

**Bebe Adrian OLEI**  
**Gabriel Constantin BENGA**  
**Ionel Dănuț SAVU**  
**Sorin Vasile SAVU**



**Bebe Adrian OLEI**  
**Gabriel Constantin BENGA**  
**Ionel Dănuț SAVU**  
**Sorin Vasile SAVU**

# Potențialul gazului natural lichefiat în transportul naval



**Editura UNIVERSITARIA**  
**Craiova, 2023**

Referenți științifici:

Prof. univ. dr. ing. habil. Ilie DUMITRU

Conf.univ.dr. Nicolae CRĂCIUNOIU

Copyright © 2023 Editura Universitaria

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

---

## **Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României**

**Potențialul gazului natural lichefiat în transportul naval** / Bebe Adrian

Olei, Gabriel Constantin Benga, Ionel Dănuț Savu, Sorin Vasile Savu. –  
Craiova : Universitaria, 2023

Conține bibliografie

ISBN 978-606-14-1933-3

I. Olei, Bebe-Adrian

II. Benga, Gabriel Constantin

III. Savu, Ionel Dănuț

IV. Savu, Sorin Vasile

622.324

Imagine copertă: Bebe Adrian OLEI

© 2023 by Editura Universitaria

Această carte este protejată prin copyright. Reproducerea integrală sau parțială, multiplicarea prin orice mijloace și sub orice formă, cum ar fi xeroxarea, scanarea, transpunerea în format electronic sau audio, punerea la dispoziția publică, inclusiv prin internet sau prin rețelele de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme cu posibilitatea recuperării informațiilor, cu scop comercial sau gratuit, precum și alte fapte similare săvârșite fără permisiunea scrisă a deținătorului copyrightului reprezintă o încălcare a legislației cu privire la protecția proprietății intelectuale și se pedepsesc penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

## Cuvânt înainte

Prezentul manual reprezintă unul dintre rezultatele implementării proiectului ”LNG Masterplan for Rhine-Main-Danube”, numărul 2012-EU-18067-S, având ca și coordonator TNT ProDanube.

El este dedicat celor care își propun să studieze tematica utilizării gazelor naturale lichefiate pe post de combustibil pentru motoarele navale.

Conținutul manualului acoperă trei aspecte importante: cunoașterea îndeaproape a combustibilului gaz natural lichefiat, cunoașterea modului de elaborare și a logisticii gazului natural lichefiat cu riscurile aferente, și cunoașterea tuturor prescripțiilor în vigoare legate de aplicarea gazelor naturale lichefiate în tehnică.

Manualul a rezultat în urma combinării experienței proprii a autorilor cu informațiile extrase și sintetizate în urma unei ample cercetări documentare.

Elaborat într-o manieră complexă, îmbinând modul scolastic cu cel direct aplicativ, textul manualului este facil pentru elevii de liceu, studenți și specialiști din domeniul naval.

De asemenea, paragrafele scolastice ale textului manualului trebuie completate prin studiul elementelor de Mecanica Fluidelor pentru a se înțelege fenomenele de curgere, în diverse condiții, a gazului natural lichefiat în timpul exploatarei sale.



# Introducere

Gazul natural lichefiat este o resursă energetică importantă a zilelor noastre, relativ ieftină comparativ cu altele similare ei și având caracteristici funcționale cel puțin satisfăcătoare pentru exploatarea lui în calitate de combustibil pentru motoarele navale.

Prezentul manual oferă informații valoroase pentru viitorul utilizator de gaz natural lichefiat, el prezentând principalele proprietăți ale gazului natural lichefiat, modul în care trebuie exploatat, riscurile și posibilele avarii care pot interveni, precum și logistica acestui combustibil care trebuie adus din zona uscatului sau a mărilor și oceanelor către terminale specializate.

Gazul natural este un gaz inflamabil care se află sub formă de zăcământ în straturile din adâncime ale pământului. Gazul natural este asociat cu zăcăminte de petrol, procesele lor de formare fiind asemănătoare. Compoziția gazului natural constă în cea mai mare parte în metan, deosebindu-se de acesta prin compoziția chimică.

Gazul natural este un amestec de gaze, care poate fi foarte diferit după așezarea zăcământului. Cea mai mare parte este constituită din metan, la care se adaugă uneori cantități apreciabile de hidrocarburi saturate (alcani), metan ( $\text{CH}_4$ ), etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), hidrocarburi nesaturate, alchene sau olefine, și hidrocarburi aromatice sau arene care în lanțul formulei chimice au o legătură dublă (=) ca etena (etilena)  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Alcanii ce au o structură chimică inelară mai sunt numiți și cicloalcani, având formula chimică generală  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Alchenele pot avea de asemenea forme ciclice ca ciclopentanul.

