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

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND OPTIMIZAREA TRATĂRII GAZELOR NATURALE

Autor: Drd. ing. Al Jaseem Ameer
Conducător științific: Prof. univ. habil. dr. ing. Timur-Vasile Chiș

Ploiești, 2026

COMISIA DE DOCTORAT

Calitatea	Numele	Instituția
Președinte	Prof. univ. habil. dr. ing. Iuliana Veronica GHEȚIU	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof. univ. habil. dr. ing. Timur-Vasile CHIȘ	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. habil. dr. ing. Oana Roxana CHIVU	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA din București
Referent oficial	C.Ș. I dr. ing. Georgeta BUICĂ	INCDPM „Alexandru Darabont” București
Referent oficial	Conf. univ. dr. ing. Alina Petronela PRUNDUREL	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești

Teza de doctorat poate fi consultată la Biblioteca Universității Petrol-Gaze din Ploiești.

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

Numerotarea capitolelor, figurilor, tabelelor și a relațiilor din prezentul rezumat urmează numerotarea din teză; paginile indicate sunt cele ale tezei.

INTRODUCERE 6

Capitolul 1. Stadiul actual al cercetărilor privind optimizarea tratării gazelor naturale 11

1.1.–1.2. Necesitatea tratării gazelor; aspecte legislative privind livrarea gazelor tratate 11

1.3. Stadiul cercetărilor privind separarea gazelor naturale din țiței 16

1.4. Stadiul cercetărilor privind tratarea gazelor (absorbție chimică, separatoare supersonice, glicoli, site moleculare, membrane) 21

1.5. Concluzii 38

Capitolul 2. Optimizarea îndepărtării compușilor cu sulf și mercur din gazele naturale extrase în Abu Dhabi 39

2.1.–2.2. Compoziția gazelor extrase; modalități de eliminare a sulfului elementar 39

2.3. Analiza experimentală a solubilității sulfului (în H_2S, în CO_2, în gaz natural acid) 43

2.4.–2.5. Prezența sulfului în gazele naturale; unități de îndepărtare a gazelor acide (AGRU) 69

2.6.–2.7. Eliminarea mercurului; îndulcirea gazului 77

2.8.–2.10. Modelarea în CHEMCAD; analiza statistică a prelucrării gazelor acide; concluzii 90

Capitolul 3. Modelarea matematică a tratării gazelor naturale 101

3.1.–3.2. Date generale; gazele asociate cu țițeiul 101

3.3. Degazolinarea gazelor bogate (condensare, absorbție, adsorbție, reducerea temperaturii) 103

3.4. Modelarea numerică a adsorbției de gaze și condensat pe cărbune activ 121

Capitolul 4. Analiza erorilor umane ca scenarii de accidente în instalația de recuperare a fracției C3+ 134

4.1.–4.2. Criza umană în inginerie; analiza cantitativă a riscului 134

4.3. Analiza fuzzy privind eroarea umană în operarea instalațiilor de tratare 140

4.4. Concluzii 146

Capitolul 5. Analiza adsorbției de gaze bogate pe cărbuni activi 148

5.1.–5.2. Introducere; capacitatea de adsorbție a gazelor 148

5.3. Investigarea structurală prin difracția razelor X (XRD) 158

5.4. Analiza structurilor de cărbune prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) 162

5.5. Concluzii 171

CONCLUZII ȘI DIRECȚII DE CERCETARE 172

BIBLIOGRAFIE 178

CUVINTE CHEIE

tratarea gazelor naturale; gaze acide; solubilitatea sulfului elementar; mercur; absorbție cu amine (MEA, MDEA, piperazină); deshidratare cu glicoli; emisii BTEX; degazolinare; fracția C3+; adsorbție pe cărbune activ; biochar; analiza cantitativă a riscului; logică fuzzy; eroare umană; CHEMCAD; învățare automată.

INTRODUCERE

Extracția țițeiului și a gazelor naturale se confruntă, în ultima perioadă, cu probleme generate de exploatarea zăcămintelor depletate și, mai ales, a stratelor cu conținut mare de fracții C3+. Tehnicile folosite în trecut, cum ar fi filtrarea gazelor bogate prin straturi de cărbune activ, se dovedesc astăzi poluante și mari consumatoare de energie, iar noile condiții de calitate impun tehnologii noi de separare și tratare a acestor fluide bifazice.

