

DIN EN ISO 20765-1



ICS 75.060

**Erdgas –
Berechnung thermodynamischer Eigenschaften –
Teil 1: Eigenschaften der Gasphase für Zwecke des Transports und der
Verteilung (ISO 20765-1:2005);
Deutsche Fassung EN ISO 20765-1:2018**

Natural gas –

Calculation of thermodynamic properties –

Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications
(ISO 20765-1:2005);

German version EN ISO 20765-1:2018

Gaz naturel –

Calcul des propriétés thermodynamiques –

Partie 1: Propriétés de la phase gazeuse pour des applications de transport et de distribution
(ISO 20765-1:2005);

Version allemande EN ISO 20765-1:2018

Gesamtumfang 50 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)
DIN-Normenausschuss Gastechnik (NAGas)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 20765-1:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193/SC 1 „Analysis of natural gas“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) erarbeitet und vom Technischen Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ (Sekretariat: AFNOR, Frankreich) übernommen.

Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-73 AA „Gasanalyse und Gasbeschaffenheit“ des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 6976:1995	siehe	DIN EN ISO 6976:2005-09
ISO 12213-2	siehe	DIN EN ISO 12213-2
ISO 14532	siehe	DIN EN ISO 14532

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6976:2005-09, *Erdgas — Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung (ISO 6976:1995 + Corrigendum 1:1997 + Corrigendum 2:1997 + Corrigendum 3:1999); Deutsche Fassung EN ISO 6976:2005*

DIN EN ISO 12213-2, *Erdgas — Berechnung von Realgasfaktoren — Teil 2: Berechnungen basierend auf einer molaren Gasanalyse als Eingangsgröße*

DIN EN ISO 14532, *Erdgas — Begriffe*

Deutsche Fassung

Erdgas —
Berechnung thermodynamischer Eigenschaften —
Teil 1: Eigenschaften der Gasphase für Zwecke
des Transports und der Verteilung
(ISO 20765-1:2005)

Natural gas —
Calculation of thermodynamic properties —
Part 1: Gas phase properties for transmission and
distribution applications
(ISO 20765-1:2005)

Gaz naturel —
Calcul des propriétés thermodynamiques —
Partie 1: Propriétés de la phase gazeuse pour des
applications de transport et de distribution
(ISO 20765-1:2005)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 31. August 2018 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Thermodynamische Grundlage des Verfahrens	7
4.1 Kurzbeschreibung	7
4.2 Die grundlegende Gleichung der helmholtzschen freien Energie	8
4.3 Thermodynamische Eigenschaften, abgeleitet aus der helmholtzschen freien Energie	11
5 Berechnungsverfahren	13
5.1 Eingangsgrößen	13
5.2 Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte	14
5.3 Durchführung	14
6 Anwendungsbereiche	15
6.1 Druck und Temperatur	15
6.2 Gas von Pipeline-Qualität	15
7 Unsicherheit	16
7.1 Unsicherheit bei Gas von Pipeline-Qualität	16
7.2 Auswirkung von Eingangsgrößen-Unsicherheiten	19
8 Angabe von Ergebnissen	19
Anhang A (normativ) Symbole und Einheiten	21
Anhang B (normativ) Die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases	24
B.1 Berechnung der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases	24
B.2 Ableitungen der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases	25
Anhang C (normativ) Die Gleichung für die helmholtzsche freie Energie	27
C.1 Berechnung der helmholtzschen freien Energie	27
C.2 Ableitungen der helmholtzschen freien Energie	27
Anhang D (normativ) Detaillierte Dokumentation für die Zustandsgleichung	29
D.1 Subsidiäre Gleichungen	29
D.2 Werte der Konstanten für die Zustandsgleichung	30
Anhang E (informativ) Zuordnung von Spurenkomponenten	36
Anhang F (informativ) Einführung des Verfahrens	38
Anhang G (informativ) Beispiele	41
Literaturhinweise	48

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 20765-1:2005 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 20765-1:2018 durch das Technische Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ übernommen, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis März 2019, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2019 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 20765-1:2005 wurde von CEN als EN ISO 20765-1:2018 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, das Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Direktiven, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe der Technischen Komitees besteht in dem Erarbeiten von Internationalen Normen. Die von den Technischen Komitees angenommenen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedsorganisationen zur Umfrage zur Verfügung gestellt. Für eine Veröffentlichung als Internationale Norm wird eine Zustimmung von mindestens 75 % der Mitgliedsländer, die abgestimmt haben, benötigt.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

ISO 20765-1 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 *Natural gas*, Unterkomitee SC 1 *Analysis of natural gas*, erarbeitet.