Alchinele sunt hidrocarburi ce conțin mai multe triple legături chimice, cel mai reprezentativ fiind etina (acetilena):  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Ultima grupă mai importantă a hidrocarburilor nesaturate este benzenul care are o formă structurală ciclică:  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; dintr-o subgrupă a acestor hidrocarburi aromatice face parte naftalina:  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , pe când terpenele (terebentina) nu sunt hidrocarburi pure din punct de vedere chimic.

Gazele naturale mai conțin: vapori de gaze condensate din care cauză mai sunt numite gaze umede, hidrogen sulfurat ( $\text{H}_2\text{S}$ ), care necesită îndepărtarea sulfului, și până la 9% dioxid de carbon ( $\text{CO}_2$ ) care diminuează calitatea gazului.

În general, gazul natural are în compoziție 85% metan, 4% alți alcani (etan, propan, butan, pentan) și 11% gaze inerte (care nu ard). Deosebit de valoroase sunt gazele naturale care conțin heliu, aceste gaze fiind sursa principală de obținere a heliului.

Cantitatea netă de gaz exploatat în anul 2004 a fost de 2.689 miliarde m<sup>3</sup>, din care 22% revine Rusiei, 20% Statelor Unite ale Americii, 6,8% Canadei, 3,6% Regatului Unit, 3% Algeriei și 17,2% Indoneziei, Olandei, Uzbekistanului, Iranului, Argentinei, Mexicului, Arabiei Saudite, Malaysiei și Germaniei, iar 0,6% Austriei.

Gazul natural acoperă 24% din necesarul de energie al lumii. Zăcămintele de gaz, de regulă, sunt sub presiune, fapt ce ușurează exploatarea lui. Rezervele globale de gaz estimate în anul 2004 sunt de 170.942 miliarde m<sup>3</sup>, respectiv 185 miliarde tone (SKE) care ar acoperi necesarul pe o perioadă de 67 de ani. Din această cantitate de gaz, 2.830 miliarde m<sup>3</sup> aparțin Orientului Apropiat (Peninsula Arabă, o parte din Nordul Africii), 64.020 miliarde m<sup>3</sup> Europei și Statelor GUS (Uniunii Sovietice), 14.210 miliarde m<sup>3</sup> Asiei și Australiei, 14.060 miliarde m<sup>3</sup> Africii, 7.320 miliarde m<sup>3</sup> Americii de Nord și 7.100 miliarde m<sup>3</sup> Americii de Sud.

Cererea globală este așteptată să sară de 5,1 trilioane de metri cubi (tmc) până în 2035, cu 1,8 tmc mai mult decât în 2011.



# 1. Proprietățile gazelor naturale lichefiate (GNL)

În cadrul acestui capitol se vor studia proprietățile gazelor naturale lichefiate. Prelegerea începe cu definirea elementelor de bază privind gazele ideale și gazele reale și continuă cu o analiză exhaustivă a principalelor proprietăți care influențează aplicabilitatea gazelor naturale lichefiate în sistemele tehnice. Sunt, așadar, abordate: punctele critice ale gazelor naturale lichefiate, compresibilitatea, difuzia, densitatea și vâscozitatea acestora, împreună cu elementele de transfer termic și temperaturile critice.

Studiul continuă cu prezentarea proprietăților principale ale gazelor naturale combustibile și cu elementele de bază ale arderii acestora.

Capitolul se încheie cu analize ale proprietăților gazelor naturale lichefiate și ale gazelor naturale comprimate pentru vehicule.

## 1.1. Proprietățile generale ale gazelor

### 1.1.1. Noțiunea de gaz ideal și gaz real

Noțiunea de gaz ideal este o noțiune termodinamică abstractă, acesta fiind constituit din particule fără structură și fără dimensiuni.

Se numește ecuație termică de stare funcția implicită  $f(p, V, T) = 0$ , care corelează presiunea, volumul unei anumite cantități de gaz și temperatura sa.

Această ecuație de stare corespunde numai unei stări de echilibru, pentru care presiunea și temperatura au valori diferite, uniforme la toată masa, deci nu se poate aplica decât unei substanțe omogene și izotrope (aceleași proprietăți pe orice direcție) [1].

