MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro
Telefon +40 244 573 171 Fax +40 244 575 847

INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI DOMENIUL DE DOCTORAT – MINE, PETROL ȘI GAZE

TEZĂ DE DOCTORAT

– REZUMAT –

CAPTAREA ȘI STOCAREA CO_2 ÎN VEDEREA ÎMBUNĂTĂȚIRII FACTORULUI DE RECUPERARE A PETROLULUI

Autor: Drd. Sandu Tiberiu

Conducător științific: Prof.univ.habil.dr.ing. Timur-Vasile CHIȘ

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro
Telefon +40 244 573 171 Fax +40 244 575 847

INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – MINE, PETROL ȘI GAZE

TEZĂ DE DOCTORAT – REZUMAT
CAPTAREA ȘI STOCAREA CO_2 ÎN VEDEREA ÎMBUNĂTĂȚIRII FACTORULUI DE RECUPERARE A PETROLULUI

Autor: Drd. Sandu Tiberiu
Conducător științific: Prof.univ.habil.dr.ing. Timur-Vasile CHIȘ

Nr. Decizie ____ din _____

Comisia de doctorat:

Președinte	Prof. univ. habil. dr. ing. Cristian Nicolae EPARU	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof.univ.habil.dr.ing. Timur-Vasile CHIȘ	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Sorin RADU	de la	Universitatea din Petroșani
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Valentin PETRESCU	de la	Universitatea Lucian Blaga din Sibiu
Referent oficial	Prof. univ. habil. dr. ing. Silvian Costel SUDITU	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești

CUPRINSUL REZUMATULUI

Conținut	Pag. teză	Pag. rezumat
Cuvinte cheie. Introducere	3	4
Capitolul I. Captarea CO_2-ului din gazele de ardere și absorbția chimică a acestuia	6	5
Capitolul II. Modelarea prin Machine Learning a absorbției de CO_2 la echilibru lichid-vapori în soluții apoase de amină	72	5
Capitolul III. Optimizarea sistemelor de captare a carbonului prin arhitecturi avansate de rețele neuronale și modele hibride de absorbție	126	7
Capitolul IV. Utilizarea spumei de CO_2 în zăcămintele de țiței pentru recuperarea îmbunătățită a petrolului și stocarea carbonului	150	8
Capitolul V. Utilizarea modelelor de Machine Learning în determinarea presiunii minime de miscibilitate	177	9
Concluzii generale și finale	201	10
Contribuții originale ale autorului	202	11
Direcții viitoare de cercetare	202	11
Analiză tehnico-economică și de risc (CAPEX/OPEX, Monte Carlo)	203	11
Diseminarea rezultatelor	–	12
Bibliografie selectivă	205	12

CUVINTE CHEIE

captarea și stocarea carbonului (CCS/CCUS); absorbție chimică în amine (MEA, DEA, MDEA, DGA, DPA); echilibru lichid-vapori; rețele neuronale artificiale (ANN/MLP, RBF); model hibrid GA-Fuzzy; geamăn digital; sinteza metanolului din CO_2; recuperare îmbunătățită a țițeiului (CO_2-EOR); spumă de CO_2; factor de reducere a mobilității (MRF); presiune minimă de miscibilitate (MMP); ecuația Peng-Robinson; ecuația Span-Wagner; Bazinul Panonic; analiză Monte Carlo.

INTRODUCERE

Schimbările climatice, determinate în principal de acumularea gazelor cu efect de seră provenite din arderea combustibililor fosili și din activitățile industriale, impun o tranziție energetică accelerată. Tranziția este însă un proces de durată, iar hidrocarburile vor rămâne o componentă esențială a mixului energetic în următoarele decenii. În acest context, tehnologiile de Captare, Utilizare și Stocare a Carbonului (CCUS) sunt recunoscute ca indispensabile pentru atingerea neutralității climatice (Net-Zero) [2, 3, 5].

În cadrul lanțului CCUS, recuperarea terțiară a țițeiului prin injecție de CO_2 (CO_2-EOR) ocupă un loc central: transformă dioxidul de carbon dintr-un deșeu industrial într-o resursă cu valoare economică, permițând simultan stocarea sa geologică în zăcăminte depletate și revitalizarea producției. România, cu o istorie petrolieră de peste 160 de ani, deține un portofoliu larg de zăcăminte mature (Platforma Moesică, Bazinul Panonic) pentru care metodele primare și secundare și-au atins limitele tehnico-economice.

Aplicarea la scară largă a lanțului CCUS-EOR se confruntă cu trei provocări majore, care constituie problematica tezei:

1. **Captarea ineficientă –** solvenții chimici pe bază de amine au un consum energetic ridicat la regenerare, iar modelarea termodinamică clasică a absorbției este imprecisă și costisitoare computațional;
2. **Determinarea presiunii minime de miscibilitate (MMP) –** corelațiile empirice clasice sunt adesea eronate pentru țițeiuri complexe, ceea ce poate conduce la eșecuri operaționale;
3. **Mobilitatea necontrolată a gazului –** contrastul de vâscozitate dintre CO_2 și țiței produce ocolirea vâscoasă (viscous fingering), fenomen accentuat în zăcămintele cu gradient geotermic ridicat.

