitori cinetici disponibili in commercio vengono in genere dosati in quantità tra lo 0.5% ed il 3% della portata di acqua da trattare.



#### Flowline dal separatore di testa pozzo

Nel caso in esame, ad inizio campagna la portata di inibitore cinetico da iniettare nel sistema risulta compresa tra 28 e 167 kg/d.

A fine campagna non vi è formazione di idrati.

#### Flowline alle colonne di disidratazione



Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 33 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

Ad inizio campagna, la portata complessiva di inibitore cinetico necessario (considerando 13 colonne) risulta compresa tra 24 e 143 kg/d.

A fine campagna, la portata complessiva di inibitore cinetico necessario (considerando 13 colonne) risulta compresa tra 2.4 e 14.3 kg/d.

## 5.5 Tabella riassuntiva delle portate di inibitore

### Flowline dal separatore di testa pozzo

Nella tabella è riportata la quantità di inibitore necessario per l'intero campo per inizio e fine campagna (52 MSmc/d ad inizio campagna e 17.5 MSmc/d a fine campagna):

	UOM	Inizio campagna	Fine campagna
Metanolo	l/d	4412	0
TEG	l/d	488	0
Cinetico	kg/d	28÷167	0

### Flowline alle colonne di disidratazione



Nella tabella è riportata la quantità di inibitore totale necessario alle tredici colonne di disidratazione:

	UOM	Inizio campagna	Fine campagna
Metanolo	l/d	33697	3518
TEG	l/d	18045	100
Cinetico	kg/d	24÷143	2.4÷14.3

## 5.6 Realizzazione dei sistemi di inibizione MeOH/TEG

Se la scelta della tipologia di inibitore da utilizzare ricade sul metanolo, per ogni Cluster dovrà essere previsto un serbatoio per il suo stoccaggio.

Dal serbatoio, l'inibitore verrà pompato verso ogni flowline da trattare (valle separatori di testa pozzo/valle separatore di prova).

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 34 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

L'iniezione di metanolo alle colonne di disidratazione è già attualmente assicurata attraverso delle pompe caratterizzate da 13 teste pompanti (una per colonna) la cui portata di progetto è di 50 l/h.

Nella ipotesi di continuare ad utilizzare il sistema di iniezione esistente, l'elevato fabbisogno di metanolo richiesto in corrispondenza delle valvole di regolazione poste a monte delle colonne (127.4 l/h per colonna ad inizio campagna e 11.3 l/h per colonna a fine campagna) rende necessario operare in questo modo: per ogni colonna, si consiglia di iniettare metanolo a monte della valvola di regolazione posta a valle del separatore di testa pozzo e di iniettare la restante quantità di metanolo in corrispondenza della valvola di regolazione posta in ingresso a ciascuna colonna di disidratazione.

Le pompe di iniezione predisposte nei Cluster per la iniezione sulla flowline proveniente dal separatore di testa pozzo dovranno essere dimensionate in maniera tale da poter operare una portata maggiore di quella prevista per l'inibizione degli idrati in corrispondenza della prima valvola di regolazione.

La scelta di utilizzare il TEG comporta la realizzazione di un sistema diverso. Il prodotto in uscita dal sistema di rigenerazione è disponibile alla composizione del 99.2% ed è quindi necessario installare nell'area della centrale un serbatoio all'interno del quale far avvenire la diluizione fino ad ottenere una soluzione acquosa all'80%wt di TEG.



Dal serbatoio di diluizione, la soluzione inibente deve essere inviata con una pompa:

- a cinque serbatoi, uno per Cluster, dedicati alla successiva inibizione nelle flowlines dalla testa dei separatori di testa pozzo e di prova
- alle tredici colonne di disidratazione, in sostituzione dell'attuale sistema di inibizione con metanolo

## 5.7 Tipologia di inibitore selezionata e motivazioni della scelta

Le esperienze sul campo mostrano che la scelta più conveniente dal punto di vista economico è quella di utilizzare un sistema combinato di inibitore termodinamico ed inibitore cinetico, che permette di ottenere sensibili riduzioni in termini di inibitore termodinamico necessario al servizio. È importante sottolineare però che la applicazione di sistemi del genere è ancora molto poco diffusa e quindi non se ne consiglia la adozione.