Ecuția de stare a gazului ideal pentru  $n$  moli de substanță este:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

Constanta universală a gazelor ideale, în funcție de unitățile de măsură utilizate în ecuația (1.1) are următoarele valori:

$$R = 0,08205 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 83,14 \text{ cm}^3 \text{ bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 1,98717 \text{ cal mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

unde notațiile sunt cele uzuale: K-temperatura în grade Kelvin, mol-numărul de moli, J-joule, atm-atmosfera în scară nanometrică.

În definierea gazului real se iau în considerare abaterile de la starea ipotetică ideală. Astfel, ecuația de stare a gazului ideal este valabilă numai în cazul limită când  $P \rightarrow 0$ , dar în cazul gazelor reale, abaterile de la această lege se datorează interacțiunii moleculelor ce apar la valori finite ale presiunii.

Cauzele acestor abateri sunt:

- respingerea care apare la o apropiere foarte mare a moleculelor de gaz;
- atracția intermoleculară.

În literatura de specialitate a fost propus un mare număr de ecuații de stare pentru gazele reale, dintre care se pot menționa următoarele:

*a. Ecuația de stare cu factor de neidealitate*

Factorul de neidealitate  $Z$ , denumit uneori și factor de compresibilitate, este definit de ecuația de stare (pentru un mol de gaz):

$$pV = ZRT \quad (1.2)$$

Pentru calcularea lui  $Z$  se poate utiliza și formula empirică propusă de Rihani D.N:

$$Z = 1 + \frac{P}{T} (0,197 - 0,012T - \frac{0,4}{T} - \frac{0,146}{T^{3,27}}) \quad (1.3)$$

*b. Ecuația Van der Waals*

Această ecuație este cea mai cunoscută ecuație de stare pentru gazele reale și a fost propusă de Van der Waals în anul 1872 sub forma:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1.4)$$

în care coeficienții  $a$  și  $b$  au valorile următoare:

$a = \frac{27}{64} * \frac{R^2 * T_c^2}{P_c}$ ;  $b = \frac{R T_c}{8 P_c}$ , unde  $T_c$  și  $P_c$  sunt temperatura critică și presiunea critică.

Cu toate că, în prezent, există și relații mai exacte, ecuația (1.4) este încă utilă pentru calcule rapide, estimative. Pentru  $n$  moli de gaz, ecuația (1.4) devine:

$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.5)$$

*c. Ecuația Redlich-Kwong*

Această ecuația de stare a fost propusă inițial în 1949 de Redlich și Kwong sub următoarea formă:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0,5} v(v-b)} \quad (1.6)$$

în care coeficienții  $a$  și  $b$  au valorile:

$$a = 0,4275 \frac{R^2 T_c^{2,5}}{P_c}; \quad b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c}.$$

O altă formă a ecuației (1.6) este:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{v}{v-b} - A \frac{b}{v+b} F \quad (1.7)$$

în care coeficienții sunt:

$$A = \left[3 \left(2^{\frac{1}{3}} - 1\right)\right]^{-2} = 4,934$$

$$b - \text{aceiași ca în relația 1.6 și } F = T_r^{-1,5}$$

*d. Ecuații de stare cu coeficienți de virial*

Ecuația Kammerling-Onnes

Leyda a propus următoarea ecuație pentru corelarea datelor experimentale P-V-T :

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots \quad (1.8)$$

sau:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + A_2P + A_3P^2 + \dots \quad (1.9)$$

ecuație care poartă denumirea de ecuația Holborn-Otto, cu coeficienții de virial legați prin relațiile:

$$B_2 = RTA_2; B_3R^2T^2(A_3 + A_2^2); \quad (1.10)$$

### ***1.1.2. Punctul critic și mărimi pseudocritice***

Foarte sugestiv se prezintă în figura 1.1 cu ajutorul unor curbe izoterme, variația presiunii gazului în funcție de volum, la diferite temperaturi, pentru gaze reale. Se observă o porțiune orizontală a izotermelor unde presiunea rămâne constantă, în timp ce volumul se micșorează, porțiune care corespunde lichefierii gazului [1].

Punctul din dreapta al fiecărei porțiuni orizontale reprezintă începutul condensării, iar cel din stânga terminarea condensării.

Temperatura critică reprezintă temperatura pentru care porțiunea orizontală a izotermei se reduce la un punct. La temperaturi superioare temperaturii critice, gazul nu se mai condensează, el rămâne gaz permanent.

Coordonatele punctului critic sunt:

- temperatura critică,  $T_c$ ;
- presiunea critică,  $P_c$ ;
- volumul molar critic,  $V_c$ .