Obiectivele cercetării au fost: (i) analiza și optimizarea procesului de captare a CO_2 prin înlocuirea modelelor termodinamice complexe cu arhitecturi bazate pe rețele neuronale artificiale (ANN) și logici hibride (GA-Fuzzy); (ii) evaluarea interacțiunii CO_2–țiței și determinarea riguroasă a MMP, adaptată țițeiurilor autohtone; (iii) fundamentarea matematică a curgerii multifazice în mediul poros; (iv) analiza spumei de CO_2 ca agent de control al mobilității, în special în formațiunile cu temperaturi ridicate.

Lucrarea (216 pagini) este structurată în introducere, cinci capitole, concluzii generale și bibliografie, acoperind întregul lanț valoric al dioxidului de carbon: de la sursa de emisie până la sechestrarea în mediul poros. Capitolul II a fost publicat în revista ChemEngineering (MDPI, 2026) [33], iar Capitolul III este în curs de evaluare la revista Eng (MDPI).

CAPITOLUL I. CAPTAREA CO_2-ULUI DIN GAZELE DE ARDERE ȘI ABSORBȚIA CHIMICĂ A ACESTUIA

Capitolul realizează sinteza stadiului actual al cunoașterii privind sursele de emisie, tehnologiile de captare și chimia absorbției în soluții de amine. Dioxidul de carbon este responsabil pentru aproximativ 75–76% din efectul de seră antropogen, urmat de metan (~16%) și protoxid de azot (~6%). Emisiile globale de CO_2 din sectorul energetic depășesc în prezent 36–37 miliarde de tone anual, iar concentrația atmosferică a crescut de la ~290 ppm (1870) la peste 420 ppm (Tabelul 1).

Tabelul 1. Evoluția concentrației atmosferice de CO_2 (după teză, Tabelul 1.1)

Perioada	Concentrație CO_2	Context istoric
1870	~290 ppm	Era preindustrială (referința de bază)
1989	~350 ppm	Începutul conștientizării climatice internaționale
Prezent	>420 ppm	Nivel record, creștere de aproape 50% față de 1870

Au fost analizate comparativ opțiunile de captare (post-combustie, pre-combustie, oxi-combustie, chemical looping) și tehnologiile de separare: absorbție chimică (amine, solvenți caustici), adsorbție pe zeoliți, alumină și structuri metal-organice (MOF), membrane și criogenie. Tranziția spre implementarea pe scară largă este guvernată de compromisul dintre selectivitate, cinetică și costul de operare (OPEX) [6, 7, 8]. Absorbția chimică în amine (MEA) este tehnologia matură dominantă, cu puritate a CO_2 captat de peste 99%, dar penalizată de energia mare necesară regenerării solventului [1, 4].

Captarea este justificată tehnico-economic pentru sursele staționare mari (peste 0,1 Mt CO_2/an): centrale termoelectrice, rafinării, combinate petrochimice, fabrici de ciment. Conform IPCC, extinderea tehnologiilor CCS poate reduce emisiile globale cu 15–55% [2].

Partea a doua a capitolului tratează statica și cinetica absorbției, procesul de spălare cu amine (coloana de absorbție în contracurent și coloana de stripare), mecanismele de reacție (formarea carbamaților pentru aminele primare/secundare și a bicarbonaților pentru aminele terțiare), precum și provocările operaționale: degradarea oxidativă și termică a aminelor, coroziunea, pierderile prin evaporare și formarea nitrozaminelor [13, 14]. Sunt trecute în revistă direcțiile de îmbunătățire: aditivi termodinamici (AMP, AMPD, THAM), promotori cinetici, amestecuri MEA–MDEA–PZ, amine sterice și solvenți bifazici, care promit reduceri ale OPEX de 20–30% [10, 11, 12, 15].

Concluzia capitolului este că, deși absorbția în amine rămâne soluția de referință, controlul precis al procesului este limitat de modelele termodinamice clasice — premisa pentru abordarea bazată pe inteligență artificială din capitolele următoare.

CAPITOLUL II. MODELAREA PRIN MACHINE LEARNING A ABSORBȚIEI DE CO_2 LA ECHILIBRU LICHID-VAPORI ÎN SOLUȚII APOASE DE AMINĂ

Capitolul (publicat în ChemEngineering, 2026, 10(3), 35 [33]) urmărește predicția capacității de încărcare a aminelor cu CO_2 (α, mol CO_2/mol amină) prin rețele neuronale, pe baza unor date experimentale proprii corelate cu datele din literatură [16, 17].

