

DIN EN ISO 20765-2



ICS 75.060

Einsprüche bis 2016-12-21

Entwurf**Erdgas –****Berechnung thermodynamischer Eigenschaften –****Teil 2: Einphaseneigenschaften (gasförmig, flüssig und dicht-flüssig) für den erweiterten Anwendungsbereich (ISO 20765-2:2015);****Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 20765-2:2016**

Natural gas –

Calculation of thermodynamic properties –

Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application (ISO 20765-2:2015);

German and English version prEN ISO 20765-2:2016

Gaz naturel –

Calcul des propriétés thermodynamiques –

Partie 2: Propriétés des phases uniques (gaz, liquide, fluide dense) pour une gamme étendue d'applications (ISO 20765-2:2015);

Version allemande et anglaise prEN ISO 20765-2:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-10-21 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 136 Seiten

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

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 20765-2:2016) 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).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 20765-2 entsprechend der diesbezüglich durch ISO erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen ISO-Text.

Diese Europäische Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit „°F“, die in Deutschland nicht zugelassen ist. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist.

Umrechnung

nicht zugelassene Einheit	zugelassene Einheit	Umrechnung
°F	°C	$^{\circ}\text{C} = \frac{5}{9} \cdot ({}^{\circ}\text{F} - 32)$

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 6976	siehe DIN EN ISO 6976
ISO 14532	siehe DIN EN ISO 14532
ISO 14912	siehe DIN EN ISO 14912
ISO 20765-1	siehe E DIN EN ISO 20765-1
ISO 80000-5	siehe DIN EN ISO 80000-5

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6976, *Erdgas — Berechnung von Brenn- und Heizwert, Dichte, relativer Dichte und Wobbeindex aus der Zusammensetzung*

DIN EN ISO 14532, *Erdgas — Begriffe*

DIN EN ISO 14912, *Gasanalyse — Umrechnung von Zusammensetzungsangaben für Gasgemische*

DIN EN ISO 20765-1, *Erdgas — Berechnung thermodynamischer Eigenschaften — Teil 1: Eigenschaften in der Gasphase für Zwecke des Transports und der Verteilung*

DIN EN ISO 80000-5, *Größen und Einheiten — Teil 5: Thermodynamik*

**Erdgas — Berechnung thermodynamischer Eigenschaften — Teil 2:
Einquaseneigenschaften (gasförmig, flüssig und dicht-flüssig) für den
erweiterten Anwendungsbereich (ISO 20765-2:2015)**

Gaz naturel — Calcul des propriétés thermodynamiques — Partie 2 : Propriétés des phases uniques (gaz, liquide, fluide dense) pour une gamme étendue d'application (ISO 20765-2:2015)

Natural gas — Calculation of thermodynamic properties — Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application (ISO 20765-2:2015)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Thermodynamische Grundlage des Verfahrens	9
4.1 Kurzbeschreibung	9
4.2 Die grundlegende Gleichung, basierend auf der helmholtzschen freien Energie	9
4.2.1 Hintergrund	9
4.2.2 Die helmholtzsche freie Energie	10
4.2.3 Die reduzierte helmholtzsche freie Energie	10
4.2.4 Die reduzierte helmholtzsche freie Energie des idealen Gases	10
4.2.5 Der Reinsubstanz-Beitrag zum restlichen Teil der helmholtzschen freien Energie	11
4.2.6 Der Zusatzfunktion-Beitrag zum restlichen Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie	12
4.2.7 Reduzierende Funktionen	13
4.3 Thermodynamische Eigenschaften, abgeleitet aus der helmholtzschen freien Energie	13
4.3.1 Hintergrund	13
4.3.2 Beziehungen für die Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften im homogenen Bereich	14
5 Berechnungsverfahren	15
5.1 Eingangsgrößen	15
5.2 Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte	16
5.3 Einführung	17
6 Anwendungsbereiche	17
6.1 Reine Gase	17
6.2 Binär-Gemische	19
6.3 Erdgase	21
7 Unsicherheit der Zustandsgleichung	23
7.1 Hintergrund	23
7.2 Unsicherheit bei reinen Gasen	23
7.2.1 Erdgas-Hauptkomponenten	23
7.2.2 Sekundär-Alkane	23
7.2.3 Weitere Sekundär-Komponenten	25
7.3 Unsicherheit bei Binär-Gemischen	26
7.4 Unsicherheit bei Erdgasen	27
7.4.1 Unsicherheit im Normal- und im Zwischenstufen-Anwendungsbereich von Erdgas	28
7.4.2 Unsicherheit im vollständigen Anwendbarkeitsbereich und Kalkulation von Eigenschaften über diesen Bereich hinaus	30
7.5 Unsicherheiten bei anderen Eigenschaften	30
7.6 Auswirkung von Eingangsgrößen-Unsicherheiten	30
8 Angabe von Ergebnissen	30
Anhang A (normativ) Symbole und Einheiten	32