Punctul critic reprezintă cea mai înaltă temperatură și presiune la care mai este posibilă coexistența în echilibru a fazelor de vapori și de lichid.

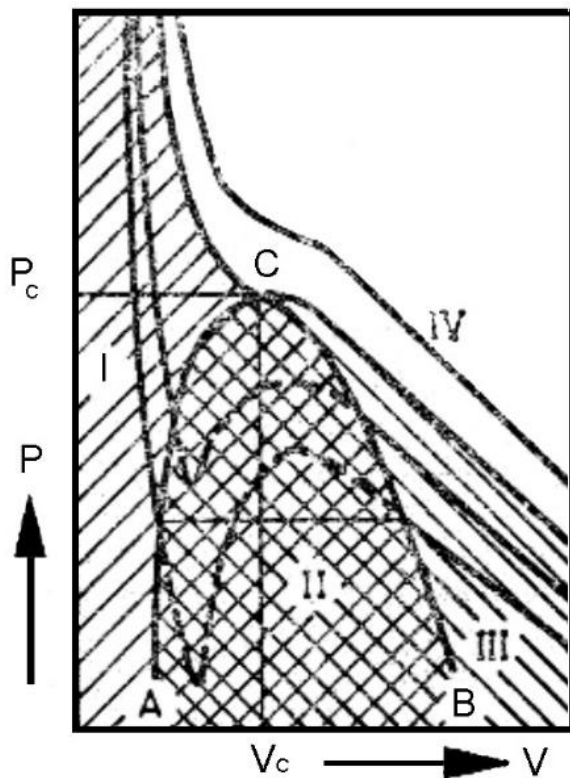


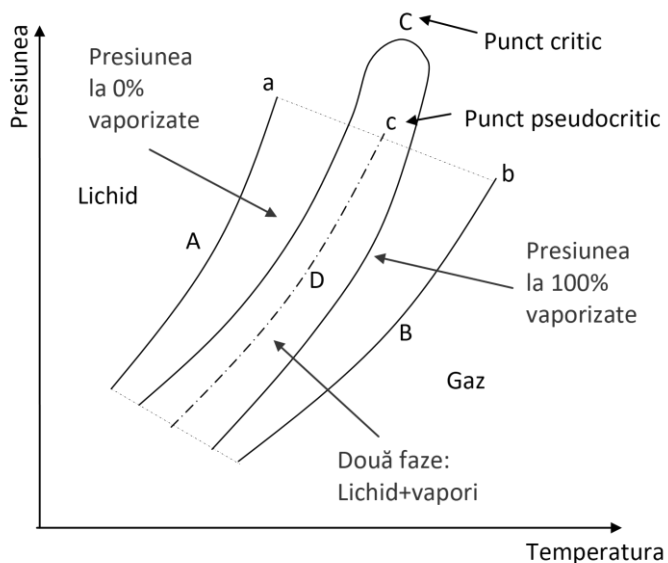
Figura 1.1

I – lichid; II – vapori umezi; III – vapori supraîncălziți; IV – gaz necondensabil; C – punct critic

Există în multe cazuri gaze care nu sunt formate dintr-un singur component, ci din amestecuri de doi sau mai mulți componenți. În acest caz starea critică nu mai coincide cu cea mai înaltă temperatură și cea mai înaltă presiune la care cele două faze pot coexista în echilibru.

La amestecuri, și în special la amestecul de hidrocarburi, pe lângă punctul critic real, se mai ia în considerație și punctul pseudocritic, necesar în corelarea mai exactă a proprietăților fizice cu temperatura și presiunea redusă.

În figura 1.2 se prezintă punctul critic și pseudocritic (Tyn M.T.):



**Figura 1.2**

Punctele a și b reprezintă punctele critice ale componentelor care formează amestecul;

c – punctul pseudocritic;

C – punctul critic real al amestecului și se găsește la intersecția dintre curbele de presiune de vapori ale amestecului, corespunzătoare la 0% și la 100% vaporizate.

În figura 1.2, se prezintă punctul critic și pseudocritic al unui amestec de două hidrocarburi. A și B reprezintă curbele de presiune de vapori ale hidrocarburilor respective dintr-un amestec, iar curba D, reprezintă presiunea medie molară de vapori a amestecului, iar a și b reprezintă valorile critice ale hidrocarburilor care formează amestecul.