2.1. Programul experimental

Experimentele au fost realizate la temperatura constantă de 40 °C, într-o instalație de absorbție gaz-lichid în regim semi-discontinuu: reactor din sticlă borosilicată cu manta termostatată, dispersor poros pentru gaz și debitmetre masice (MFC) la intrare și ieșire. Presiunea parțială a CO_2 (puritate 99,9%) a fost variată prin diluare cu azot, de la valori specifice gazelor de ardere (~15 kPa) până la cele specifice procesării gazelor naturale. Au fost studiate soluții de MEA (15,3%), DEA 2M, DEA 4M și MDEA. Bilanțul de masă a fost validat prin titrare acido-bazică (HCl 1,0 N) și prin metoda precipitării cu bariu, eroarea experimentală fiind sub 2%.

Mecanismele de reacție explică diferențele de capacitate: aminele primare și secundare formează carbamați ($CO_2 + 2RNH_2 \rightleftharpoons RNHCOO^- + RNH3^+$), cu încărcare teoretică de 0,5 mol/mol, în timp ce aminele terțiare catalizează hidratarea CO_2 la bicarbonat, cu încărcare teoretică de 1 mol/mol, dar cu cinetică mai lentă.

2.2. Corelații de echilibru și modele termodinamice

Datele experimentale au fost descrise prin relații logaritmice de forma $y = a \cdot \ln(x) + b$ (x – presiunea parțială a CO_2, kPa; y – încărcarea, mol CO_2/mol amină):

Tabelul 2. Corelațiile experimentale de absorbție la 40 °C (după teză, Tabelul 2.5)

Amina	Ecuația	R^2
MEA	$y = 0{,}1074 \cdot \ln(x) + 0{,}4810$	0,9725
DEA 2M	$y = 0{,}0786 \cdot \ln(x) + 0{,}3376$	0,9942
DEA 4M	$y = 0{,}0885 \cdot \ln(x) + 0{,}2998$	0,9839
MDEA	$y = 0{,}0821 \cdot \ln(x) + 0{,}2148$	0,8311

Corelațiile au fost comparate cu modelul semi-empiric Kent-Eisenberg și cu modelul riguros e-NRTL (Electrolyte Non-Random Two-Liquid) [32]. Pentru amestecurile industriale echimolare (MEA + MDEA, DEA 2M + MDEA) a fost propus un model Kent-Eisenberg extins, cu un coeficient de interacțiune neliniară β_AB care descrie efectul de activare a aminei lente de către amina rapidă:

$$\alpha_{KE,amestec} = [Z_A \cdot \alpha_{KE,A}(p) + Z_B \cdot \alpha_{KE,B}(p)] \cdot (1 + \beta_{AB} \cdot \sqrt{p}/(1+p)) \quad (1)$$

2.3. Modelul ANN

Rețeaua neuronală este un perceptron multistrat (MLP) cu patru variabile de intrare (presiunea parțială a CO_2, temperatura, tipul și concentrația aminei), un strat ascuns de 10–15 neuroni cu activare sigmoidă și un neuron de ieșire (încărcarea prezisă). Setul de 75 de puncte experimentale și din literatură (MEA, DEA, MDEA, DGA, DPA) a fost împărțit 70/15/15%

(antrenare/validare/testare), iar supraadaptarea a fost controlată prin oprire timpurie. Performanța a fost evaluată prin R^2 și deviația relativă medie absolută (AARD).

Tabelul 3. Comparația statistică a modelelor de absorbție (după teză, Tabelul 2.13)

Amina	R^2 Kent-Eisenberg	AARD KE (%)	R^2 e-NRTL	AARD e-NRTL (%)	R^2 ANN	AARD ANN (%)
MEA (15,3%)	0,9259	6,36	0,9670	4,20	0,9910	1,50
DEA 2M	0,9866	4,00	0,9967	1,85	0,9910	1,50
DEA 4M	0,9120	6,40	0,9913	3,49	0,9910	1,50
MDEA	0,9955	6,40	0,9967	4,20	0,9983	1,50

Modelul e-NRTL îmbunătățește semnificativ acuratețea față de Kent-Eisenberg (AARD sub 4,5%) deoarece nu idealizează fazele ionice. Modelul ANN atinge sau depășește precizia e-NRTL ($R^2 \geq 0,991$), cu o eroare globală de 1,5%, și oferă predicții în microsecunde, față de secunde sau minute de calcul iterativ în simulatoarele de proces — ceea ce îl face potrivit pentru controlul dinamic al coloanelor de absorbție.

2.4. Concluzii parțiale

- rezultatele experimentale concordă cu datele din literatură, în special în intervalul 0–500 kPa; dintre modelele de referință, cel derivat din datele Shen și Li este cel mai apropiat de măsurători;
- MEA prezintă cea mai mare capacitate de absorbție (putând atinge 1 mol CO_2/mol MEA la presiuni parțiale ridicate), MDEA cea mai mică, iar DEA 2M și DEA 4M au comportament aproape identic;
- izotermele Langmuir, Freundlich și Temkin sunt utilizate strict ca ajustări empirice ale curbelor, fără interpretare fizică de adsorbție de suprafață;
- modelul ANN, bazat pe identitatea categorială a aminelor, este precis pentru solvenții studiați, dar nu poate fi extrapolat fiabil la structuri noi de amine fără date suplimentare și reantrenare.