ISO 20765 besteht unter dem allgemeinen Titel *Natural gas — Calculation of thermodynamic properties* aus den folgenden Teilen:

— *Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications*

Folgende Teile werden derzeit vorbereitet:

— *Part 2: Single phase properties (gas, liquid and dense-fluid) for extended ranges of application*

— *Part 3: Two-phase properties (vapour-liquid equilibria)*

Einleitung

Dieser Teil der ISO 20765 legt Verfahren zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften von Erdgasen, Erdgasen mit synthetischen Beimischungen und ähnlichen Gemischen fest.

Dieser Teil der ISO 20765 hat vier normative und drei informative Anhänge.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 20765 legt ein Verfahren zur Berechnung der volumetrischen und energetischen Eigenschaften von Erdgasen, Erdgasen mit synthetischen Beimischungen und ähnlichen Gemischen, bei Bedingungen, unter denen das Gemisch nur als Gas existieren kann, fest.

Das Verfahren ist anwendbar auf Gase mit Pipeline-Qualität innerhalb der Druckbereiche, p , und der Temperatur, T , bei welchen Übertragung und Vertrieb üblicherweise stattfinden. Für volumetrische Eigenschaften (Realgasfaktor und Dichte) liegt die Unsicherheit der Berechnung bei etwa $\pm 0,1\%$ (95 % Vertrauensbereich). Für energetische Eigenschaften (z. B. für Enthalpie, Wärmekapazität, Joule-Thomson-Koeffizient, Schallgeschwindigkeit), ist die Unsicherheit der Berechnung üblicherweise höher.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 31-3, *Quantities and units — Part 3: Mechanics*

ISO 31-4, *Quantities and units — Part 4: Heat*

ISO 7504, *Gas analysis — Vocabulary*

ISO 12213-2, *Natural gas — Calculation of compression factor — Part 2: Calculation using molar-composition analysis*

ISO 14532, *Natural gas — Vocabulary*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 31-4, ISO 7504 und ISO 14532 und die folgenden Begriffe.

ANMERKUNG Eine Liste der in diesem Teil von ISO 20765 verwendeten Symbole und Einheiten ist in Anhang A nachzuschlagen.

3.1 energetische Eigenschaft
Merkmal eines Gases oder homogenen Gasgemisches, das aus einer grundlegenden Zustandsgleichung berechnet werden kann

ANMERKUNG Die energetischen Eigenschaften, auf die dieser Teil der ISO 20765 angewendet werden kann, sind: innere Energie, Enthalpie, Entropie, isochore Wärmekapazität, isobare Wärmekapazität, Joule-Thomson-Koeffizient, Isentropenexponent und Schallgeschwindigkeit.

3.2 Zustandsgleichung
mathematisches Verhältnis zwischen Zustandsvariablen eines Gases oder eines homogenen Gasgemisches

ANMERKUNG In diesem Teil von ISO 20765 ist es sinnvoll, zwischen zwei Typen von Zustandsgleichungen zu unterscheiden, nämlich (1) der volumetrischen Zustandsgleichung, in der das Verhältnis zwischen den Zustandsvariablen Druck, Temperatur und dem durch eine angegebene Stoffmenge belegten Volumen besteht, und (2) der grundlegenden Zustandsgleichung, in der das Verhältnis zwischen Dichte, Temperatur und helmholtzscher freier Energie besteht.

