



**MINISTERUL EDUCAȚIEI**  
**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**  
***CONTRIBUȚII PRIVIND***  
***ÎMBUNĂȚIREA PROCESELOR DE***  
***COMPRIMARE ȘI INMAGAZINARE***  
***SUBTERANĂ A GAZELOR NATURALE***

**-REZUMAT-**

**Autor: Drd.Ing. Oprea George Iulian**

**Conducător științific: Prof. Habil. Dr.Ing. Chiș Timur-Vasile**

**Ploiești 2023**

Înmagazinarea gazelor naturale în depozite subterane a luat un avânt deosebit de mare după izbucnirea conflictului armat dintre Rusia și Ucraina, când toate țările din Europa au căutat zone de stocare a acestora în vederea utilizării pe perioada iernii.

Rolul acestei stocări consta în asigurarea siguranței în aprovizionarea cu gaze naturale, facilitând astfel echilibrarea balanței consum-producție internă-export-import.

Totodată are și rolul de a asigura funcționarea în condiții de siguranță a sistemului național de transport și distribuție a acestei resurse energetice.

România are o capacitate de depozitare de circa 2.770 milioane mc sau 29,639 TWh în 5 depozite, asigurând astfel stocarea gazelor naturale extrase din zăcămintele interne sau importate.

Aceste depozite sunt operate de către DEPOGAZ S.A (Bălăceanca cu o capacitate de 50 mil. st. m<sup>3</sup>, Bilciulesti cu o capacitate de 1310 mil. st. m<sup>3</sup>, Ghercești cu o capacitate de 150 mil. st. m<sup>3</sup>, Sărmășel cu o capacitate de 900 mil. st. m<sup>3</sup> și Urziceni cu capacitate de 360 mil. st. m<sup>3</sup>.

După izbucnirea războiului din Ucraina și deci reducerea exportului de gaze naturale din Rusia, țările, membre ale Uniunii Europene, au început să conlucreze pentru asigurarea unei legislații comune privind achiziționarea comună de gaze naturale, precum și asigurarea unui flux continuu de gaze către consumatori.

De asemeni în anul 2017 s-a introdus o directivă europeană, care să reglementeze cooperarea statelor membre la evaluarea riscurilor comune, care pot apare în aprovizionarea cu gaze naturale și simularea permanentă a posibilelor situații de întrerupere cu gaze naturale a alimentării clienților (mai ales cei vulnerabili) și reasigurarea siguranței energetice a acestora.

În acest context cunoașterea fenomenelor ce pot apare la stocarea gazelor naturale în rezervoare subterane (formarea de criohidrați, pierderi de presiune, asigurarea siguranței în exploatare), este absolut necesară, în contextul asigurării unui debit de injecție și extracție separat și mai ales multi-variabil (poate apărea perioade de timp când activitatea de injecție poate să fie simultan funcțională cu cea de extracție sau să alterneze, funcție de cerere și ofertă).

Lucrarea de față aduce un plus de cunoaștere a fenomenelor ce apar la comprimarea gazelor în vederea înmagazinării, accentul fiind pus pe următoarele direcții de cercetare:

- a. Comportarea sistemului gaz metan-apă în zona de contact,
- b. Analiza procesului de comprimare a gazelor naturale,
- c. Simularea activităților de comprimare-extracție a gazelor naturale în Depozitul Urziceni.

În primul capitol am analizat cinetica și termodinamica formării criohidraților, accentul fiind pus pe simularea computațională a fenomenelor ce apar în timpul injecției de gaze.

Astfel am discutat despre formarea hidraților și mai ales istoricul descoperii acestora.

Am identificat cea mai bună descriere a acestora, hidrații (clatrații) fiind compuși nestoichiometrici, formați din amestecuri de molecule de apă (sau alt lichid care poate să se transforme în solid la o anumită temperatură și presiune de stocare) și amestecuri de gaze (sau gaze pure).

O altă definiție a criohidraților consideră că aceștia sunt structuri chimice de tipul clatrați, în care moleculele de apă (cristalele de apă) formează, la temperaturi mai mari decât punctul de îngheț a acesteia, rețele de tip gazdă și care includ în structură (ca oaspete), molecule de gaz.

Conform celor mai sus menționate, hidrații de gaz (clatrați, criohidrați) sunt solide cristaline, formate pe bază de apă (gheață) și care conțin, incluse în structură, molecule de gaz, de dimensiuni mici (nepolare) sau molecule polare de gaz cu fragmente hidrofobe mari.