Anhang B (normativ) Die reduzierte helmholtzsche freie Energie des idealen Gases	35
Anhang C (normativ) Werte kritischer Parameter und Molgewichte der reinen Komponenten.....	41
Anhang D (normativ) Der restliche Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie	42
Anhang E (normativ) Die reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur.....	55
Anhang F (informativ) Zuordnung von Spurenkomponenten.....	65
Anhang G (informativ) Beispiele	67
Literaturhinweise.....	70

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 20765-2:2015 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 193 „Natural gas“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 20765-2:2016 durch das Technische Komitee CEN/TC 238 „Prüfgase, Prüfdrücke, Gerätekategorien und Gasgerätearten“ übernommen, dessen Sekretariat vom AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 20765-2:2015 wurde vom CEN als prEN ISO 20765-2:2016 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, die 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.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

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. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword - Supplementary Information.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 193 „Natural gas“, Unterkomitee SC 1 „Analysis of natural gas“.

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

- *Part 1: Gas phase properties for transmission and distribution applications*
- *Part 2: Single phase properties (gas, liquid and dense-fluid) for extended ranges of application*
- *Part 3: Two-phase properties (vapour-liquid equilibria)*

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 20765 legt ein Verfahren zur Berechnung der volumetrischen und energetischen Eigenschaften von Erdgasen, synthetischen Brenngasen und ähnlichen Gemischen, bei Bedingungen, unter denen das Gemisch entweder im homogenen (einphasigen) Gaszustand, im homogenen Flüssigzustand oder im homogen überkritischen (dicht-flüssigen) Zustand existieren kann.

ANMERKUNG 1 Obwohl sich die primäre Anwendung dieses Dokuments auf Erdgase, synthetische Brenngase und ähnliche Gemische bezieht, ist das vorgestellte Verfahren ebenfalls mit hoher Präzision (d. h. innerhalb experimenteller Unsicherheit) bei jeder der (reinen) Erdgas-Komponenten und bei zahlreichen binären und Mehrkomponenten-Gemischen, in oder ohne Verbindung mit Erdgas, anwendbar.

Für Gemische in der Gasphase und für beide volumetrischen Eigenschaften (Realgasfaktor und Dichte) sowie für die energetischen Eigenschaften (beispielsweise Enthalpie, Wärme-Kapazität, Joule-Thompson-Koeffizient und Schallgeschwindigkeit) ist das Verfahren mindestens gleich präzise wie das in Teil 1 dieser Internationalen Norm beschriebene Verfahren, über die vollständigen Druckbereiche p , die Temperatur T , und die Zusammensetzung, für die Teil 1 gilt. In manchen Bereichen ist die Leistung wesentlich besser; beispielsweise im Temperaturbereich 250 K bis 275 K (-10 °F bis 35 °F)^{N1}. Das hier beschriebene Verfahren hat eine Unsicherheit von $\leq 0,1\%$ bei volumetrischen Eigenschaften und allgemein eine Unsicherheit innerhalb von $0,1\%$ bei Schallgeschwindigkeit. Es beschreibt akkurat volumetrische und energetische Eigenschaften von homogenem Gas, Flüssigkeit und überkritischen Flüssigkeiten sowie die, die sich im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht befinden. Daher ist seine Struktur komplexer als die in Teil 1.

ANMERKUNG 2 Alle Unsicherheiten in diesem Dokument sind erweiterte Unsicherheiten, die für ein Vertrauensniveau von 95 % (Erweiterungsfaktor $k = 2$) angegeben sind.

Das hier beschriebene Verfahren ist ebenfalls anwendbar, ohne Anstieg der Unsicherheit bei größeren Bereichen der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung, für die das Verfahren von Teil 1 nicht anwendbar ist. Zum Beispiel ist es anwendbar bei Erdgasen mit niedrigem Gehalt an Methan (hinunter bis zu einem Stoffmengenanteil von 0,30), höherem Gehalt an Stickstoff (hinauf bis zu einem Stoffmengenanteil von 0,55), Kohlenstoffdioxid (hinauf bis zu einem Stoffmengenanteil von 0,30), Ethan (hinauf bis zu einem Stoffmengenanteil von 0,25) und Propan (hinauf bis zu einem Stoffmengenanteil von 0,14) sowie auf wasserstoffreiche Erdgase. Eine praktische Verwendung ist die Berechnung der Eigenschaften von hochkonzentrierten CO_2 -Gemischen, die in Kohlenstoffdioxid-Abscheidungsanwendungen zu finden sind.