Gazul extras din zăcăminte nu este aproape niciodată pur: el conține apă, compuși ai sulfului, dioxid de carbon, azot și hidrocarburi grele. Tratarea este, prin urmare, o etapă obligatorie pentru prevenirea coroziunii (H_2S și CO_2 formează acizi în prezența umidității), evitarea formării hidraților, conformarea cu standardele de calitate pentru transport și ardere și recuperarea produselor valoroase (condensat, GPL). Compoziția gazului brut variază mult în funcție de bazin: gazul din Bazinul Transilvaniei este aproape exclusiv metan (99,92%), în timp ce alte surse din România (Bazinul Caragele) conțin până la 10% hidrocarburi grele, iar zăcămintele din Orientul Mijlociu au frecvent conținuturi ridicate de componenți grei și de gaze acide.

În acest context, teza aduce în actualitate tehnicile de tratare a gazelor naturale în vederea eliminării sau reducerii compușilor acizi, a mercurului și a fracțiilor C3+, precum și optimizarea acestor procese prin modelare termodinamică, simulare de proces, analiză de risc și caracterizarea materialelor adsorbante.

Obiectivele tezei

1. Analiza critică a tehnologiilor actuale de separare primară, îndulcire, deshidratare și purificare a gazelor naturale și definirea unor indici de performanță pentru compararea lor.
2. Elaborarea unui model termodinamic îmbunătățit pentru solubilitatea sulfului elementar în gaze acide și validarea lui experimentală, cu aplicare la gazul extras în zona Abu Dhabi.
3. Modelarea și optimizarea unei instalații de îndepărtare a gazelor acide și a mercurului (AGRU) în CHEMCAD.
4. Modelarea matematică a proceselor de degazolinare și a adsorbției hidrocarburilor C3+ pe cărbune activ, cu aplicație la instalația de recuperare de la Midia (gaze din Marea Neagră).
5. Evaluarea riscului tehnologic și a erorii umane în instalațiile de recuperare a fracției C3+, prin analiză cantitativă a riscului și logică fuzzy.
6. Caracterizarea unui biochar obținut din coarde de viță-de-vie ca alternativă sustenabilă la cărbunii activi convenționali.

Structura tezei

Teza cuprinde cinci capitole, urmate de concluzii, direcții de cercetare și bibliografie (117 titluri). Capitolul 1 sintetizează stadiul actual al cercetărilor privind tratarea gazelor. Capitolul 2 analizează îndepărtarea compușilor cu sulf și a mercurului din gazele extrase în Abu Dhabi. Capitolul 3 tratează modelarea matematică a proceselor de degazolinare și a adsorbției pe cărbune activ. Capitolul 4 analizează erorile umane ca scenarii de accident în instalațiile de recuperare a fracției C3+. Capitolul 5 caracterizează comparativ un biochar sintetic și un cărbune de pământ impurificat, din punctul de vedere al adsorbției gazelor bogate.

CAPITOLUL 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND OPTIMIZAREA TRATĂRII GAZELOR NATURALE

1.1.–1.2. Necesitatea tratării și cadrul legislativ

Europa a devenit o economie dependentă în mod predominant de gazele naturale, cu importuri de peste 50% din necesar, iar la orizontul anului 2040 gazele naturale sunt singurul combustibil fosil a cărui pondere în mixul energetic global este estimată să crească (de la circa 22% la peste 26%). În România, calitatea gazelor livrate este reglementată prin SR EN ISO 13686 și prin condițiile tehnice de livrare (de exemplu, $CO_2 \leq 2{,}5\%$ vol. și $H_2S \leq 5$ mg/Nm³). Specificațiile uzuale pentru transportul prin conducte cer o concentrație de H_2S sub 4 ppm și un conținut de CO_2 de cel mult 2–3% molar.

1.3. Separarea gazelor din țiței

Reducerea bruscă a presiunii într-o singură treaptă duce la pierderea a 10–15% din fracțiile lichide valoroase, antrenate în faza gazoasă, și la emisii fugitive de metan. Modelul numeric de separare în trepte, bazat pe bilanțul de materiale pe componenți, ecuația Rachford-Rice și ecuația de stare Peng-Robinson, a arătat că **trei trepte de separare** reprezintă pragul de eficiență economică, la care costul energetic este compensat de valoarea lichidului stabilizat.