Criohidrații nu sunt compuși chimici, deoarece moleculele care formează clatrați nu sunt legate în rețea, iar formarea acestora poate avea loc în fază de vapori sau în fază lichidă, miscibilă sau ne-miscibilă cu apa.

Un subcapitol a analizat termodinamica formării criohidraților, proces absolut necesar în proiectarea instalațiilor de extracție, transport și depozitare a gazelor naturale.

În acest moment al cercetărilor științifice se acceptă unanim că formarea criohidraților este de natură fizică, moleculele de hidrocarburi rotindu-se liber în spațiile cristaline ale hidraților (structură diferită de structura cristalină a gheții)

Deoarece se poate spune că formarea criohidraților este condiționată de existența unei umidități a gazelor naturale, am trecut în revistă și această proprietate a gazelor, discutând parametrii care influențează conținutul de apă dintr-un gaz.

Un alt subcapitol a analizat structurile criohidraților, identificând în literatura de specialitate trei structuri posibile ale hidraților.

Acestea depind de mărimea moleculei-oaspete și sunt de tipul:

a) Structură tip I:  $8X \cdot 46H_2O$

- este proprie hidraților compușilor cu molecule mici:  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $H_2S$  și  $CO_2$ ;
- conține 46 de molecule de apă și 8 de gaz;
- are o structură geometrică de tipul 8 incinte lipite, dodecaedrice cu fețe pentagonale.

b) Structură tip II:  $24X \cdot 136H_2O$

- este proprie hidraților cu molecule mai mari: propan, i-butan dar și azot ( $N_2$ );
- conține 24 de molecule de gaz și 136 de molecule de apă;
- are o structură asimetrică care constă în 24 de incinte lipite, cu câte 16 fețe, unele pentagonale, altele hexagonale. Dintre acestea, 8 incinte sunt mai mari, iar 16 sunt mai mici.

c) Structura H:  $X \cdot 5Y \cdot 34H_2O$

- este proprie moleculelor mai mari de hidrocarburi: izopentan, metil-ciclopentan, metil-ciclohexan, ciclooctan;
- moleculele mai mari (X) nu pot forma hidrați decât prin asociere cu molecule mai mici (Y), de obicei de metan;
- structura conține 34 de molecule de apă, una de hidrocarbură cu moleculă mare și 5 de metan;
- este alcătuit din 6 incinte asimetrice, lipite, una mare icosaedrică (cu 16 fețe pentagonale), 3 medii și 2 mici (dodecaedrice, cu unele fețe hexagonale, altele pentagonale);
- în incinta mare este prinsă molecula mare, în celelalte, moleculele mici.

Hidrații nu sunt structuri stoichiometrice, acest fapt ducând la formarea hidraților stabili, fără ca toate incintele să fie ocupate cu molecule-oaspete.

De exemplu,  $H_2S$ , formează hidrat la  $10^\circ C$  și 2,9 bar, gradul de ocupare a structurii gazdă fiind de maximum de 97%.

În finalul capitolului I am analizat programele de simulare privind formarea gaz hidraților, acestea asigurând:

- a. predicția presiunii și temperaturii la care începe formarea hidraților,
- b. predicția cantităților de criohidrat care se formează în funcție de presiunea și temperatura de lucru.

Deși criohidrații gazelor au fost descoperiți în urmă cu 200 de ani, proprietățile lor au fost prea puțin studiate, deoarece cercetarea în acest domeniu a fost foarte laborioasă. Putem afirma că proprietățile criohidraților sunt date de compoziția gazelor de formare și de structura cristalină a bazei de adopție.

Până în prezent se cunosc aproape 100 de tipuri de molecule de diferite structuri, care formează criohidrați.

Toate moleculele acestor gaze, precum și unele molecule mai mari, ale căror dimensiuni nu permit să formeze criohidrați stabili, de sine stătători, pot forma criohidrați multicomponenți.

Capitolul al II-lea analizează structura gazeiferă de depozitare Urziceni și metodele de combatere a hidraților.

Ca metode utilizate pentru reducerea posibilităților de formare a hidraților și discutate în această lucrare sunt următoarele:

**a) Deplasarea echilibrului de faze**

Acest lucru se realizează fie prin modificarea parametrilor de lucru presiune-temperatură, fie, cel mai adesea, prin uscarea gazelor sau utilizarea separatoarelor supersonice – twisterelor .