3.3

Resteigenschaft

Teil einer thermodynamischen Eigenschaft, der sich aus dem nicht-idealen (realem Gas-) Verhalten eines Gases oder eines homogenen Gasgemisches ergibt, d. h. dem Unterschied zwischen einer thermodynamischen Eigenschaft eines realen Gases oder Gasgemisches und derselben thermodynamischen Eigenschaft beim selben Gas oder Gasgemisch, im Idealzustand, unter denselben Zustandsbedingungen von Temperatur und Dichte

3.4

thermodynamische Eigenschaft

volumetrische oder energetische Eigenschaft

3.5

volumetrische Eigenschaft

Merkmal eines Gases oder homogenen Gasgemisches, das aus einer volumetrischen Zustandsgleichung berechnet werden kann

ANMERKUNG Die volumetrischen Eigenschaften, auf welche dieser Teil der ISO 20765 angewendet werden kann, sind Realgasfaktor und Dichte.

4 Thermodynamische Grundlage des Verfahrens

4.1 Kurzbeschreibung

Das empfohlene Verfahren basiert auf dem Konzept, das Erdgas von Pipeline-Qualität durch Komponentenanalyse vollständig für die Berechnung seiner thermodynamischen Eigenschaften beschreibt. Eine solche Analyse, zusammen mit den Zustandsvariablen für Temperatur und Dichte, stellt die notwendigen Eingangsdaten für das Verfahren zur Verfügung. In der Praxis sind die als Eingangsdaten zur Verfügung stehenden Zustandsvariablen üblicherweise Temperatur und Druck und, in diesem Fall ist es notwendig, diese zuerst in Temperatur und Dichte umzuwandeln.

Es werden Gleichungen vorgelegt, welche die helmholtzsche freie Energie des Gases als Funktion der Dichte, Temperatur und Zusammensetzung ausdrücken, aus welcher alle thermodynamischen Eigenschaften hinsichtlich der helmholtzschen freien Energie und ihrer Ableitungen, bezüglich Temperatur und Dichte, erzielt werden können.

Das Verfahren verwendet eine detaillierte molare Zusammensetzungsanalyse, in welcher alle Komponenten, die mit einem Stoffmengenanteil von mehr als 0,000 05 [50 (molaren) ppm¹⁾] vorliegen, dargestellt werden sollten. Bei einem typischen Erdgas könnte dies Alkankohlenwasserstoffe bis zu etwa C₇ oder C₈ einschließen, mitsamt Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Helium. Üblicherweise dürfen Isomere für Alkane über C₅ durch das Molekulargewicht zusammengefasst werden und gemeinsam als das Normal-Isomer betrachtet werden.

Bei einigen Erdgasen kann es notwendig sein, zusätzliche Komponenten, wie z. B. C₉ und C₁₀ Kohlenwasserstoffe, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff, zu berücksichtigen. Bei synthetischen Gasen sollten Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid berücksichtigt werden.

Genauer gesagt wird bei dem Verfahren eine 21-Komponentenanalyse durchgeführt, bei der alle Haupt- und Nebenkompenten von Erdgas enthalten sind (siehe 6.2). Jede vorliegende Spurenkomponente, die nicht als eine der 21 spezifizierten Komponenten gekennzeichnet wurde, darf entsprechend einer spezifizierten Komponente neu zugeordnet werden.

1) ppm ist eine entlehnte Einheit.

4.2 Die grundlegende Gleichung der helmholtzschen freien Energie

4.2.1 Hintergrund

Die AGA8-Gleichung [1] wurde im Jahr 1992 vom Transmission Measurements Committee der American Gas Association, veröffentlicht, die speziell als Mittel zur höchst präzisen Berechnung des Realgasfaktors, konzipiert wurde. In dieser Hinsicht ist diese bereits Gegenstand der ISO 12213-2. Seitdem wurde zunehmend offensichtlich, dass die Gleichung exzellentes Potential zur Verwendung bei der Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften von Erdgas besitzt, auch wenn die Präzision der Berechnung weniger gut dokumentiert ist.

Damit die AGA8 -Gleichung nutzbar für die Berechnung aller thermodynamischen Eigenschaften wird, gibt es zwei Hauptanforderungen.