Anche la possibilità di utilizzare unicamente inibitori cinetici non è del tutto convincente, in quanto possono essere necessari additivi al fine di garantire le performance richieste dall'inibitore; di tali inibitori ed additivi è necessario comprendere a pieno le caratteristiche, per evitare inconvenienti quali:

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 35 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

- la incompatibilità con altre sostanze utilizzate nello stesso impianto
- la formazione di emulsioni difficili da rompere
- eventuali incompatibilità con le pompe già installate, data la maggiore viscosità che presentano le sostanze polimeriche alla base della formulazione degli inibitori cinetici.

È fondamentale ricordare inoltre due aspetti fondamentali, già citati in precedenza, che non sono trascurabili ai fini della scelta:

- le conoscenze al momento disponibili sul comportamento degli inibitori cinetici sono basate su studi condotti su correnti costituite da un singolo gas. Nella ipotesi di lavorare con correnti di gas naturale più idrogeno, la assenza di studi sul comportamento delle miscele rispetto alla formazione degli idrati rappresenta sicuramente una limitazione
- non tutti gli inibitori cinetici presentano lo stesso comportamento nei confronti di tutte le tipologie di idrato. In particolare, la ricerca e lo studio nel campo degli inibitori di tipi cinetico si sono concentrati sullo sviluppo di composti efficaci nella inibizione degli idrati del gas naturale, ovvero idrati di tipo 2. Nella ipotesi di lavorare con correnti contenenti idrogeno, non è da escludere la possibilità di formazione di idrati di tipo 1.



L'inibitore eventualmente scelto per prevenire la formazione degli idrati del gas naturale può non mostrarsi del tutto efficace nel trattamento di miscele contenenti specie in grado di formare idrati di tipo diverso.

Proprio a causa della mancanza di studi sul comportamento delle miscele, non è possibile prevedere le tipologie di idrati che si formano e la loro quantità relativa; questa circostanza rende molto complessa la scelta dell'inibitore cinetico da utilizzare e non fornisce rassicurazioni sulla sua effettiva efficacia al variare delle condizioni di composizione della carica.

Gli studi in quanto agli inibitori di tipo cinetico sono ancora in corso e l'esperienza sul campo è anche in questo caso molto limitata.

Dalla tabella nel paragrafo precedente si evince che l'utilizzo del TEG (80%wt) richiede delle portate inferiori a quelle previste nel caso del metanolo; inoltre, il TEG è preferibile al metanolo anche da un punto di vista di sicurezza, in quanto non è oggetto della direttiva Seveso.

Il TEG presenta però sia alti costi di esercizio, dovuti alla necessità di doverlo rigenerare, sia alti costi di approvvigionamento, se comparati con quelli del metanolo.

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 36 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

Comunque, a causa della sua elevata viscosità e del suo elevato punto di congelamento, è preferibile utilizzare un TEG non estremamente concentrato.

Nel caso in esame, l'utilizzo del TEG è vincolato alla possibilità di poter eseguire il revamping del sistema di rigenerazione già presente in impianto.



L'attuale sistema di rigenerazione del TEG prevede la presenza di quattro unità di rigenerazione con capacità pari a 200 mc/d, per una capacità totale di 800 mc/d.

La quantità di TEG necessaria al sistema di inibizione degli idrati è complessivamente pari, considerando l'inibizione contemporanea del campo di estrazione a pieno regime (52 MSmc/d) e delle 13 colonne di disidratazione, ad 19.6 mc/d ed è quindi possibile supporre che l'aggiunta di tale quantità al sistema di rigenerazione esistente non comporti l'insorgere di problemi operativi.