Deshidratarea se realizează prin absorbția apei în absorbanți lichizi de exemplu alcoolii (cei mai utilizați fiind monoetilenglicolul MEG și dietilenglicolul DEG) sau prin adsorbția pe desicanți solizi (silicagel, site moleculare, tufuri vulcanice).

**b) Inhibiția termodinamică**

Se realizează prin injecția de substanțe chimice care împiedică formarea structurii cristaline.

Această metodă constă în injecția în conducte a substanțelor de tipul alcoolilor (metanol, etanol, MEG) sau a soluțiilor de săruri ( $\text{NaCl}_{\text{aq}}$ ,  $\text{CaCl}_{2\text{aq}}$ ).

**c) Inhibiția cinetică**

Constă în întârzierea nucleației și împiedicarea creșterii cristalelor.

Acest lucru se realizează prin tratarea gazelor cu substanțe de genul *poli N-vinilpirolidonă*, (polimeri și/sau surfactanți).

Această metodă, însă, nu a dat rezultate satisfăcătoare.

La noi în țară se folosesc doar primele două metode.

Partea a II-a a lucrării descrie contribuțiile proprii ale autorului tezei în ceea ce privește cercetarea formării hidraților și a determinării parametrilor de funcționare a compresoarelor cu piston.

În laboratorul UPG Ploiești am creat posibilitatea de a efectua experimente de nucleație a criohidraților utilizând probe de gaze naturale recoltate din depozitul Urziceni.

Acestea probe recoltate au fost supuse proceselor de modificare a presiunii și temperaturii, determinând temperatura de formare a criohidraților, la diverse densități ale amestecurilor de gaze.

Instalația experimentală a fost cuplată la un gaz-cromatograf și de asemeni s-a construit și o cuvă care să ofere cercetătorului momentele formării criohidraților.

Asigurarea presiunii și temperaturii s-a realizat cu un compresor și pe toată perioada de timp a experimentului s-a putut detecta și înregistra presiunea și temperatura incintei, observându-se formarea criohidraților.

Experimentul a constatat în determinarea temperaturii de formare a criohidraților, funcție de presiunea sistemului, pentru gaze naturale cu densitatea relativă de 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 și metan pur.

Urmare a analizei datelor obținute, am reușit să determin ecuațiile de predicție a formării hidraților de gaze, funcție de temperatura și presiunea de lucru a amestecului gaze naturale.

Acuratețea relațiilor de calcul, față de datele determinate, au fost investigate prin utilizarea următoarelor criterii statistice comune și anume coeficientul ( $R^2$ ), abaterea rădăcină pătratică medie (RMSD) și abaterea relativă medie absolută procentuală (AARD%).

De asemenea am efectuat și o analiză a datelor experimentale obținute, față de relațiile de calcul existente în literatura de specialitate internațională.

În activitatea de șantier, predicția formării criohidraților se poate realiza și cu ajutorul simulatoarelor de proces de tipul Hysis și Chemcad, un subcapitol analizând acest tip de simulare.

O analiză critică a comportamentului gazelor naturale în timpul depozitării acestora este importantă pentru studiul rezervoarelor de înmagazinare și mai ales pentru calcule de inginerie chimică care tratează gazul ca fiind una dintre fazele principale ale proceselor de extracție, transport, depozitare, prelucrare.

Printre parametrii de evaluare a performanței gazelor naturale, compresibilitatea acestora este de cea mai mare importanță în determinarea comportamentului fazei gazelor naturale.

Pentru analiza acestor performanțe s-a definit un factor de compresibilitate ( $Z$ ), care să corecteze comportarea gazelor naturale de la legea gazelor perfecte.

Factorul de compresibilitate  $Z$  este o funcție de presiunea gazului, de temperatura acestuia și mai ales de compoziția molară.

Tocmai de aceea am determinat cea mai bună relație de calcul a factorului de neidealitate  $Z$ .

În literatura de specialitate și în calculele de proiectare se utilizează o serie de corelații stabilite între parametri fizico-chimici ai gazelor care caracterizează acest proces și necesarul de putere de comprimare a acestora.

Cu cât determinarea acestor parametri este mai corectă și exactă, cu atât mai mult valorile calculate ale puterii de comprimare se apropie de valorile reale.

Ultimul capitol prezintă relațiile de calcul ale puterii compresoarelor, selectate pentru un model informatic, și cele mai performante corelații care descriu variația parametrilor fizico-chimici ai gazelor.

De asemenea este prezentat și un soft creat în cadrul studiilor doctorale.