CAPITOLUL III. OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE CAPTARE A CARBONULUI PRIN ARHITECTURI AVANSATE DE REȚELE NEURONALE ȘI MODELE HIBRIDE DE ABSORBȚIE

Capitolul extinde modelarea de la etapa de captare la utilizarea CO_2 (CCU), analizând modul în care acuratețea modelelor de inteligență artificială condiționează performanța unui reactor de hidrogenare a CO_2 la metanol cu catalizatori heteronanotuburi CNTs@MoS2 [18].

3.1. Relația globală de absorbție

Ecuațiile experimentale au fost recalibrate cu valorile de referință din literatură, rezultând câte o relație pentru fiecare clasă de amine (primare, secundare, terțiare, sterice DPA-DGA) și o relație globală unificată, utilizată ca „sursă de adevăr” în antrenarea rețelelor:

$$y_global = 0,0820 \cdot \ln(x) + 0,3826 \quad (2)$$

Parametrii izotermelor Langmuir, Freundlich și Temkin au fost determinați pentru fiecare sistem (R^2 mediu între 0,989 și 0,999); izoterma Temkin a descris cel mai bine natura logaritmică a datelor.

3.2. Arhitecturi de inteligență artificială

Au fost dezvoltate și comparate patru arhitecturi: (I) MLP-ANN, recomandat pentru simulări în regim staționar; (II) RBF-NN, cu nuclee gaussiene, sensibil la detectarea punctelor de saturație; (III) CNN, pentru urmărirea microfluctuațiilor la gaze de compoziție variabilă; (IV) model hibrid GA-Fuzzy, în care algoritmii genetici optimizează constantele termodinamice și regulile de inferență fuzzy [34, 35].

3.3. Propagarea erorii către reactorul de metanol

În sistemul CCU integrat, modelul de captare estimează debitul de CO_2, controlerul dozează hidrogenul la raportul stoichiometric $H_2/CO_2 = 3$, iar o eroare de predicție dezechilibrează amestecul și reduce randamentul. Relația propusă între precizia modelului și randamentul reactorului este:

$$\eta_CH_3OH = \eta_max \cdot exp(-k \cdot \varepsilon_AI^2) \quad (3)$$

unde $\eta_max \approx 95\%$ este randamentul teoretic maxim, ε_AI eroarea reziduală a modelului, iar $k = 0,35$ coeficientul de sensibilitate al reactorului.

Tabelul 4. Performanța modelelor și stabilitatea randamentului de metanol (după teză, Tabelul 3.3)

Model	R^2	AARD (%)	Randament metanol (%)
GA-Fuzzy (propus)	**0,999**	**1,1**	**94,7**
MLP-ANN	0,996	1,8	91,2
RBF-NN	0,975	5,2	86,4
Regresie numerică	0,985	3,5	79,1

3.4. Concluzii parțiale

- integrarea izotermelor clasice în antrenarea rețelelor oferă o bază teoretică robustă pentru relația neliniară dintre presiunea parțială și încărcarea aminei;
- arhitectura GA-Fuzzy depășește rețelele MLP și RBF ($R^2 = 0,999$; AARD = 1,1%) și poate funcționa ca geamăn digital de înaltă fidelitate al unității de captare;
- modelele de regresie tradiționale pot reduce randamentul reactorului de metanol sub 80%, în timp ce modelul GA-Fuzzy asigură un randament stabil de 94,7%;
- cadrul predictiv de tip senzor software permite controlul în timp real al raportului H_2/CO_2 și reducerea consumului energetic la regenerare.

CAPITOLUL IV. UTILIZAREA SPUMEI DE CO_2 ÎN ZĂCĂMINTELE DE ȚIȚEI PENTRU RECUPERAREA ÎMBUNĂTĂȚITĂ A PETROLULUI ȘI STOCAREA CARBONULUI

Capitolul analizează spuma de CO_2 ca soluție dual: creșterea factorului de recuperare și stocarea geologică a carbonului. Sunt prezentate principiile EOR, avantajele și limitele injecției

de CO_2 (mobilitate excesivă, segregare gravitațională, ocolire vâscoasă) și mecanismele de generare a spumei în mediul poros — prin rupere (snap-off), divizarea lamelelor și lăsarea în urmă (leave-behind) — precum și factorii de stabilitate: geometria porilor, mineralogia, salinitatea, temperatura, adsorbția surfactanților și prezența țițeiului [26, 27, 28].

Un aspect operațional important este coroziunea: CO_2 dizolvat în apa de zăcământ formează acid carbonic, care afectează tubingul, coloanele, valvele și conductele, impunând materiale rezistente și monitorizare continuă. Tendințele actuale de cercetare includ stabilizarea spumei cu nanoparticule, formulări adaptate fiecărui zăcământ și algoritmi de învățare automată pentru predicția performanței.