Pentru calculul mărimilor pseudocritice se folosesc relațiile:

– Temperatura pseudocritică ( $T_{cm}$ ):

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci} \quad (1.11)$$

– Presiunea pseudocritică ( $P_{cm}$ ):

$$P_{cm} = \frac{R \sum (y_i Z_{ci}) T_{cm}}{\sum y_i V_{ci}} \quad (1.12)$$

### 1.1.3. Compresibilitatea gazelor

Starea ideală a gazelor este reprezentată prin relația Clapeyron:

$$pV=nRT \quad (1.13)$$

Factorul care ține seama de neidealitatea gazelor se numește factor de compresibilitate și exprimă raportul dintre volumul gazului și volumul calculat din ecuația de stare a gazelor ideale:

$$Z = \frac{pV}{RT} \quad (1.14)$$

în care:

V – volumul molar;

T – temperatura absolută;

R – constanta universală a gazelor.

Pentru gazele ideale,  $Z=1$  pentru gazele reale  $Z<1$ , exceptând cazurile substanțelor cu valori mari pentru  $Tr$  și  $Pr$ .

Factorul de compresibilitate se reprezintă adesea ca o funcție de  $Tr$  și  $Pr$  :

$$Z=f(Tr, Pr) \quad (1.15)$$

Pentru această ecuație s-au ridicat diagrame de către diferiți autori, diagrame ce pot servi la determinarea cu ușurință a factorului de compresibilitate.

$$V_{ir} = \frac{V}{R T_c / P_c} \quad (1.16)$$

Cunoscând  $T_c$  și  $P_c$  (temperatura și presiunea critică), pentru un fluid, este posibilă estimarea proprietăților volumetrice ale fluidului, precum și variația acestora cu temperatura și presiunea.

În afara ecuației care ia în considerație temperatura și presiunea, se introduce un al treilea parametru, factorul acentric  $\omega$ . Valoarea  $\omega=0$  arată sfericitatea gazului ideal. Atunci când apar deviații de la sfericitate,  $\omega>0$ . În acest context, rezultă că toate moleculele cu același factor acentric au aceeași funcție:  $Z=f(Tr, Pr)$ . Înlocuind funcția cu o expresie lineară s-a obținut ecuația:

$$Z = Z^{(0)}(T_R, P_R) + \omega Z^{(1)}(T_R, P_R) \quad (1.17)$$

În figura 1.3 se determină factorul de compresibilitate  $Z$ ,  $Z^{(0)}$  reprezentând valoarea obținută pentru moleculele sferice, iar  $Z^{(1)}$  corecția care ține seama de nesfericitate:

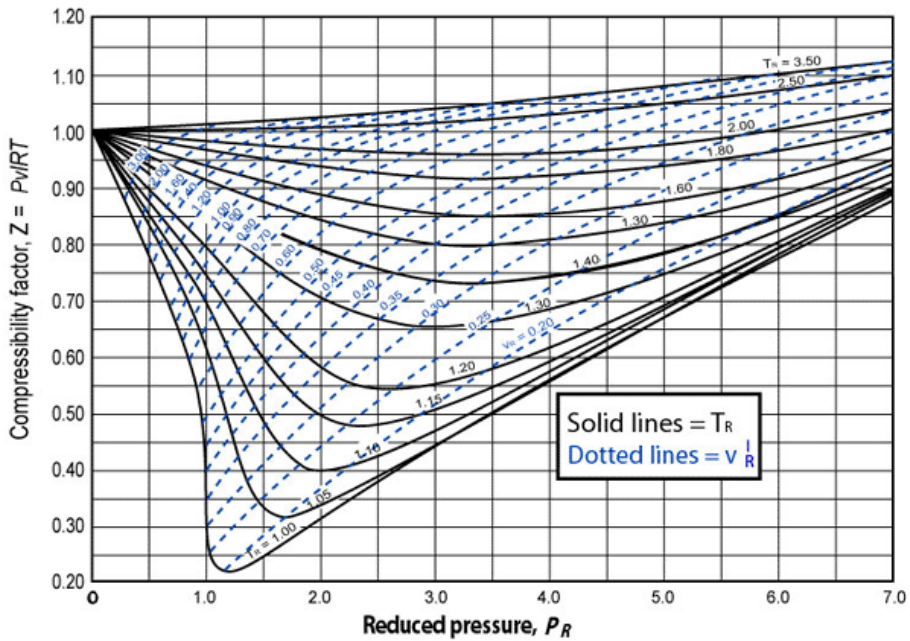


Figura 1.3

Notații:

$T$ ,  $T_c$  – temperatura, temperatura critică, K;

$p$  – presiunea, în bar;

$V$  – volumul molar, în  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;

$V_c$  – volumul critic, în  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;

$R$  – constanta universală a gazelor;

$\omega$  – factor acentric;

$Z$  – factorul de compresibilitate,

$P_c$  – presiunea critică, bar.