- a) Die Gleichung selbst, ursprünglich ausdrücklich in einer Form für volumetrische Eigenschaften, muss mathematisch in eine eindeutige Form für die verbleibende helmholtzsche freie Energie umgestaltet werden. Tatsächlich, jedoch nicht als solches veröffentlicht, wurde die Gleichung als eine grundlegende Gleichung in der Form von helmholtzscher freier Energie entwickelt. In dieser Fassung [2] ist wesentlich, dass jegliche restlichen thermodynamischen Eigenschaften aus der helmholtzschen freien Energie und deren Ableitungen, mit Bezug auf die Zustandsbedingungen von Temperatur und Dichte, berechnet werden können.
- b) Für die Berechnung von energetischen Eigenschaften ist eine Fassung der helmholtzschen freien Energie des idealen Gases als Funktion der Temperatur erforderlich. Die meisten vorherigen Fassungen für das ideale Gas waren ausschließlich für die isobare Wärmekapazität ausgelegt und daher müssen die gewählten Fassungen [3], [4] umgearbeitet werden, um als helmholtzsche freie Energie ausgedrückt zu werden. Wieder werden, hinsichtlich der Zustandsbedingungen, Ableitungen der helmholtzschen freien Energie benötigt.

Ein wichtiger Aspekt der gewählten Fassungen, sowohl für die idealen als auch für die restlichen Teile der helmholtzschen freien Energie, ist, dass die zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften benötigten Ableitungen in analytischer Form angegeben werden können. Daher gibt es keine Notwendigkeit für numerische Differentiation oder Integration in ein Computer-Programm, welches die Verfahren einführt. Als Ergebnis werden numerische Probleme vermieden und Berechnungszeiten sind kürzer.

Das beschriebene Berechnungsverfahren ist sehr gut geeignet zur Nutzung innerhalb von Prozess-Simulationsprogrammen und insbesondere in Programmen, die zur Verwendung bei Erdgas-Transport- und Verteilungsanwendungen entwickelt wurden.

4.2.2 Die helmholtzsche freie Energie

Die helmholtzsche freie Energie, f , eines homogenen Gasgemischs bei einheitlichem Druck und Temperatur kann ausgedrückt werden als die Summe eines Teils f_o , welche das Verhalten des idealen Gases sowie eines Teils f_r , welche das Verhalten des restlichen oder realen-Gases beschreibt, wie angegeben in Gleichung (1):

$$f(\rho, T, X) = f_o(\rho, T, X) + f_r(\rho, T, X) \quad (1)$$

welche, umgeschrieben in Form von dimensionsloser, reduzierter freier Energie $\varphi = f/(R \cdot T)$, zu Gleichung (2) wird:

$$\varphi(\delta, \tau, X) = \varphi_o(\delta, \tau, X) + \varphi_r(\delta, \tau, X) \quad (2)$$

Dabei ist

- X ein Vektor, der die Zusammensetzung des Gemischs festlegt;
- τ die umgekehrte (dimensionslose) reduzierte Temperatur, bezogen auf die Temperatur, T , wie in Gleichung (3) angegeben:

$$\tau = L/T \quad (3)$$

Dabei ist $L = 1 \text{ K}$.

Es ist zu beachten, dass die Gleichungen (1) und (2) jeweils bezogen auf die molare Dichte, ρ , und die reduzierte Dichte, δ , geschrieben sind und nicht mit Bezug auf die häufiger verfügbare Eingangsgröße des Drucks, p . Das liegt daran, dass die helmholtzsche freie Energie, von der statistischen Thermodynamik aus, als natürliche Konsequenz der Anzahl und der Typen von molekularen Interaktionen in einem Gemisch erscheint und somit zu einer natürlichen Funktion der molaren Dichte und der Stoffmengenanteile der Moleküle wird.

Die reduzierte Dichte, δ , bezieht sich auf die molare Dichte, ρ , wie in Gleichung (4) gezeigt:

$$\delta = K^3 \cdot \rho \quad (4)$$

Dabei ist K ein Gemischgrößen-Parameter.

Der ideale Teil, φ_o , der reduzierten helmholtzschen freien Energie wird aus Gleichungen für die isobare Wärmekapazität im idealen Gaszustand (siehe 4.2.3) erzielt und der restliche Teil, φ_{ris} , wird aus der AGA8-Zustandsgleichung (siehe 4.2.4) erzielt.