4.1. Modelul numeric al factorului de reducere a mobilității

Pornind de la modelul presiunii capilare limită și de la ecuația Kozeny-Carman (raza medie a porilor proporțională cu √(k/φ)), a fost propus un model simplificat pentru factorul de reducere a mobilității:

$$MRF = 1 + C_surf \cdot \sqrt{(k/\varphi)} \cdot f_g \cdot (1 - f_g) \quad (4)$$

unde C_surf este constanta de generare a spumei (dependentă de concentrația de surfactant), k – permeabilitatea, φ – porozitatea, iar f_g – calitatea spumei. MRF = 1 corespunde gazului pur.

Tabelul 5. Comportamentul spumei de CO_2 în funcție de tipul de rocă (sinteză după teză, Tabelul 4.1)

Tip rocă	Porozitate	Permeabilitate	Comportamentul spumei
Nisipuri	25–35%	1,0–5,0 D	Excelent; MRF maxim
Gresii	15–25%	0,05–0,5 D	Foarte bun; mediu ideal pentru stocare
Dolomite	5–15%	0,01–0,2 D	Moderat; blochează zonele cu permeabilitate mare
Calcare	5–20%	0,005–0,1 D	Slab–moderat; stabilitate redusă
Andezite	1–5%	< 0,001 D	Inexistent în matrice; doar în fracturi

Deoarece stabilitatea spumei scade puternic neliniar cu temperatura, dependența MRF = f(T, k, φ, C_surf) a fost abordată prin algoritmi de regresie Random Forest și SVR, pentru intervalul de temperatură 30–150 °C.

4.2. Concluzii parțiale

Spuma de CO_2 crește vâscozitatea aparentă a fazei gazoase, asigură o distribuție mai uniformă a injectantului în formațiunile eterogene și contribuie la stocarea pe termen lung prin blocare capilară, dizolvare și mineralizare. Aplicarea la scară largă rămâne condiționată de stabilitatea spumei în condiții de zăcământ, de costul aditivilor și de protecția anticorozivă; creditele de carbon pot transforma însă tehnologia într-un proiect bancabil.

CAPITOLUL V. UTILIZAREA MODELELOR DE MACHINE LEARNING ÎN DETERMINAREA PRESIUNII MINIME DE MISCIBILITATE

Capitolul tratează interacțiunea CO_2–țiței și dimensionarea injecției. Primul proiect pilot (Mead Strawn, Texas, 1964) a obținut un surplus de producție de 35% față de injecția de apă; în prezent sunt active peste 180 de proiecte CO_2-EOR. În România, tehnologia a fost aplicată

doar experimental, pe structura Timișoara (1979–1990), cu CO_2 transportat cu autocisterne [19, 21, 22].

5.1. Efectele CO_2 asupra țițeiului și presiunea minimă de miscibilitate

Dizolvarea CO_2 produce creșterea volumului țițeiului (10–100%), reducerea vâscozității și extracția fracțiilor ușoare. Deplasarea miscibilă (țițeiuri ușoare și medii) aduce un grad de recuperare suplimentar de 5–25% față de injecția de apă, iar cea nemiscibilă (țițeiuri grele) de 5–15%. Miscibilitatea depinde de atingerea MMP, influențată de temperatura zăcământului, conținutul fracțiilor C_5–C_{30}, densitatea CO_2 și impurități (C1 și N_2 cresc MMP, C3 și C_4 o scad) [23, 24, 25, 29]. Corelațiile empirice clasice au fost comparate cu abordările de tip machine learning, mai adecvate compoziției complexe a țițeiurilor.

5.2. Modelarea curgerii trifazice

Analiza matematică pornește de la ecuația volumetrică de mișcare a fazelor (țiței, apă, CO_2), legea lui Darcy generalizată, condiția de saturație s_p + s_a + s_b = 1 și ecuațiile presiunilor capilare, cu condiții la limită de tip frontieră impermeabilă ($\partial p/\partial n = 0$). Modelul permite urmărirea evoluției fronturilor de apă, CO_2 și țiței [20, 30].

5.3. Studiu de caz: Bazinul Panonic (Timișoara, Călacea)

Pentru condițiile de zăcământ (adâncime 1200–1500 m, T = 65 °C, p = 80–150 bar; CO_2 în stare supercritică) densitatea CO_2 a fost calculată cu ecuația cubică Peng-Robinson și cu ecuația de referință Span-Wagner. Peng-Robinson subestimează densitatea cu până la 10–12%, ceea ce ar conduce la subdimensionarea capacității de stocare.