Tabelul 1.2. Eficiența unei instalații de tratare a amestecului gaze naturale–condensat

Treapta de separare	Presiune [bar]	Recuperare lichid cumulată
Separator I (înaltă presiune)	50	75%
Separator II (medie presiune)	15	88%
Separator III (joasă presiune)	2	96%

1.4. Tehnologii de tratare a gazelor

Absorbția chimică cu amine. MDEA este solventul preferat pentru H_2S datorită necesarului termic redus de regenerare și corozivității scăzute, iar activarea cu piperazină (PZ) accelerează absorbția CO_2. A fost definită o funcție de performanță globală (P_{global}), care ponderează eficiența de captare, consumul exergetic și selectivitatea, precum și un Indice de Eficiență Economică (IEE), care justifică formulările mai scumpe prin reducerea numărului de coloane necesare. Analiza de tip frontieră Pareto a arătat că amestecurile MDEA + PZ și MDEA + sulfolan oferă cea mai mare eficiență la un cost moderat; amestecul TEA + DIPA atinge cea mai mare rată de extracție (96%), dar se justifică numai pentru gaze cu conținut foarte mare de gaze acide sau pentru cerințe de puritate critice (GNL). Concluzia este că nu există un solvent universal, ci un solvent optim pentru fiecare compoziție a gazului de sondă.

Separarea solid-vapori și separatoarele supersonice. Simulările în CHEMCAD au arătat că un proces integrat solid-vapori (desublimarea CO_2) necesită cu până la **73% mai puțină energie** decât o unitate tradițională cu amine, deoarece energia nu mai este consumată pentru ruperea legăturilor solvent–acid, ci numai pentru lucrul mecanic de compresie și destindere; dispar,

totodată, problemele de spumare și degradare a solventului. Separatoarele supersonice (tehnologia Twister) exploatează destinderea izentropă în ajutaje Laval.

Deshidratarea cu glicoli și emisiile BTEX. Trietilenglicolul preia incidental 5–10% din benzen și până la 20–30% din xilenii din gaz, care se evacuează la coșul regeneratorului. Modelul emisiilor, bazat pe legea lui Raoult modificată, a arătat că eficiența uscării se aplatizează la rapoarte mari de circulație: **operarea peste un raport L/G de 35 este ineficientă energetic** și crește riscul emisiilor de BTEX fără a îmbunătăți calitatea gazului uscat. Pentru puncte de rouă foarte joase (GNL) se folosesc site moleculare cu regenerare termică (TSA), iar materialele avansate (MOF, membrane MXene) sunt promițătoare ca pre-filtre pentru unitățile cu amine.

CAPITOLUL 2. OPTIMIZAREA ÎNDEPĂRTĂRII COMPUȘILOR CU SULF ȘI MERCUR DIN GAZELE NATURALE EXTRASE ÎN ABU DHABI

2.1. Compoziția gazului analizat

Tabelul 2.1. Compoziția gazelor naturale extrase în zona Abu Dhabi

Componentă	Procent molar	Observații
Metan (CH_4)	87,9	Componentă principală
Etan (C_2H_6)	9,709	Hidrocarbură valoroasă
CO_2	1,911	Gaz acid major
H_2S	0,48	Gaz acid toxic
Mercur (Hg)	0,000193	Metal toxic

2.2.–2.3. Solubilitatea sulfului elementar

În zăcămintele cu parametri termobarici înalți, sulful elementar este dizolvat în masa gazului; modificările bruște de presiune și temperatură din timpul extracției și transportului îl fac să precipite, ceea ce produce obstrucții, coroziune accelerată și compromiterea integrității infrastructurii. Pentru a depăși dificultățile modelelor existente (calculul fugacității sulfului solid și definirea coeficienților de interacțiune binară), teza propune un **model termodinamic îmbunătățit**, valabil pentru amestecuri cu $H_2S \leq 20\%$ vol. și $CO_2 \leq 10\%$ vol., în care coeficienții de interacțiune binară k_{ij} depind de densitatea fluidului, iar interacțiunile sulfură–hidrocarbură sunt descrise prin ecuații cu trei parametri dependenți de temperatură.

Validarea s-a făcut pe un stand experimental cu celulă de echilibru izocoră de înaltă presiune, cu analiza fazelor prin cromatografie de gaze cu detector fotometric în flacără (FPD) și menținere izotermă 12 ore pentru saturarea fazei fluide. Pentru solubilitatea sulfului în H_2S, modelul propus a obținut $R^2 = 0{,}9985$ și AARD sub 1% la 316,25 K, respectiv $R^2 = 0{,}9962$ și AARD de 1,42% la 338,71 K, cu rezultate mai apropiate de experiment decât modelele Heidemann, Karan, Sun și Cézac, care subestimează solubilitatea la presiuni și temperaturi ridicate. Pentru solubilitatea în CO_2 au fost obținute ecuații de regresie cu $R^2 = 0{,}9987$ și 0,9979 (AARD 1,28%), iar modelul unificat în funcție de presiune și temperatură a avut $R^2 = 0{,}989$ și AARD = 1,65%.