4.2.3 Die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases

Die helmholtzsche freie Energie eines idealen Gases kann mit Bezug auf die Enthalpie, h_o , und die Entropie, s_o , ausgedrückt werden, wie in Gleichung (5) angegeben:

$$f_o(\rho, T, X) = h_o(T, X) - R \cdot T - T \cdot s_o(\rho, T, X) \quad (5)$$

Enthalpie, h_o , und Entropie, s_o , können wiederum mit Bezug auf die isobare Wärmekapazität, $c_{o,p}$, des idealen Gases ausgedrückt werden, wie in den Gleichungen (6) und (7) angegeben, wo die indirekten Grenzen der Integration T_θ und T sind:

$$h_o(T, X) = \int c_{o,p} dT + h_{o,\theta} \quad (6)$$

$$s_o(\rho, T, X) = \int \frac{c_{o,p}}{T} dT - R \cdot \ln\left(\frac{\rho}{\rho_\theta}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{T}{T_\theta}\right) + s_{o,\theta} - R \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \quad (7)$$

Der Bezugszustand von Null-Enthalpie und Null-Entropie wird hier angenommen als $T_\theta = 298,15 \text{ K}$ und $p_\theta = 0,101\,325 \text{ MPa}$ für das ideale, ungemischte Gas. Die Integrationskonstanten, $h_{o,\theta}$ und $s_{o,\theta}$, werden dann bestimmt, um dieser Definition zu entsprechen. Die Referenz-(ideale)Dichte, ρ_θ , ist angegeben durch $\rho_\theta = p_\theta / (R \cdot T_\theta)$.

Die reduzierte helmholtzsche freie Energie $\varphi_o = f_o / (R \cdot T)$ kann dann mit den Gleichungen (6) und (7), als Funktion von δ , τ und X geschrieben werden, wie in Gleichung (8) angegeben:

$$\varphi_o(\delta, \tau, X) = -\tau \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau^2} d\tau + \frac{h_{o,\theta} \cdot \tau}{R \cdot L} - 1 + \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau} d\tau + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) - \frac{s_{o,\theta}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \quad (8)$$

Siehe Anhang B für Details zu dieser Fassung.

4.2.4 Der restliche Teil der helmholtzschen freien Energie

Der restliche Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie wird für die Anwendung dieses Teils der ISO 20765 durch Verwendung der AGA8-Gleichung erhalten. Geschrieben für den Realgasfaktor, als Funktion reduzierter Dichte, invers reduzierter Temperatur und Zusammensetzung, hat die AGA8-Gleichung die Form von Gleichung (9):

$$Z = 1 + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} (b_n - c_n \cdot k_n \cdot \delta^{k_n}) \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \quad (9)$$

Dabei ist

- B der zweite Virialkoeffizient;
- b_n, c_n, k_n, u_n sind die Koeffizienten der Gleichung und Funktionen der Zusammensetzung;
- C_n eine Funktion der Zusammensetzung.

Der Realgasfaktor, Z , ist auf den restlichen Teil reduzierter freier Energie, φ_r , wie in Gleichung (10) angegeben, bezogen:

$$Z = 1 + \delta \cdot \varphi_{r,\delta} \quad (10)$$

Dabei ist $\varphi_{r,\delta}$ die partielle Ableitung von φ_r hinsichtlich reduzierter Dichte bei konstantem τ und X .

Der Wegfall von Z zwischen Gleichungen (9) und (10) sowie die Integration hinsichtlich reduzierter Dichte, führen für den restlichen Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie zur Gleichung (11):

$$\varphi_r(\delta, \tau, X) = \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \quad (11)$$

Siehe Anhänge C und D für Einzelheiten zu dieser Fassung.