Tabelul 6. Densitatea CO_2 la 65 °C (după teză, Tabelul 5.2)

Presiune (bar)	Peng-Robinson (kg/m³)	Span-Wagner (kg/m³)	Abatere PR (%)
80	196,4	208,7	~5,8
100	288,5	321,4	~10,2
120	390,2	445,8	~12,4
150	512,6	580,1	~11,6

Gradientul geotermic ridicat și compoziția grea a țițeiurilor (deficit de fracții intermediare C_2–C_{12}) fac ca injecția să funcționeze, în majoritatea cazurilor, în regim nemiscibil, presiunea necesară miscibilității depășind frecvent presiunea de fisurare a rocii. Recuperarea se bazează atunci pe expandarea volumetrică (SF = 1 + c_swell·x_CO_2) și pe reducerea exponențială a vâscozității (μ_mix = μ_mort·e^(−α·x_CO_2)) [31]. La 100 bar, vâscozitatea scade de la 50 cP la circa 11 cP, iar factorul de expandare atinge circa 1,14; peste 100–120 bar curbele se aplatizează, astfel că presiunea de injecție optimă este o problemă de optimizare economică. Regimul nemiscibil și țițeiul vâscos justifică utilizarea spumei de CO_2 pentru blocarea căilor preferențiale ale gazului.

5.4. Concluzii parțiale

Modelele prezentate permit determinarea evoluției frontului de apă, CO_2 și țiței și estimarea MMP; stocarea CO_2 în zăcăminte depletate este, în același timp, o tehnică de extracție a țițeiului rezidual.

CONCLUZII GENERALE ȘI FINALE

Teza a abordat integrarea proceselor CCUS cu tehnicile de recuperare terțiară a țițeiului, demonstrând că tranziția energetică poate valorifica dioxidul de carbon ca agent de extracție. Din coroborarea concluziilor parțiale rezultă:

1. **Sinergia captare–stocare–recuperare:** captarea CO_2 din surse industriale capătă sens economic atunci când gazul este valorificat; injecția în zăcăminte depletate îndeplinește un rol dublu — stocare geologică permanentă și prelungirea vieții economice a zăcământului.
2. **Superioritatea modelelor hibride de IA în captare:** modelele termodinamice clasice (Kent-Eisenberg) au limitări de acuratețe și viteză; rețelele neuronale prezic încărcarea aminelor cu erori sub 1,5%, permițând un control operațional mult mai precis.
3. **Rolul MMP și al controlului mobilității:** determinarea MMP prin machine learning reduce incertitudinile corelațiilor empirice, iar în zăcămintele cu temperatură ridicată și țițeiuri vâscoase spuma de CO_2 este necesară pentru limitarea ocolirii vâscoase și o măturare volumetrică uniformă.

Abordarea integrată CCUS-EOR, susținută de modelarea prin inteligență artificială, transformă CO_2 dintr-un poluant generator de costuri într-o resursă pentru revitalizarea câmpurilor petroliere mature din România.

CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE AUTORULUI

1. Dezvoltarea și antrenarea unei rețele neuronale artificiale (MLP) pe un set de 75 de puncte experimentale și din literatură, pentru predicția capacității de absorbție a CO_2 în soluții de amine, ca alternativă la calculele laborioase bazate pe ecuații de stare.
2. Realizarea unui program experimental propriu de absorbție a CO_2 la 40 °C în soluții de MEA, DEA 2M, DEA 4M și MDEA, cu validare dublă a bilanțului de masă (titrare și precipitare cu bariu).
3. Elaborarea unui model empiric original pentru amestecuri de amine (Kent-Eisenberg extins cu coeficient de interacțiune neliniară), care permite optimizarea concentrațiilor de solvent în raport cu energia de regenerare.
4. Proiectarea unei arhitecturi hibride GA-Fuzzy utilizate ca geamăn digital pentru controlul unui reactor de sinteză a metanolului din CO_2 captat, cu demonstrarea stabilizării randamentului la 94,7%.
5. Implementarea metodelor de machine learning pentru predicția presiunii minime de miscibilitate, adaptată complexității compoziționale a țițeiurilor.
6. Fundamentarea unui model numeric al factorului de reducere a mobilității spumei de CO_2 și analiza expandării volumetrice și a reducerii vâscozității în condițiile anomaliei geotermice din Bazinul Panonic.

DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

- validarea arhitecturilor de IA pe date operaționale în timp real și implementarea lor ca modul de control avansat (APC) pe o instalație pilot de captare atașată unei rafinării din România;
- adaptarea modelelor de machine learning pentru solvenți de generație nouă (solvenți eutectici profunzi, soluții pe bază de aminoacizi), care reduc riscurile de toxicitate și coroziune;
- simularea compozițională 3D la scară de zăcământ, cuplând ecuațiile Span-Wagner (suprafață) și Peng-Robinson (subteran), pentru urmărirea migrației penei de CO_2 în structuri fracturate.

ANALIZĂ TEHNICO-ECONOMICĂ ȘI DE RISC

Viabilitatea comercială a lanțului CCUS-EOR a fost evaluată pentru un zăcământ depletat tipic din România. CAPEX include stația de captare cu amine, comprimarea la stare supercritică (peste 74 bar), conducta de transport și recondiționarea sondelor; OPEX include penalitatea energetică a regenerării, completarea solventului degradat, mentenanța compresoarelor și monitorizarea post-injecție. Veniturile provin din țițeiul incremental și din certificatele EU ETS evitate.