Rezultatele arată că solubilitatea sulfului este un proces endoterm, iar sensibilitatea ei față de presiune este exponențial mai mare la temperaturi ridicate. Consecința practică este necesitatea controlului riguros al temperaturii în conducte, pentru a evita scăderile bruște care ar induce precipitarea masivă a sulfului. Pentru gazul acid de tip Abu Dhabi (90% CH_4, 5% H_2S, 5% CO_2), ecuațiile log-liniare unificate, valabile în intervalul 1,5–15 MPa, au avut R^2 peste 0,98 și AARD sub 2,5%.

Modele de învățare automată pentru predicția solubilității sulfului

Model	Algoritm	R^2	Observații
Random Forest	Ansamblu de arbori (bagging)	0,9945	A confirmat ponderea dominantă a temperaturii
Rețea neuronală	MLP	0,9910	Aproximator universal
Gradient Boosting	XGBoost (boosting secvențial)	0,9998	AARD < 0,5%; propus pentru mentenanță predictivă

2.4.–2.7. Unități de îndepărtare a gazelor acide și a mercurului

Pentru unitatea AGRU, modelul propriu cuplează echilibrul lichid–vapori, transferul de masă cu reacție chimică în regim dinamic, ecuația Peng-Robinson pentru faza gazoasă și modelul NRTL/Electrolyte-NRTL pentru soluția de amină. Mercurul, prezent în urme, este toxic (valoare limită de 0,025 mg/m³), are o presiune de vapori relativ ridicată (0,26 Pa la 20 °C) și produce fragilizarea prin metal lichid (LME) a schimbătoarelor de căldură criogenice din aluminiu. Analiza arată că **locația optimă a unității de îndepărtare a mercurului (MRU) este pe fluxul de gaz brut, imediat după separarea fazelor**, iar sorbenții neregenerabili (sulfură metalică pe alumină) sunt preferabili celor regenerabili în condiții de umiditate.

2.8.–2.9. Modelarea în CHEMCAD a instalației de tratare cu MEA

A fost simulată o instalație de îndulcire cu monoetanolamină (MEA) care primește gaz acru la 63–70 bar. Instalația reduce conținutul de H_2S și de CO_2 la valori apropiate de zero: din 12,624 kmol/h H_2S și 50,48 kmol/h CO_2 la intrare, în gazul dulce rămân 0,008 kmol/h H_2S și 0,0007 kmol/h CO_2, cu pierderi de metan în gazul acid de numai circa 0,16% (3,6–3,7 kmol/h din 2274,5 kmol/h). Debitul de mercur scade de la 0,0049 kmol/h la $1{,}95 \cdot 10^{-5}$ kmol/h în gazul dulce, MEA acționând ca un spălător secundar. Pe baza rulărilor au fost extrase ecuații de regresie pentru toți componenții și a fost formulată o funcție obiectiv care minimizează consumul energetic (sarcina refierbătorului) cu respectarea limitelor de puritate a gazului dulce.

CAPITOLUL 3. MODELAREA MATEMATICĂ A TRATĂRII GAZELOR NATURALE

3.1.–3.2. Gazele asociate cu țițeiul

Capitolul tratează tehnologiile de degazolinare (recuperarea fracțiilor C3+ și C2+) cu aplicație directă la gazele de sondă din Marea Neagră, prelucrate în instalația de recuperare a fracției C3+ de la Midia. Compoziția gazelor asociate diferă net în funcție de presiunea de separare (32 bar față de 1,5 bar), ceea ce influențează direct alegerea procedeului.

3.3. Procedee de degazolinare

Condensarea la temperaturi scăzute. Debitul de lichid obținut prin condensarea gazului la 30 bar și −25 °C a fost calculat prin rezolvarea ecuațiilor de echilibru lichid–vapori cu metoda Newton-Raphson. Fracția de vapori rezultă 0,9081, iar recuperarea propanului este de numai 42,56% (față de 85–95% la alte procedee), cu un conținut de metan în gazolină foarte mare (21,68% molar). Rezultatul cuantifică limitele răcirii simple și justifică integrarea cu unități de fracționare.