4.2.5 Die reduzierte helmholtzsche freie Energie

Die grundlegende Gleichung [Gleichung (2)] für die reduzierte helmholtzsche freie Energie, φ , macht es möglich, durch Verwendung von Gleichung (8) für den idealen Teil, φ_o , und Gleichung (11) für den restlichen Teil, φ_r , alle thermodynamischen Eigenschaften analytisch zu berechnen. Die reduzierte helmholtzsche freie Energie, φ , kann daher wie in Gleichung (12) angegeben geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \varphi(\delta, \tau, X) = & -\tau \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau^2} d\tau + \frac{h_{o,\theta} \cdot \tau}{R} - 1 + \int \frac{c_{o,p}}{R \cdot \tau} d\tau + \ln\left(\frac{\delta}{\delta_\theta}\right) + \ln\left(\frac{\tau_\theta}{\tau}\right) - \frac{S_{o,\theta}}{R} + \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln x_i \\ & + \frac{B \cdot \delta}{K^3} - \delta \sum_{n=13}^{18} C_n \cdot \tau^{u_n} + \sum_{n=13}^{58} C_n \cdot \tau^{u_n} \cdot \delta^{b_n} \exp(-c_n \cdot \delta^{k_n}) \end{aligned} \quad (12)$$

4.3 Thermodynamische Eigenschaften, abgeleitet aus der helmholtzischen freien Energie

4.3.1 Hintergrund

Alle thermodynamischen Eigenschaften können explizit mit den Begriffen der reduzierten helmholtzischen freien Energie, φ , und verschiedenen Ableitungen hiervon, geschrieben werden. Die erforderlichen Ableitungen, φ_τ , $\varphi_{\tau\tau}$, φ_δ , $\varphi_{\delta\delta}$ und $\varphi_{\tau\delta}$ sind definiert wie in Gleichung (13) angegeben:

$$\varphi_\tau = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_{\delta, X} \quad \varphi_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, X} \quad \varphi_\delta = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \delta} \right)_{\tau, X} \quad \varphi_{\delta\delta} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, X} \quad \varphi_{\tau\delta} = \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \delta} \right)_{\tau, X} \right]_{\delta, X} \quad (13)$$

Jede Ableitung ist die Summe eines idealen Teils (siehe Anhang B) und eines restlichen Teils (siehe Anhang C). Die in den Gleichungen (14) und (15) angegebenen Substitutionen helfen, den Ausdruck der relevanten Beziehungen zu vereinfachen:

$$\varphi_1 = \left[\frac{\partial(\delta^2 \cdot \varphi_\delta)}{\partial \delta} \right]_{\tau, X} = 2 \cdot \delta \cdot \varphi_\delta + \delta^2 \cdot \varphi_{\delta\delta} \quad (14)$$

$$\varphi_2 = -\tau^2 \left[\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\delta \cdot \varphi_\delta}{\tau} \right) \right]_{\delta, X} = \delta \cdot \varphi_\delta - \tau \cdot \delta \cdot \varphi_{\tau\delta} \quad (15)$$

Detaillierte Ausdrücke für φ_τ , $\varphi_{\tau\tau}$, φ_δ , φ_1 und φ_2 können Anhang C entnommen werden.

Die relevanten allgemeinen Beziehungen für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften sind in 4.3.2.1 bis 4.3.2.9 [Gleichungen (17) bis (26)] angegeben. In den Gleichungen (19) bis (24) stellen kleingeschriebene Symbole molare Mengen (d. h. Menge pro Mol) dar und die entsprechenden großgeschriebenen Symbole stellen spezifische Mengen (d. h. Menge pro Kilogramm) dar. Umwandlung molarer Größen auf massenbasierte Größen wird erzielt durch Teilung durch molare Masse M .

ANMERKUNG In diesen Gleichungen ist R die molare Gaskonstante; demzufolge ist R/M die spezifische Gaskonstante.

Die molare Masse M des Gemischs ist abgeleitet von der Zusammensetzung, X , und molaren Massen M_i der Reinsubstanzen, wie angegeben in Gleichung (16):

$$M = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \quad (16)$$

Werte für molare Massen M_i von Reinsubstanzen sind angegeben in den Literaturhinweisen [1] und [2]; diese Werte sind identisch mit den in ISO 6976:1995 [5] angegebenen Werten.