Das hier vorgelegte Gemisch-Modell ist gültig für den gesamten Flüssigbereich. In den flüssigen und dicht-flüssigen Bereichen ermöglicht der Mangel an hochwertigen Prüfdaten allgemein keine definitiven Aussagen zur Unsicherheit für alle Arten von Mehrkomponenten-Erdgas-Gemischen. Bei gesättigten Flüssigkeitsdichten von LNG-artigen Flüssigkeiten, im Temperaturbereich von 100 K bis 140 K (-280 °F bis -208 °F), ist die Unsicherheit $\leq (0,1 \text{ bis } 0,3)\%$, was mit der geschätzten experimentellen Unsicherheit verfügbarer Prüfdaten übereinstimmt. Das Modell stellt Versuchsdaten für komprimierte Flüssigkeitsdichten verschiedener Binär-Gemische dar, bis auf innerhalb $\pm(0,1 \text{ bis } 0,2)\%$ bei Drücken hinauf bis zu 40 MPa (5 800 psia), was ebenfalls mit der geschätzten experimentellen Unsicherheit übereinstimmt. Aufgrund der hohen Präzision der für die binären Teilsysteme entwickelten Gleichungen, kann das Gemisch-Modell die thermodynamischen Eigenschaften für die flüssigen und dicht flüssigen Bereiche mit der besten, derzeit möglichen Präzision, für Mehrkomponenten-Erdgas-Flüssiggase prognostizieren.

N1) Nationale Fußnote: Das Zeichen °F steht als Abkürzung für die Einheit Grad Fahrenheit (siehe Nationales Vorwort).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 7504, *Gas Analysis — Vocabulary*

ISO 14532, *Natural gas — Vocabulary*

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

ISO 80000-5:2007, *Quantities and units — Part 5: Thermodynamics*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe und Definitionen in ISO 80000-5:2007 und/oder ISO 20765-1, ISO 7504, ISO 14532, sowie das Folgende.

ANMERKUNG 1 Siehe Anhang A für die Liste der Symbole und Einheiten, die in diesem Teil der ISO 20765 verwendet werden.

ANMERKUNG 2 Bild 1 ist eine schematische Darstellung des Phasenverhaltens eines typischen Erdgases als Funktion von Druck und Temperatur. Die Positionen der Siede- und Taupunktkurven hängen von der Zusammensetzung ab. Dieses Phasendiagramm kann sinnvoll für das Verständnis der untenstehenden Definitionen sein.