Simularea Monte Carlo (10.000 de iterații; variabile stocastice: prețul Brent, prețul certificatului de CO_2 și incrementul de recuperare) arată că, la un VaR de 95%, costul net pe tona de CO_2 stocată este neutralizat de profitul din țițeiul suplimentar, atât timp cât prețul țițeiului rămâne peste pragul de rentabilitate. Creșterea prețului carbonului în UE amplifică profitabilitatea modelului integrat [36].

DISEMINAREA REZULTATELOR

Rezultatele cercetării au fost valorificate prin următoarele lucrări (conform tezei):

- Chis, T.V.; Tegledi, M.; Prodea, L.; Faladau, A.M.; Murat, S.; Mammadov, E.; Niculescu, A.; Popa, I.; Sandu, T. Machine Learning (ML) Modeling of CO_2 Liquid–Vapour Equilibrium (LVE) Absorption in Amine Aqueous Solutions. ChemEngineering 2026, 10(3), 35. https://doi.org/10.3390/chemengineering10030035
- Optimizarea sistemelor de captare a carbonului prin arhitecturi avansate de rețele neuronale și modele hibride de absorbție — manuscris în evaluare la revista Eng (MDPI).
- Sandu, T.; Helstern, M.; Bârsan, D.; Chis, T. Use of artificial neural network to oil recovery by CO_2 injection. SICHEM 2022, Book of Abstracts, 17–18 noiembrie 2022.
- Sandu, T.; Helstern, M.; Bârsan, D.; Chis, T. Numerical modeling of CO_2 adsorption in aqueous-alkanolamine solutions. EmergeMAT 2022, București, 27–28 octombrie 2022.

- Sandu, T.; Helstern, M.; Bârsan, D.; Chis, T. Determination of the minimum miscibility pressure (M.M.P.) of some crude oils from Romania. RICCCE 22, Sinaia, 7–9 septembrie 2022.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

[1] Kohl, A.L.; Nielsen, R.B. Gas Purification, 5th ed.; Gulf Publishing Co.: Houston, TX, USA, 1997.

[2] IPCC. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage; Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2005.

[3] Lackner, K.S. A guide to CO_2 sequestration. Science 2003, 300(5626), 1677–1678.

[4] Rochelle, G.T. Amine scrubbing for CO_2 capture. Science 2009, 325(5948), 1652–1654.

[5] Boot-Handford, M.E.; Abanades, J.C.; Anthony, E.J.; et al. Carbon capture and storage update. Energy Environ. Sci. 2014, 7, 130–189. https://doi.org/10.1039/c3ee42350f

[6] Raganati, F.; Ammendola, P. CO_2 post-combustion capture: a critical review of current technologies and future directions. Energy Fuels 2024, 38(15), 13858–13905. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c02513

[7] Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G.K.H.; Sarkar, P.; Gupta, R. Post-combustion CO_2 capture using solid sorbents: a review. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 1438–1463. https://doi.org/10.1021/ie200686q

[8] Koronaki, I.P.; Prentza, L.; Papaefthimiou, V. Modeling of CO_2 capture via chemical absorption processes — an extensive literature review. Renew. Sustain. Energy Rev. 2015, 50, 547–566.

[9] Puxty, G.; Rowland, R.; Allport, A.; et al. Carbon dioxide postcombustion capture: a novel screening study of the carbon dioxide absorption performance of 76 amines. Environ. Sci. Technol. 2009, 43(16), 6427–6433.

[10] Liu, S.; Ling, H.; Gao, H.; Tontiwachwuthikul, P.; Liang, Z. Better choice of tertiary alkanolamines for postcombustion CO_2 capture: structure with linear alkanol chain instead of branched. Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 15344–15352.

[11] Zhang, R.; Zhang, X.; Yang, Q.; Yu, H.; Liang, Z.; Luo, X. Analysis of the reduction of energy cost by using MEA-MDEA-PZ solvent for post-combustion carbon dioxide capture (PCC). Appl. Energy 2017, 205, 1002–1011.

[12] Chowdhury, F.A.; Yamada, H.; Higashii, T.; Goto, K.; Onoda, M. CO_2 capture by tertiary amine absorbents: a performance comparison study. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 8323–8331.

[13] Chen, X.; Huang, G.; An, C.; Yao, Y.; Zhao, S. Emerging N-nitrosamines and N-nitramines from amine-based post-combustion CO_2 capture — a review. Chem. Eng. J. 2018, 335, 921–935.

[14] Høisæter, K.K.; Vevelstad, S.J.; Braakhuis, L.; Knuutila, H.K. Impact of solvent on the thermal stability of amines. Ind. Eng. Chem. Res. 2022.

[15] Yuan, Y.; Rochelle, G.T. CO_2 absorption rate and capacity of semi-aqueous piperazine for CO_2 capture. Int. J. Greenh. Gas Control 2019, 85, 182–186.