ANMERKUNG Die in ISO 6976 angegebenen Werte für die molaren Massen sind in den meisten Fällen nicht identisch mit den neuesten, von der internationalen Gemeinschaft der Metrologen angenommenen Werten. Sie sind jedoch die Werte, die allgemein während der Entwicklung der AGA8-Gleichung verwendet werden und somit hier enthalten sind; die Unterschiede betragen in allen Fällen weniger als 0,001 kg/kmol.

In den Gleichungen (20), (21) und (23) bis (26), wurden die grundlegenden Ausdrücke für die Eigenschaften h , s , c_p , μ , κ und w auf mehrere Weisen derart umgewandelt, dass bereits abgeleitete Werte von Eigenschaften zur Vereinfachung der nachfolgenden Berechnungen verwendet werden können. Diese Herangehensweise ist nützlich bei Anwendungen, in denen mehrere oder alle der thermodynamischen Eigenschaften zu bestimmen sind. Zur Klarheit sind die grundlegenden thermodynamischen Beziehungen zuerst in jedem Unterabschnitt angegeben und die subsidiären Umwandlungen sind unten angegeben.

4.3.2 Gleichungen für thermodynamische Eigenschaften

4.3.2.1 Realgasfaktor und Dichte

Der Ausdruck für den Realgasfaktor, Z , wird durch Gleichung (17) angegeben:

$$Z = \delta \cdot \varphi_\delta \quad (17)$$

Dabei ist φ_δ die Ableitung hinsichtlich der reduzierten molaren Dichte der helmholtzschen freien Energie [siehe auch Gleichung (10)]. Die molare Dichte, ρ , und spezifische (Massen-) Dichte, D , sind auf den Druck bezogen, wie in Gleichung (18) angegeben:

$$\rho = D/M = p/(Z \cdot R \cdot T) \quad (18)$$

Werte des Realgasfaktors, Z , die in Übereinstimmung mit diesem Teil der ISO 20765 berechnet wurden, sollten üblicherweise identisch mit den nach ISO 12213-2 berechneten Werten sein. In jedem Fall, in dem ein Erfordernis für Priorität bestimmt wird, muss ISO 12213-2 Vorrang haben.

4.3.2.2 Innere Energie

Der Ausdruck für die innere Energie, u , wird durch Gleichung (19) angegeben:

$$\frac{u}{R \cdot T} = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} = \tau \cdot \varphi_\tau \quad (19)$$

4.3.2.3 Enthalpie

Der Ausdruck für die Enthalpie, h , wird durch Gleichung (20) angegeben:

$$\frac{h}{R \cdot T} = \frac{H \cdot M}{R \cdot T} = \tau \cdot \varphi_\tau + \delta \cdot \varphi_\delta = \frac{u}{R \cdot T} + Z = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} + Z \quad (20)$$

4.3.2.4 Entropie

Der Ausdruck für die Enthalpie, s , wird durch Gleichung (21) angegeben:

$$\frac{s}{R} = \frac{S \cdot M}{R} = \tau \cdot \varphi_\tau - \varphi = \frac{u}{R \cdot T} - \varphi = \frac{U \cdot M}{R \cdot T} - \varphi \quad (21)$$

4.3.2.5 Isochore Wärmekapazität

Der Ausdruck für die isochore Wärmekapazität, c_v , wird durch Gleichung (22) angegeben:

$$\frac{c_v}{R} = \frac{C_v \cdot M}{R} = -\tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} \quad (22)$$

4.3.2.6 Isobare Wärmekapazität

Der Ausdruck für die isobare Wärmekapazität, c_p , wird durch Gleichung (23) angegeben:

$$\frac{c_p}{R} = \frac{C_p \cdot M}{R} = -\tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} = \frac{c_v}{R} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} = \frac{C_v \cdot M}{R} + \frac{\varphi_2^2}{\varphi_1} \quad (23)$$

4.3.2.7 Joule-Thomson-Koeffizient

Der Ausdruck für den Joule-Thomson-Koeffizient, μ , wird durch Gleichung (24) angegeben:

$$\mu \cdot R \cdot \rho = \frac{\mu \cdot R \cdot D}{M} = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\varphi_2^2 - (r^2 \cdot \varphi_{\tau\tau} \cdot \varphi_1)} = \frac{R}{c_p} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} - 1 \right) = \frac{R}{c_p \cdot M} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} - 1 \right) \quad (24)$$