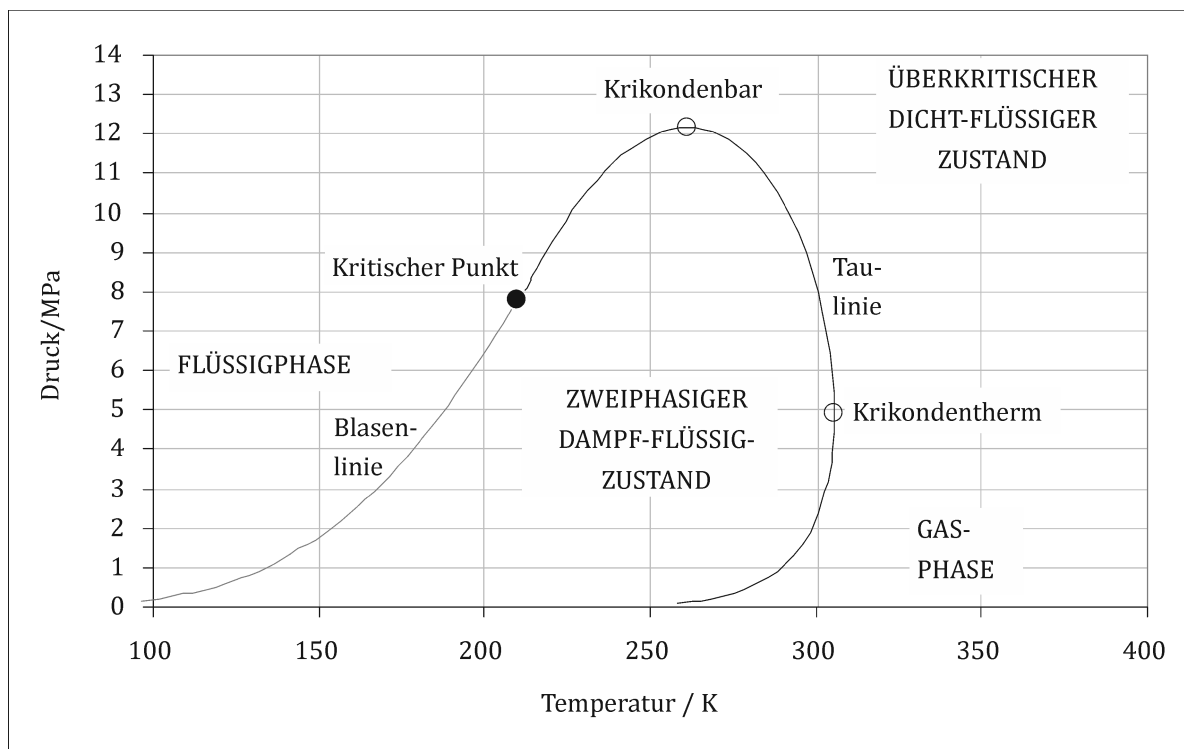


Bild 1 — Phasendiagramm für ein typisches Erdgas

3.1

Blasendruck

Druck, bei dem eine winzige Menge von Dampf im Gleichgewicht mit einer flüssigen Masse, bei einer festgelegten Temperatur, ist

3.2

Blasentemperatur

Druck, bei dem eine winzige Menge von Dampf im Gleichgewicht mit einer flüssigen Masse, bei einem festgelegten Druck, ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Ort der Blasenpunkte ist bekannt als Blasenlinie.

Anmerkung 2 zum Begriff: Mehr als eine Blasentemperatur kann bei einem spezifischen Druck existieren. Ferner kann mehr als ein Blasendruck bei einer festgelegten Temperatur existieren, wie im Beispiel aus 3.6 erklärt ist.

3.3

Krikondenbar

Maximaldruck, bei dem Zwei-Phasen-Trennung auftreten kann

3.4

Krikondentherm

Maximaltemperatur, bei der Zwei-Phasen-Trennung auftreten kann

3.5

kritischer Punkt

einziger Sättigungspunkt, entlang der Zwei-Phasen-Dampf-/Flüssigkeits-Gleichgewichtsgrenze, wo sowohl Dampf- als auch Flüssigphase die gleiche Zusammensetzung und Dichte haben

Anmerkung 1 zum Begriff: Der kritische Punkt ist der Punkt, an dem sich Taulinie und Blasenlinie treffen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Druck am kritischen Punkt ist bekannt als der kritische Druck und die Temperatur als die kritische Temperatur.

Anmerkung 3 zum Begriff: Ein Gemisch aus einer angegebenen Zusammensetzung kann einen, mehr als einen oder keinen kritischen Punkt haben. Außerdem kann sich das Phasenverhalten ziemlich von dem der in Bild 1 gezeigten Gemische (einschließlich Erdgasen), die z. B. Wasserstoff oder Helium enthalten, unterscheiden.

3.6

Taudruck

Druck, bei dem eine winzige Menge von Flüssigkeit im Gleichgewicht mit einer Dampf-Masse, bei einer festgelegten Temperatur, ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Mehr als eine Tautemperatur kann bei einer festgelegten Temperatur existieren. Beispielsweise isotherme Kompression bei 300 K, mit einem Gas, das dem in Bild 1 ähnelt: Bei niedrigem Druck ist das Gemisch ein Gas. Bei knapp über 2 MPa (dem Taudruck) bildet sich anfangs eine Flüssigphase. Während sich der Druck erhöht, bildet sich mehr Flüssigkeit im Zwei-Phasen-Bereich, aber eine weitere Erhöhung des Drucks reduziert die Flüssigkeitsmenge (retrograde Kondensation) bis bei etwa 8 MPa, wo die Flüssigphase am oberen Taudruck verschwindet und sich das Gemisch in der dichten Gasphase befindet. Im Zwei-Phasen-Bereich ist die Gesamt-Zusammensetzung wie spezifiziert, jedoch werden die nebeneinander existierenden Dampf- und Flüssigphasen unterschiedliche Zusammensetzungen haben.

3.7

Tautemperatur

Temperatur, bei der eine winzige Menge von Flüssigkeit im Gleichgewicht mit einer Dampf-Masse, bei einem festgelegten Druck, ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Mehr als eine Tautemperatur kann bei einem festgelegten Druck existieren, ähnlich wie im Beispiel aus 3.6.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Ort der Taupunkte ist bekannt als Taulinie.