Tabelul 3.2. Recuperarea componenților prin condensare la 30 bar și −25 °C

Component	C1	C2	C3	iC4	nC4	C5+
Fracție molară în alimentare	0,795	0,112	0,058	0,010	0,013	0,012
Recuperare în lichid [%]	2,51	17,61	42,56	70,03	72,88	92,36

Absorbția în fracțiuni petroliere. Au fost analizate coloanele cu funcționalitate dublă (absorbție/stripare, CAS), la care un refierbător la baza coloanei de absorbție degazează controlat metanul și îmbunătățește puritatea gazolinei (conținut de metan sub circa 1%), precum și procesul Mehra, care atinge recuperări de circa 95% pentru propan și 80% pentru etan. A fost propusă o metodologie de optimizare a raportului de circulație a solventului în schemele „absorbție–refierbere–fracționare–recirculare”, care identifică punctele de operare cu consum minim al pompelor și refierbătoarelor.

Adsorbția pe cărbune activ. Capacitatea de reținere crește cu masa molară a hidrocarburii (la 400 mbar presiune parțială, circa 20 kg n-butan/100 kg cărbune față de 5,5 kg etan/100 kg cărbune) și scade cu temperatura. Au fost comparate procedeul clasic în patru timpi (adsorbție, desorbție cu abur, uscare, răcire) și procedeul de termoadsorbție în doi timpi al inginerului român N. Petcu (operare la 80–90 °C, cu eliminarea etapelor de uscare și răcire). Recuperarea prin turbodestindere (criogenie) permite recuperarea a circa 80% din etan și practic 100% din componenții mai grei.

3.4. Modelarea numerică a adsorbției de gaze și condensat pe cărbune activ

Pe baza cromatogramelor de gaze furnizate de beneficiar, au fost determinate cantitățile de hidrocarburi reținute (kg/100 kg cărbune) și au fost stabilite, prin metoda celor mai mici pătrate, ecuații liniare ale capacității de reținere în funcție de presiunea parțială la circa 30 °C, validate prin

testele Fisher și Student. Ecuațiile au fost extinse la modele de regresie multivariată în funcție de presiune, temperatură și diametrul particulelor, cu un termen mixt P/T care surprinde faptul că influența presiunii asupra adsorbției este mai pronunțată la temperaturi scăzute; aceste modele ating $R^2 > 0,98$. Microscopia electronică a evidențiat modificări structurale ale cărbunelui după contactul cu gazele bogate.

CAPITOLUL 4. ANALIZA ERORILOR UMANE CA SCENARII DE ACCIDENTE ÎN INSTALAȚIA DE RECUPERARE A FRACȚIEI C3+

4.1.–4.2. Analiza cantitativă a riscului

În cazul accidentelor majore, deciziile se iau sub presiunea timpului, cu anxietate ridicată și într-o evoluție dinamică a factorilor, ceea ce poate produce schimbări neașteptate de comportament. Modelul propus armonizează metodele deterministe cu cele probabilistice: o funcție obiectiv de minimizare a riscului total echilibrează costul măsurilor de prevenție cu impactul unui accident, iar arborii de evenimente construiți pentru scurgerile masive de GPL cuantifică probabilitățile fenomenelor BLEVE, VCE (explozia norului de vapori) și flash fire. Aria de risc este ajustată automat în funcție de clasa de stabilitate atmosferică Pasquill (A–G), iar vulnerabilitatea personalului este calculată cu ecuații Probit.

Expunerea personalului la radiația termică a unei scurgeri de GPL (t = 30 s)

Scenariu	Intensitate [kW/m²]	Valoare Probit Y	Interpretare
1	15	0,18	Radiație suportabilă pe termen scurt; probabilitate de deces neglijabilă
2	30	1,89	Creștere disproporționată a lui Y; probabilitate sub 1%, dar cu tendință rapidă de creștere

4.3. Analiza fuzzy a erorii umane

Pornind de la structurarea „ignoranței” propusă de Ayyub (eroare, distorsiune, ambiguitate, nesiguranță), a fost construită o corespondență între ierarhia ignoranței și riscurile operaționale specifice instalației de recuperare a fracției C3+ (de exemplu, incapacitatea operatorului de a distinge oscilațiile normale de presiune de o scurgere masivă sau lipsa datelor statistice privind defectarea etanșărilor la flanșe). Un sistem de inferență fuzzy de tip Mamdani transformă variabilele subiective (anxietate, presiunea timpului, complexitatea situației) în Probabilitatea de Eroare Umană (PEU), obținută prin defuzzificare cu metoda centroidului. Pentru setul de intrare (0,8; 0,7; 0,5), PEU rezultă circa 0,68, valoare care impune intervenția automată a sistemelor instrumentate de siguranță (SIS). Suprafața de răspuns fuzzy arată că, la anxietate și presiune a timpului ridicate, performanța operatorului se degradează neliniar, nu instantaneu.