Coeficientul de compresibilitate  $\beta$ , se definește în relația variației volumului, la temperatură constantă:



$$dV = -\beta V dp \quad (1.18)$$

semnul minus arătând că la o creștere a volumului gazului, are loc o scădere a presiunii acestuia, și invers. Coeficientul de elasticitate este definit ca inversul lui  $\beta$ :

$$E = 1/\beta \quad (1.19)$$

Pentru lichide,  $\beta$  este foarte mic ( $\beta = 5,12 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$ ), iar pentru gaze,  $\beta$  este foarte mare, gazele fiind fluide compresibile, comportarea lor fiind dată de ecuația de stare. În anumite situații, gazele pot fi considerate aproximativ incompresibile, pentru valori ale criteriului Mach,  $Ma < 0,3$ .

#### 1.1.4. Difuzia în gaze și difuzia liberă la presiuni joase

Difuzia este un fenomen de transport spontan, produs de inegalitatea de concentrație în masa unui fluid (lichid sau gaz).

În regim staționar, cantitatea de masă  $dM$  care difuzează în timpul  $dt$  prin suprafața  $A$  datorită gradientului de concentrație  $dc/dx$  este:

$$dM = -DA \frac{dc}{dx} dt \quad (1.20)$$

În această relație,  $D$  este coeficientul de difuzie, o mărime ce depinde de natura fluidului și de condițiile de stare ale sistemului. Unitatea de măsură a coeficientului de difuzie este ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

În funcție de numărul fluidelor existente în sistem, există mai multe forme ale coeficientului de difuzie:

- coeficient de autodifuzie la diluție infinită ( $D_{BA}^0$ ) a componentului B în A pur;
- coeficientul de difuzie ( $D_{AA}$ ) a componentului A în A pur;
- coeficient de difuzie mutuală ( $D_{BA}$ ) a componentului B într-un amestec de A și B, respectiv ( $D_{1n}$ ) a componentului 1 într-un amestec de  $n$  componente.

Până în prezent nu au putut fi stabilite corelații între  $D_{EE}$  și  $D_{AB}^0$  sau între  $D_{AA}$  și  $D_{BA}^0$ .

*Din punct de vedere al mecanismului*, difuzia în gaze poate fi de trei feluri [2]:

- difuzie liberă;
- difuzie Knudsen;

- difuzie în regim intermediar.

*Difuzia liberă* are loc prin ciocniri între molecule, în număr mult mai mare decât ciocnirile moleculelor cu peretele vasului care conține gazul. Acest regim de difuzie corespunde presiunilor uzuale, când drumul liber mijlociu este mult mai mic decât dimensiunile vasului.

*Difuzia Knudsen* are loc în condițiile în care drumul liber mijlociu este de același ordin de mărime cu dimensiunile recipientului (de exemplu: la presiuni foarte scăzute sau la trecerea gazului prin materiale poroase).

Între cele două limite se găsește regimul de *difuzie intermediară*.

În cele ce urmează se vor discuta numai relațiile de calcul pentru coeficienții de difuzie liberă.

Coeficienții de autodifuzie ai gazelor la presiune atmosferică pot fi calculați cu ecuațiile Stiel-Thodos :

- pentru  $T_r \leq 1,5$ :

$$D_{AA} = 4,6 * 10^{-7} \frac{M_c^{3,3} P_c^{3,3}}{\gamma T_c^6} (1,391 T_r - 0,381)^{2/3} \quad (1.21)$$

-pentru  $T_r > 1,5$  :

$$D_{AA} = 4,84 * 10^{-7} \frac{M_c^{3,3} P_c^{3,3}}{\gamma T_c^6} * T_r^{7/9} \quad (1.22)$$

în care:  $P_c$ , (bar);  $\gamma$ , (kg/m<sup>3</sup>);  $D_{AA}$ , (m<sup>2</sup>/s).

Dacă se cunoaște vâscozitatea gazului la temperatura  $T$ , se poate utiliza ecuația Chapman-Enskog :

$$D_{AA} = 1,32 * 10^{-4} \frac{RT}{M_p} * \eta_A \quad (1.23)$$

în care:  $\eta_a$ , (P);  $D_{AA}$ , (m<sup>2</sup>/s).