3.8

überkritischer Zustand

Bereich der dichten Phase über dem kritischen Punkt (oft als Zustand über der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck betrachtet), innerhalb der keine Zwei-Phasen-Abscheidung auftreten kann

4 Thermodynamische Grundlage des Verfahrens

4.1 Kurzbeschreibung

Das Verfahren basiert auf dem Konzept, dass Erdgas oder eine andere Art von Gemisch, durch Komponentenauswertung, vollständig mit Berechnung seiner thermodynamischen Eigenschaften charakterisiert werden kann. Eine solche Analyse, mitsamt den Zustandsvariablen für Temperatur und Dichte, stellt die notwendigen Eingangsdaten für die Berechnung von Eigenschaften zur Verfügung. In der Praxis sind die als Eingangsdaten zur Verfügung stehenden Zustandsvariablen üblicherweise Temperatur und Druck und somit ist es notwendig, zuerst die Dichte, mittels hier zur Verfügung gestellter Gleichungen, zu ermitteln.

Diese Gleichungen drücken die helmholtzsche freie Energie des Gemischs als Funktion der Dichte, Temperatur und der Zusammensetzung aus, aus welcher alle thermodynamischen Eigenschaften in den homogenen (einphasigen) Gas-, Flüssigkeits- und überkritischen (dicht-flüssigen) Bereichen in Bezug auf die helmholtzsche freie Energie und ihre Ableitungen, hinsichtlich Temperatur und Dichte, erzielt werden können. Zum Beispiel ist Druck proportional zur ersten Ableitung der helmholtzschen Energie hinsichtlich der Dichte (bei konstanter Temperatur).

ANMERKUNG Diese Gleichungen sind ebenfalls bei der Berechnung der Zwei-Phasen-Eigenschaften (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht) anwendbar. Zusätzliche zusammensetzungsabhängige Derivate sind erforderlich und in Teil 3 dieser Internationalen Norm aufgeführt.

Das Verfahren verwendet eine detaillierte molare Zusammensetzungs-Analyse, in welcher alle Komponenten, die mit Stoffmengenanteil von mehr als 0,000 05 (50 ppm) vorliegen, spezifiziert sind. Bei einem typischen Erdgas könnte dies Alkankohlenwasserstoffe bis zu etwa C₇ oder C₈ einschließen, mitsamt Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Helium. Üblicherweise dürfen Isomere für Alkane von C₆ und höher, durch das Molekulargewicht zusammengefasst werden und gemeinsam als das Normal-Isomer betrachtet werden.

Bei einigen Flüssigkeiten können zusätzliche Komponenten, wie z. B. C₉, C₁₀, Wasser und Schwefelwasserstoff, vorliegen und müssen berücksichtigt werden. Bei synthetischen Gasen können ebenfalls Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Sauerstoff im Gemisch vorliegen.

Genauer, bei dem Verfahren wird eine 21 Komponentenauswertung durchgeführt, bei der alle Haupt- und die meisten der Nebenkompenten von Erdgas enthalten sind (siehe Abschnitt 6). Jede vorliegende Spurenkomponente, die nicht als eine der 21 festgelegten Komponenten gekennzeichnet wurde, darf entsprechend einer dieser 21 Komponenten zugeordnet werden (siehe Anhang F).

4.2 Die grundlegende Gleichung, basierend auf der helmholtzschen freien Energie

4.2.1 Hintergrund

Die GERG-2008-Gleichung [1] wurde vom Lehrstuhl für Thermodynamik an der Ruhr-Universität Bochum in Deutschland als neue Breitspektrum-Zustandsgleichung, für die volumetrischen und energetischen Eigenschaften von Erdgasen und anderen Gemischen, veröffentlicht. Sie wurde ursprünglich 2007 [2] veröffentlicht und später, im Jahr 2008, aktualisiert [1]. Die neue Gleichung übertrifft die Leistung der AGA-8-Gleichung [3] für Gasphasen-Eigenschaften und ist zusätzlich anwendbar auf die Eigenschaften der Flüssigphase, der dicht-flüssigen Phase, der Dampf-/Flüssigphasen-Grenze und auf die Eigenschaften der Zwei-Phasen-Zustände. Die Bereiche der Temperatur, des Drucks und der Zusammensetzung, für welche die GERG-2008-Zustandsgleichung gilt, sind sehr viel größer als die AGA-8-Gleichung und umschließen einen erweiterten Anwendungsbereich. Die Groupe Européenne de Recherches Gazières (GERG) hat die Entwicklung dieser Gleichung mehrere Jahre lang unterstützt.

Die GERG-2008-Gleichung wird bezogen auf die helmholtzsche freie Energie ausgedrückt, einer Formulierung, die den analytischen Ausdruck aller thermodynamischen Eigenschaften als Funktionen der helmholtzschen freien Energie und deren Ableitungen, hinsichtlich den Zustandsbedingungen von Temperatur und Dichte, ermöglicht. Allgemein gibt es keine Notwendigkeit für numerische Differenzierung oder Integration in ein Computer-Programm, welches die Verfahren einführt.