4.3.2.8 Isentropenexponent

Der Ausdruck für den Isentropenexponent, κ , wird durch Gleichung (25) angegeben:

$$K = \frac{\varphi_1 - \frac{\varphi_2^2}{r^2 \cdot \varphi_{\tau\tau}}}{\delta \cdot \varphi_\delta} = \frac{\varphi_1 + \frac{R}{c_v} \varphi_2^2}{Z} = \frac{\varphi_1 + \frac{R}{c_v \cdot M} \varphi_2^2}{Z} = \frac{\varphi_1}{Z} \cdot \frac{c_p}{c_v} = \frac{\varphi_1}{Z} \cdot \frac{c_p}{c_v} \quad (25)$$

4.3.2.9 Schallgeschwindigkeit

Der Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit, w , wird durch Gleichung (26) angegeben:

$$\frac{w^2 \cdot M}{R \cdot T} = \varphi_1 - \frac{\varphi_2^2}{\tau^2 \cdot \varphi_{\tau\tau}} = Z \cdot \kappa = \varphi_1 \frac{c_p}{c_v} = \varphi_1 \frac{c_p}{c_v} \quad (26)$$

5 Berechnungsverfahren

5.1 Eingangsgrößen

Obwohl in der natürlichen Formulierung des in diesem Teil von ISO 20765 vorgestellten Verfahrens reduzierte Dichte, invers reduzierte Temperatur und molare Zusammensetzung als Eingangsgrößen verwendet werden, sind die am häufigsten verfügbaren Eingangsgrößen absoluter Druck, absolute Temperatur und die molare Zusammensetzung. Folglich ist es üblicherweise notwendig, zuerst die invers reduzierte Temperatur und die reduzierte Dichte aus den verfügbaren Eingangsgrößen zu bewerten. Die Umwandlung von Temperatur zu invers reduzierter Temperatur ist angegeben durch Gleichung (3). Die Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte kann wie in 5.2 beschrieben durchgeführt werden.

Falls statt des Druckes, p , die (Massen-) Dichte, D , als Eingangsgröße zur Verfügung steht, dann erhält man δ direkt, ohne Notwendigkeit für das in 5.2 beschriebene Verfahren, mit $\delta = D \cdot K^3 / M$, dabei ist M die in Gleichung (16) angegebene molare Masse.

Für die Zusammensetzung sind die Stoffmengenanteile der folgenden 21 Komponenten erforderlich: Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Methan, Ethan, Propan, n-Butan, Iso-butan (2-Methylpropanol), n-Pentan, Iso-pentan (2-Methylbutan), n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid, Wasser, Schwefelwasserstoff, Helium und Argon. Für die zulässigen Bereiche der Stoffmengenanteile, für welche das Verfahren gilt, siehe 6.2. Jede vorliegende Spurenkomponente, die nicht als eine der 21 spezifizierten Komponenten gekennzeichnet wurde, darf entsprechend einer dieser 21 Komponenten zugeordnet werden (siehe Anhang E).

Die Summe aller Stoffmengenanteile muss ein Ganzes betragen. Falls die Summe aller Stoffmengenanteile nicht ein Ganzes beträgt, dann ist die Zusammensetzung entweder fehlerhaft oder unvollständig. Der Nutzer darf nicht fortfahren, bis die Ursache dieses Problems erkannt und beseitigt wurde.

Falls die Stoffmengenanteile von Heptanen, Oktanen, Nonanen und Dekanen unbekannt sind, dann kann die Verwendung eines zusammengesetzten C_{6+} -Bruches akzeptabel sein. Der Nutzer sollte eine Empfindlichkeitsanalyse durchführen, um zu prüfen, ob eine bestimmte Näherung dieses Typs das Ergebnis beeinträchtigt.

ANMERKUNG Falls die Zusammensetzung durch Volumenanteile bekannt ist, müssen diese mittels des in ISO 6976 [5] angegebenen Verfahrens zu Stoffmengenanteilen umgewandelt werden.