Rezultatele simulărilor computaționale din capitolul 3 au fost confirmate prin date experimentale, cu erori sub 5%. A fost propus un protocol de monitorizare a riscului în instalațiile de degazolinare, care combină senzorii de detecție cu modelele de dispersie a gazelor, adaptat infrastructurilor din România (SR EN 14161).

CAPITOLUL 5. ANALIZA ADSORBȚIEI DE GAZE BOGATE PE CĂRBUNI ACTIVI

5.1.–5.2. Materialele studiate și capacitatea de adsorbție

Capitolul investighează biocharul obținut din deșeuri agricole ca alternativă sustenabilă la cărbunii activi convenționali. Proba C1 (biochar sintetic) a fost obținută prin piroliza controlată a ramurilor de viță-de-vie la 900 °C, în curent de azot; proba C2 este un cărbune de pământ obținut din lignină la 500 °C, impurificat cu calcit ($CaCO_3$). Izotermele de adsorbție a azotului arată că biocharul sintetic are o capacitate de adsorbție mult mai mare pe tot intervalul de presiune relativă și o structură predominant mezoporoasă, cu distribuția porilor centrată în jurul valorii de 2,5 nm (2–5 nm).

5.3. Investigarea structurală prin XRD

Spectrele XRD indică o structură predominant amorfă pentru ambele probe (benzi largi la $2\theta \approx 23°$ și 43°). Analiza cantitativă Rietveld arată că, deși biocharul C1 are o cristalinitate globală mai mică (6,17%), capacitatea sa de adsorbție este superioară (0,418 g/2 h), susținută de structura mezoporoasă extinsă. Cărbunele C2 are o cristalinitate mai mare (7,37%) din cauza calcitului (vârf intens la $2\theta = 29{,}43°$), care blochează situsurile active, iar capacitatea lui de adsorbție este limitată la 0,400 g/2 h. Analiza FTIR a evidențiat implicarea grupărilor hidroxil și carbonil în legarea selectivă a hidrocarburilor grele pe suprafața biocharului.

5.4. Microscopie SEM, izoterme și cinetică

Comportamentul probei C1 urmează modelele Langmuir/Temkin (adsorbție pe situsuri energetic omogene), în timp ce eterogenitatea suprafeței probei C2 este descrisă mai fidel de izoterma Freundlich. Cinetica adsorbției a fost modelată printr-o regresie neliniară de tip „asymptotic growth", care permite predicția timpului de saturație al patului de cărbune.

Parametrii cinetici și performanța modelelor pentru cele două materiale

Proba	Model cinetic q(t)	q măsurat [g/2 h]	q model	Eroare	Model de izotermă
C1 – biochar	0,425·(1 − e^(−1,85t))	0,418	0,422	~0,9%	Langmuir / Temkin
C2 – cărbune + calcit	0,405·(1 − e^(−1,25t))	0,400	0,395	~1,2%	Freundlich

Constanta cinetică mai mare a biocharului (1,85 față de 1,25) confirmă accesul rapid al moleculelor în structura mezoporoasă deschisă, în timp ce impuritățile de calcit întârzie accesul la situsurile de adsorbție. Concluzia practică este că, la dimensionarea coloanelor de degazolinare, alegerea modelului matematic trebuie să țină seama de puritatea mineralogică a adsorbantului: modelul Langmuir/Temkin pentru biochar sintetic și modelul Freundlich pentru cărbunii naturali impurificați.