4.2.2 Die helmholtzsche freie Energie

Die helmholtzsche freie Energie a eines Flüssigkeitsgemischs bei einer angegebenen Gemischdichte ρ , Temperatur T , und molaren Zusammensetzung $\bar{x}$ kann als die Summe von a^0 ausgedrückt werden, die das ideale Gasverhalten beschreibt sowie als a^r , die den restlichen oder realen Gasbeitrag wie folgt bestimmt:

$$a(\rho, T, \bar{x}) = a^0(\rho, T, \bar{x}) + a^r(\rho, T, \bar{x}) \quad (1)$$

4.2.3 Die reduzierte helmholtzsche freie Energie

Die helmholtzsche freie Energie wird oft in ihrer dimensionslosen Form $\alpha = a/(RT)$ verwendet, als

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^0(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist die reduzierte (dimensionslose) Gemisch-Dichte δ angegeben durch

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r(\bar{x})} \quad (3)$$

In dieser Gleichung ist die reduzierte (dimensionslose) Gemisch-Temperatur τ angegeben durch

$$\tau = \frac{T_r(\bar{x})}{T} \quad (4)$$

Dabei sind

ρ_r und T_r reduzierende Funktionen für die Gemisch-Dichte und die Gemisch-Temperatur (siehe 4.2.7), nur abhängig von der molaren Zusammensetzung des Gemischs.

Der restliche Teil α^r der reduzierten helmholtzschen freien Energie wird angegeben durch

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha_0^r(\delta, \tau, \bar{x}) + \Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (5)$$

In dieser Gleichung beschreibt der erste Term α_0^r auf der rechten Seite den Beitrag der restlichen Teile der reduzierten helmholtzschen freien Energie der Reinsubstanz-Zustandsgleichung, welche mit dem Stoffmengenanteil der entsprechenden Substanz multipliziert und mit den reduzierten Gemischgrößen δ und τ berechnet werden (siehe Gleichung (8)). Der zweite Term $\Delta\alpha^r$ ist die Zusatzfunktion, welche die doppelte Summe aller binär-spezifischen und generalisierten Zusatzfunktionen, die für die jeweiligen Binär-Gemische entwickelt wurden, ausmacht (siehe Gleichung (10)).

4.2.4 Die reduzierte helmholtzsche freie Energie des idealen Gases

Die reduzierte helmholtzsche freie Energie α^0 stellt die Eigenschaften des idealen Gas-Gemischs bei einer angegebenen Gemisch-Dichte ρ , Temperatur T , und molaren Zusammensetzung $\bar{x}$ dar, gemäß

$$\alpha^0(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^0(\rho, T) + \ln x_i] \quad (6)$$

In dieser Gleichung, ist der Term $\sum x_i \ln x_i$ der Beitrag aus der Entropie des Mischens, und $\alpha_{oi}^0(\rho, T)$ ist die dimensionslose Form der helmholtzschen freien Energie im idealen Gaszustand der Komponente i , wie angegeben durch

$$\alpha_{oi}^o(\rho, T) = \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| \right] \quad (7)$$

Dabei sind

$\rho_{c,i}$ und $T_{c,i}$ die kritischen Parameter der reinen Komponenten (siehe Anhang C).

Die Werte der Koeffizienten $n_{oi,k}^o$ und der Parameter $\vartheta_{oi,k}^o$ für alle 21 Komponenten sind in Anhang B angegeben.

ANMERKUNG 1 Das vorgeschriebene Verfahren wird, ohne Änderung, aus dem in Teil 1 vorgeschriebenen Verfahren dieser Internationalen Norm übernommen. Der Nutzer sollte sich jedoch über wesentliche Unterschiede im Klaren sein, die unvermeidlich aus der Änderung der Festlegung der invers reduzierten Temperatur τ zwischen Teil 1 und Teil 2 resultieren.

ANMERKUNG 2 $R = 8,314\,472\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ war der international anerkannte Standard für die molare Gaskonstante [4] zum Zeitpunkt der Entwicklung der Zustandsgleichung. Gleichung (7) geht aus der Integration der Gleichungen für die idealen Gas-/Wärmekapazitäten, übernommen aus [5], hervor, wo eine andere molare Gaskonstante verwendet wurde als die im hier gezeigten Gemisch-Modell Übernommene. Die Quote R^*/R mit $R^* = 8,314\,51\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ berücksichtigt diesen Unterschied und führt daher zur exakten Lösung der Originalgleichungen für die ideale Gas-Wärmekapazität.