#### **In definitiva:**

- la presenza nello stabilimento di un sistema di rigenerazione
- le quantità significativamente minori necessarie per ottenere la inibizione della formazione degli idrati
- l'assenza di problemi operativi associati alla capacità del sistema di rigenerazione esistente
- il fatto di non essere oggetto della normativa Seveso



**rendono la scelta di utilizzare il TEG come inibitore della formazione degli idrati la soluzione più consigliata.**

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista 	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 37 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

## 6 Riferimenti

1. Keith A. Bullin, Jerry A. Bullin, Bryan Research & Engineering, Inc., Bryan, Texas U.S.A., “OPTIMIZING METHANOL USAGE FOR HYDRATE INHIBITION IN A GAS GATHERING SYSTEM”
2. PetroSkills, John M. Campbell, “Quick determination of the Methanol Injection Rate for Natural gas hydrate inhibition”
3. KIMBERLY C. COVINGTON, JOHN T. COLLIE III, STEVEN D. BEHRENS, “Selection of Hydrate Suppression Methods for Gas Streams”
4. ALEJANDRO ESTEBAN, VICENTE HERNANDEZ, KEVIN LUNSFORD, “Exploit the Benefits of Methanol”
5. PetroSkills, John M. Campbell, Kindra Snow-McGregor, “Thermodynamic hydrate inhibitors- how do they compare?”
6. Kelly Huot, Meagan White, and Tathagata Acharya, “Natural Gas Hydrates: A Review of Formation, and Prevention/Mitigation in Subsea Pipelines”
7. Youhong Sun, Shuhui Jiang, Shengli Li, Guobiao Zhang, Wei Guo, 2019, “Growth kinetics of hydrate formation from water–hydrocarbon system”
8. Wei Ke, Daoyi Chen, 2019, “A short review on natural gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors and inhibitor synergists”
9. Nagu Daraboina, Christine Malmos, Nicolas von Solms, 2013, “Synergistic kinetic inhibition of natural gas hydrate formation”
10. Li Wan, Na Zhang, De-Qing Liang, 2019, “Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system”
11. Muhammad Shahzad Kamal, Ibnelwaleed A. Hussein, Abdullah S. Sultan, Nicolas von Solms, 2016, “Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition”
12. Sana Yaqub, Bhajan Lal, Lau Kok Keong, 2019, “Thermodynamic and kinetic effect of biodegradable polymers on carbondioxide hydrates”
13. Chungang Xu, Xiaosen Li, Kefeng Yan, Xuke Ruan, Zhaoyang Chen, Zhiming Xia, 2019, “Research progress in hydrate-based technologies and processes in China: A review”
14. S. B. Fu, SPE, L. M. Cenegy, and C. S. Neff, Nalco/Exxon Energy Chemicals, L.P., 2001, “A Summary of Successful Field Applications of A Kinetic Hydrate Inhibitor”
15. BASF, “Low dosage hydrate inhibitors for the Oilfield Industry: Luvicap®”
16. [Gaffix™ VC-713 by Ashland - Personal Care & Cosmetics \(ulprospector.com\)](#)
17. [Ashland | Gaffix™ VC713 polymer](#)
18. [Hydrate Inhibitors \(basf.com\)](#)
19. [Ashland | Inhibex™ gas hydrate inhibitors](#)

Committente    <b>STOGIT</b>	Progettista  	<b>COMMESSA</b> NS/18012/R-R01	<b>UNITA'</b> 0193
	Localita' CENTRALE DI STOCCAGGIO GAS – SERGNANO (CR)	Riferimento Committente <b>0193-00-BPRC-12377</b>	
	Progetto / Impianto INGEGNERIA DI BASE/FEED E PER ENTI PER LA PROGETTAZIONE DI NUOVI CLUSTERS	Fg. 38 di 38	<b>Rev.</b> 0

Riferimento TPIDL: 082826C303-0193-CN-0008-0004

20. [Malcolm Kelland Inventions, Patents and Patent Applications - Justia Patents Search](#)
21. [https://agronotizie.imagelinenetwork.com/bio-energie-rinnovabili/2020/03/06/il-biometanolo-che-non-c-e/66032#:~:text=Nel%20primo%20trimestre%202020%20il,tonnellata%20\(Fonte%3A%20Methanex\).](https://agronotizie.imagelinenetwork.com/bio-energie-rinnovabili/2020/03/06/il-biometanolo-che-non-c-e/66032#:~:text=Nel%20primo%20trimestre%202020%20il,tonnellata%20(Fonte%3A%20Methanex).)
22. <https://www.methanex.com/our-business/pricing>