CONCLUZII GENERALE

1. Tratarea gazelor naturale evoluează de la echipamente izolate, bazate pe reacții chimice simple, către sisteme integrate, dependente de modelare avansată, materiale nanoporoase și responsabilitate ecologică. Nu există un solvent universal: MDEA este prioritară pentru gazele bogate în H_2S, iar activatorii (PZ, MEA) devin obligatorii pentru gazele bogate în CO_2.
2. Separarea în trei trepte reprezintă optimul economic al separării gaz–țiței–condensat, iar tehnologiile solid-vapori și supersonice pot reduce consumul energetic cu până la 73% față de absorbția cu amine.
3. În deshidratarea cu TEG, operarea peste un raport L/G de 35 nu mai îmbunătățește calitatea gazului uscat, dar crește consumul energetic și emisiile de BTEX.
4. Modelele termodinamice clasice (Heidemann, Karan) subestimează solubilitatea sulfului elementar la presiuni și temperaturi ridicate; modelul propus, cu coeficienți de interacțiune binară dependenți de densitate, are erori AARD între sub 1% și 1,65%, iar modelul Gradient Boosting reduce eroarea de predicție sub 0,5%.
5. Solubilitatea sulfului este un proces endoterm, cu sensibilitate față de presiune mult mai mare la temperaturi ridicate, ceea ce impune controlul temperaturii în conducte pentru evitarea precipitării sulfului.
6. Unitatea de îndepărtare a mercurului trebuie amplasată pe fluxul de gaz brut, imediat după separarea fazelor, cu sorbenți neregenerabili în condiții de umiditate; instalația simulată cu MEA aduce H_2S și CO_2 la valori apropiate de zero, cu pierderi de metan de circa 0,16%.
7. Condensarea simplă la −25 °C recuperează numai 42,56% din propan, ceea ce arată că viitorul recuperării fracțiilor C3+ aparține sistemelor integrate de tip absorbție–refierbere–fracționare–recirculare.
8. Probabilitatea de eroare umană nu este un parametru static, ci o funcție neliniară de starea psihologică și de constrângerile operaționale; modelul fuzzy oferă o bază matematică pentru automatizarea sistemelor de siguranță.
9. Biocharul din coarde de viță-de-vie (piroliză la 900 °C) are o capacitate de adsorbție și o cinetică superioare cărbunelui de pământ impurificat cu calcit și reprezintă o alternativă sustenabilă pentru tratarea gazelor bogate.

CONTRIBUȚII PROPRII

1. **Modelul numeric de separare în trepte** a fluidului de sondă (Rachford-Rice, Peng-Robinson), care stabilește pragul de eficiență economică la trei trepte și arată reducerea emisiilor fugitive de metan.
2. **Indicii de performanță proprii:** funcția de performanță globală P_{global} pentru evaluarea solvenților și Indicele de Eficiență Economică (IEE); analiza comparativă de tip frontieră Pareto a tehnologiilor de tratare.

3. **Optimizarea raportului de circulație L/G** în deshidratarea cu glicoli, în vederea limitării emisiilor de BTEX.
4. **Modelul termodinamic îmbunătățit al solubilității sulfului elementar**, cu ecuații cu trei parametri dependenți de temperatură și coeficienți de interacțiune binară dependenți de densitate, validat pe un stand experimental cu celulă de echilibru izocoră.
5. **Ecuațiile de regresie unificate** (în funcție de P și T) pentru solubilitatea sulfului în H_2S, CO_2 și gaz acid ($R^2 > 0,98$) și **modelele de învățare automată** (Random Forest, MLP, Gradient Boosting) pentru mentenanță predictivă.
6. **Modelul și simularea în CHEMCAD a unității de îndepărtare a gazelor acide și a mercurului**, cu funcție obiectiv de minimizare a consumului energetic și stabilirea amplasării optime a unității MRU.
7. **Modelarea proceselor de degazolinare** (condensare cu metoda Newton-Raphson, coloane CAS, optimizarea circulației solventului) și **modelele multivariate ale adsorbției pe cărbune activ** ($R^2 > 0,98$).
8. **Modelul integrat de analiză a riscului** (arbori de evenimente pentru GPL, ecuații Probit, clase de stabilitate Pasquill) și **sistemul de inferență fuzzy pentru eroarea umană**, bazat pe modelul Ayyub.
9. **Protocolul de obținere a biocharului** din coarde de viță-de-vie și caracterizarea lui comparativă (XRD-Rietveld, SEM, FTIR, izoterme Langmuir/Temkin/Freundlich, cinetică de tip asymptotic growth).

DIRECȚII DE CERCETARE VIITOARE

- Dezvoltarea unui „geamăn digital” (Digital Twin) pentru instalațiile de degazolinare, care să integreze datele de operare în timp real cu modelele termodinamice dezvoltate.
- Adaptarea unităților de tratare a gazelor ca noduri de captare și stocare a CO_2 (CCS), cu solvenți de generație nouă, cu consum redus de energie la regenerare.
- Modificarea chimică a suprafeței biocharului (activare cu potasă, dopare cu oxizi metalici) pentru creșterea selectivității față de compușii cu sulf și hidrocarburile grele.
- Evaluarea tehnico-economică a alimentării pompelor și compresoarelor din stațiile de tratare cu energie din parcuri fotovoltaice, pentru un ciclu de producție „Green Gas”.