4.2.5 Der Reinsubstanz-Beitrag zum restlichen Teil der helmholtzschen freien Energie

Der Beitrag der restlichen Teile der reduzierten helmholtzschen freien Energie der Reinsubstanz-Zustandsgleichungen α_o^r zum restlichen Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie des Gemischs beträgt

$$\alpha_o^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) \quad (8)$$

Dabei ist

$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ der restliche Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie der Komponente i (d. h., der restliche Teil der jeweiligen, in Tabelle 2 aufgelisteten, Reinsubstanz-Zustandsgleichung) und wird angegeben durch

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},i}+1}^{K_{\text{Pol},i}+K_{\text{Exp},i}} n_{oi,k}^o \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{c_{oi,k}}} \quad (9)$$

Die Gleichungen für α_{oi}^r verwenden die gleiche Grundstruktur, wie in Anhang D.2 weiter ausgeführt. Die Werte der Koeffizienten $n_{oi,k}$ und der Exponenten $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$ und $c_{oi,k}$ für alle 21 Komponenten sind in Anhang D.2.2 angegeben.

4.2.6 Der Zusatzfunktion-Beitrag zum restlichen Teil der reduzierten helmholtzschen freien Energie

Zweck der Zusatzfunktion ist es, die Präzision des Gemisch-Modells in der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften weiter zu verbessern sowie die Parameter der reduzierenden Funktionen (siehe 4.2.7) anzupassen, wenn ausreichend präzise Versuchsdaten zur Verfügung stehen, um die Eigenschaften des Gemischs zu charakterisieren. Die Zusatzfunktion $\Delta\alpha^r$ des Mehrkomponenten-Gemischs beträgt die doppelte Summe aller binär-spezifischen und generalisierten Zusatzfunktionen, die für die binären Teilsysteme entwickelt wurden, und wird angegeben durch

$$\Delta\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (10)$$

mit

$$\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x}) = x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (11)$$

In dieser Gleichung ist die Funktion $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ der Teil der Zusatzfunktion $\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$, der nur von den reduzierten Gemisch-Größen δ und τ abhängt, wie angegeben durch

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{\text{Pol},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{\text{Pol},ij}+1}^{K_{\text{Pol},ij}+K_{\text{Exp},ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{-\eta_{ij,k}(\delta-\varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta-\gamma_{ij,k})} \quad (12)$$

Dabei

wurde $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ entweder für ein spezifisches Binär-Gemisch (eine binär-spezifische Zusatzfunktion mit binär-spezifischen Koeffizienten und Exponenten) oder für eine Gruppe von Binär-Gemischen (generalisierte Zusatzfunktion mit einheitlicher Struktur bei der Gruppe der Binär Gemische) entwickelt.

a) Binär-spezifische Zusatzfunktionen

Binär-spezifische Zusatzfunktionen wurden für die Binär-Gemische von Methan mit Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Ethan, Propan und Wasserstoff entwickelt sowie für Stickstoff mit Kohlenstoffdioxid und mit Ethan. Bei einer binär-spezifischen Zusatzfunktion ist der einstellbare Faktor F_{ij} in Gleichung (11) gleich 1.

b) Generalisierte Zusatzfunktion

Eine generalisierte Zusatzfunktion wurde für die Binär-Gemische von Methan mit n-Butan und Isobutan, von Ethan mit Propan, n-Butan und Isobutan, von Propan mit n-Butan und Isobutan und von n-Butan mit Isobutan, entwickelt. Für jedes Gemisch in der Gruppe der generalisierten Binär-Gemische ist der Parameter F_{ij} an die entsprechenden binär-spezifischen Daten angepasst (außer für das Binäre System Methan-n-Butan, wo F_{ij} gleich 1 ist).

c) Keine Zusatzfunktion

Für alle restlichen Binär-Gemische wurde keine Zusatzfunktion entwickelt und F_{ij} ist gleich Null, d. h. $\Delta\alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$ ist gleich Null. Jedoch wurden für die meisten dieser Gemische die Parameter der reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur an ausgewählte Versuchsdaten angepasst (siehe 4.2.7 und 6.2).

Die Werte der Koeffizienten $n_{ij,k}$, der Exponenten $d_{ij,k}$ und $t_{ij,k}$, sowie die Parameter $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ und $\gamma_{ij,k}$ für alle binär-spezifischen und generalisierten Zusatzfunktionen, die im hier beschriebenen Gemisch-Modell berücksichtigt wurden, sind in Anhang D.3, Tabelle D.4, angegeben. Die Anzahl der Nachkommastellen in diesen Tabellen ist wie in der ursprünglichen Veröffentlichung angegeben; die Abschneide-Wirkung ist nicht offensichtlich und alle Nachkommastellen müssen in allen Berechnungen verwendet werden. Die ungleich Null- F_{ij} Parameter sind in Tabelle D.5 aufgeführt.