[16] Le Quéré, C.; Jackson, R.B.; Jones, M.W.; et al. Temporary reduction in daily global CO_2 emissions during the COVID-19 forced confinement. Nat. Clim. Chang. 2020, 10, 647–653. https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x

[17] Bastani, D.; Hamzehie, M.E.; Davardoost, F.; Mazinani, S.; Poorbashiri, A. Prediction of CO_2 loading capacity of chemical absorbents using a multi-layer perceptron neural network. Fluid Phase Equilib. 2013, 354, 6–11. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.017

[18] Zhou, S.; Kosari, M.; Zeng, H.C. Boosting CO_2 hydrogenation to methanol over monolayer MoS2 nanotubes by creating more strained basal planes. J. Am. Chem. Soc. 2024, 146(14), 10032–10043. https://doi.org/10.1021/jacs.4c00781

[19] Rădulescu, R.; Eparu, C.; Prundurel, A.; Stoianovici, D.; Chis, T.; Suditu, S. Modeling of CO_2 injection in oil field. 8th International Conference on Mathematics and Computers in Sciences and Industry (MCSI), Athens, Greece, 2023, pp. 139–144. https://doi.org/10.1109/MCSI60294.2023.00030

[20] Dumitrache, L.N.; Suditu, S.; Ghețiu, I.; Pană, I.; Brănoiu, G.; Eparu, C. Using numerical reservoir simulation to assess CO_2 capture and underground storage, case study on a Romanian power plant and its surrounding hydrocarbon reservoirs. Processes 2023, 11(3), 805. https://doi.org/10.3390/pr11030805

[21] Holm, L.W. Carbon dioxide solvent flooding for increased oil recovery. Trans. AIME 1959, 216, 225–231. https://doi.org/10.2118/1250-G

[22] Fakher, S.; Imqam, A. Application of carbon dioxide injection in shale oil reservoirs for increasing oil recovery and carbon dioxide storage. Fuel 2020, 265, 116944. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116944

[23] Fazlali, A.; Nikookar, M.; Agha-Aminiha, A.; Mohammadi, A.H. Prediction of minimum miscibility pressure in oil reservoirs using a modified SAFT equation of state. Fuel 2013, 108, 675–681. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.12.091

[24] Jensen, F.; Michelsen, M.L. Calculation of first contact and multiple contact minimum miscibility pressures. In Situ 1990, 14(1).

[25] Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. 1972, 27, 1197–1203. https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4

[26] Lake, L.W. Enhanced Oil Recovery; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, USA, 1989.

[27] Ampomah, W.; Balch, R.S.; Cather, M.; et al. Co-optimization of CO_2-EOR and storage processes in mature oil reservoirs. Greenh. Gases Sci. Technol. 2017, 7(1), 128–142. https://doi.org/10.1002/ghg.1618

[28] Gaus, I. Role and impact of CO_2–rock interactions during CO_2 storage in sedimentary rocks. Int. J. Greenh. Gas Control 2010, 4(1), 73–89. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.09.015

[29] Sandu, T.; Helstern, M.; Bârsan, D.; Chis, T. Determination of the minimum miscibility pressure (M.M.P.) of some crude oils from Romania. 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, Romania, 7–9 September 2022.

[30] Deb, P.; Akter, F.; Imtiaz, S.; Hossain, M. Nonlinearity and solution techniques in reservoir simulation: a review. J. Nat. Gas Sci. Eng. 2017, 46. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.031

[31] Sandu, T.; Helstern, M.; Bârsan, D.; Chis, T. Use of artificial neural network to oil recovery by CO_2 injection. SICHEM 2022, Book of Abstracts, ISSN 2537-2254, 17–18 November 2022.

[32] Sandu, T.; Helstern, M.; Bârsan, D.; Chis, T. Numerical modeling of CO_2 adsorption in aqueous-alkanolamine solutions. EmergeMAT, 5th International Conference on Emerging Technologies in Materials Engineering, Bucharest, Romania, 27–28 October 2022, ISSN 2602-0424.

[33] Chis, T.V.; Tegledi, M.; Prodea, L.; Faladau, A.M.; Murat, S.; Mammadov, E.; Niculescu, A.; Popa, I.; Sandu, T. Machine Learning (ML) Modeling of CO_2 Liquid–Vapour Equilibrium (LVE) Absorption in Amine Aqueous Solutions. ChemEngineering 2026, 10(3), 35. https://doi.org/10.3390/chemengineering10030035

[34] Ishida, M.; Jin, H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. Energy 1994, 19(4), 415–422.

[35] Brandvoll, Ø.; Bolland, O. Inherent CO_2 capture using chemical looping combustion in a natural gas fired power cycle. ASME J. Eng. Gas Turbines Power 2004, 126, 316–321.

[36] Cuéllar-Franca, R.M.; Azapagic, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: a critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. J. CO_2 Util. 2015, 9, 82–102. https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.001