DISEMINAREA REZULTATELOR

[1] Al Jaseem A., Bârsan D., *Natural Gas Degasolination Processes*, EDUDOC 2025 Symposion „Artificial intelligence research – The new paradigm in mines, oil and gas”, Editura Universității Petrol-Gaze din Ploiești, 2025, ISBN 978-973-719-925-6, p. 50.

[2] Al Jaseem A., Bârsan D., *Natural Gas Degasolination Security Processes*, EDUDOC 2025 Symposion, Editura Universității Petrol-Gaze din Ploiești, 2025, ISBN 978-973-719-925-6, p. 51.

[3] Iancu D., Al Jaseem A.M., Chiș T., *Odorization of natural gas – A case study*, CHIMIA 2024, Constanța, 30 mai – 1 iunie 2024, Ovidius University Press, ISSN 2360-3941, p. 100.

[4] Iancu D., Al Jaseem A.M., Chiș T., *Corrosion in Romanian oil platforms – A case study*, CHIMIA 2024, Constanța, Ovidius University Press, ISSN 2360-3941, p. 99.

[5] Al Jaseem A., Gașpar R., Damascan A., *The current state of research on the optimization of natural gas distribution*, 75 Years of Energy and Performance in Education and Research, Ploiești, 9.11.2023, Editura Universității Petrol-Gaze din Ploiești, ISBN 978-973-719-887-7.

[6] Al Jaseem A.M., Gașpar M.R., Chiș T., *Risk factors and main accident scenarios in the C3+ fraction recovery plant from well gases*, ICPAR 2025, Konya, Turcia, 13–14 iunie 2025, All Sciences Academy, ISBN 978-625-5900-60-9.

[7] Gașpar M.R., Al Jaseem A.M., Chiș T., *Numerical modeling of the transport of hydrogen-methane gas mixture through pipelines*, ICPAR 2025, Konya, Turcia, ISBN 978-625-5900-60-9.

[8] Al Jaseem A.M., Gașpar R., Chiș T., Țegledi M., *Risk assessment of contaminating liquefied petroleum gas leaks*, 5th International Conference on Scientific and Innovative Studies, Konya, 15–16 iulie 2025, All Sciences Academy, ISBN 978-625-5900-81-4, pp. 315–323.

[9] Dzaiy S., Ameer Maki A.J., Bârsan D., Chiș T., *A skin effect in horizontal wells*, 4th International Scientific Research Congress, Istanbul, 21–22 iunie 2025, ISBN 978-625-95570-8-3, pp. 151–158.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

[1] Li Y., Russell R., A Rapid and Robust Method To Replace Rachford-Rice in Flash Calculations, *SPE Reservoir Simulation Symposium*, 2007, SPE-106080-MS.

[2] Heidemann R.A., Phoenix A.V., Karan K., Behie L.A., A chemical equilibrium equation of state model for elemental sulfur and sulfur-containing fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2160–2167.

[3] Sun C.Y., Chen G.J., Experimental and modeling studies on sulfur solubility in sour gas, *Fluid Phase Equilib.* 214 (2003) 187–195.

[4] Karan K., Heidemann R.A., Behie L.A., Sulfur solubility in sour gas: predictions with an equation of state model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1679–1684.

[5] Hajivand P., Vaziri A., Optimization of Demulsifier Formulation for Separation of Water from Crude Oil Emulsions, *Braz. J. Chem. Eng.* 32(1) (2015) 107–118.

[6] Baker R., Future Directions of Membrane Gas Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1393–1411.

[7] Turnock P.H., Kadlec R.H., Separation of Nitrogen and Methane via Periodic Adsorption, *AIChE J.* 17(2) (1971) 335–340.

[8] Mehra Y.R., *The Mehra Process NGL Recovery and Nitrogen Rejection Units*, Advanced Extraction Technologies, Houston, 1998.

[9] Chiș T., *Transportul produselor petroliere*, Editura PIM, Iași, 2012.

[10] Brebeanu Gh., *Fizico-chimia substanțelor naturale*, Editura Universității din Ploiești, 2008.

[11] ACGIH, *TLVs and BEIs – Guide to Occupational Exposure Values*, ediția 2019.

[12] SR EN ISO 13686, *Gaz natural. Definirea calității*.