ANMERKUNG Verglichen mit den reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur, ist die Zusatzfunktion im Allgemeinen von untergeordneter Bedeutung für das restliche Verhalten des Gemischs, da sie nur eine zusätzliche, kleine Restabweichung zum Gemisch-Verhalten beschreibt. Die Entwicklung einer solchen Funktion war jedoch notwendig, um die hohen Anforderungen an die Präzision des hier vorgelegten Gemisch-Modells bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Erdgasen und anderen Gemischen zu erfüllen.

4.2.7 Reduzierende Funktionen

Die reduzierten Gemisch-Größen δ und τ werden aus den Gleichungen (3) und (4), mittels der zusammensetzungsabhängigen reduzierenden Funktionen für die Gemisch-Dichte und -Temperatur, berechnet

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \left[\frac{1}{8} \right] \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (13)$$

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i} \cdot T_{c,j})^{0,5} \quad (14)$$

Diese Funktionen basieren auf quadratischen Mischungsregeln und sind somit angemessen verbunden mit physikalisch fundierten Mischungsregeln. Die binären Parameter $\beta_{v,ij}$ und $\gamma_{v,ij}$ in Gleichung (13) und $\beta_{T,ij}$ und $\gamma_{T,ij}$ in Gleichung (14) werden an Daten für binäre Gemische nach den Bedingungen $\beta_{ij} = 1/\beta_{ji}$ und $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$ angepasst. Die Werte der binären Parameter für alle Binär-Gemische sind in Tabelle E.1 von Anhang E aufgeführt. Die kritischen Parameter $\rho_{c,i}$ und $T_{c,i}$ der reinen Komponenten sind in Anhang C angegeben.

ANMERKUNG Die binären Parameter von Gleichungen (13) und (14) wurden, entsprechend der Abweichungen zwischen dem Verhalten des realen Gemischs (festgelegt durch Versuchsdaten) und dem aus den idealen Kombinationsregeln (mit β und γ festgelegt auf 1) resultierenden Verhalten für die kritischen Parameter der reinen Komponenten, angepasst. In den Fällen, in denen keine ausreichenden Versuchsdaten vorliegen, sind die Parameter von Gleichungen (13) und (14) entweder auf Eins gestellt oder auf eine solche Weise modifiziert (berechnet), so dass die kritischen Parameter der reinen Komponenten auf andere Art kombiniert werden, was sich als geeigneter für bestimmte binäre Teilsysteme (siehe auch Anhang E.1) erwiesen hat.

4.3 Thermodynamische Eigenschaften, abgeleitet aus der helmholtzschen freien Energie

4.3.1 Hintergrund

Die thermodynamischen Eigenschaften im homogenen Gas, Flüssigkeit und den überkritischen Bereichen eines Gemischs sind mit Derivaten der helmholtzschen freien Energie verbunden, hinsichtlich den reduzierten Gemisch-Größen δ und τ , wie im folgenden Abschnitt (siehe Tabelle 1) zusammenfasst. Alle thermodynamischen Eigenschaften dürfen explizit mit Bezug auf die reduzierte helmholtzsche freie Energie, α , und verschiedenen Ableitungen hiervon, geschrieben werden. Die erforderlichen Ableitungen α_τ , $\alpha_{\tau\tau}$, α_δ , $\alpha_{\delta\delta}$ und $\alpha_{\delta\tau}$ sind festgelegt wie folgt:

$$\alpha_\tau = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad \alpha_{\tau\tau} = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad \alpha_\delta = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \delta} \right)_{\tau, \bar{x}} \quad \alpha_{\delta\delta} = \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, \bar{x}} \quad \alpha_{\delta\tau} = \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \delta} \right)_{\tau, \bar{x}} \right)_{\delta, \bar{x}} \quad (15)$$

Jede Ableitung ist die Summe eines idealen Gasteils (siehe Anhang B) und eines restlichen Teils (siehe Anhang D). Die folgenden Substitutionen helfen, den Ausdruck der relevanten Beziehungen zu vereinfachen:

$$\alpha_1 = \left(\frac{\partial(\delta^2 \alpha_\delta)}{\partial \delta} \right)_{\tau, x_i} = 2\delta \alpha_\delta + \delta^2 \alpha_{\delta\delta} = 1 + 2\delta \alpha_\delta^r + \delta^2 \alpha_{\delta\delta}^r \quad (16)$$

$$\alpha_2 = -\tau^2 \left(\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\delta \alpha_\delta}{\tau} \right) \right)_{\delta, x_i} = \delta \alpha_\delta - \delta \tau \alpha_{\delta\tau} = 1 + \delta \alpha_\delta^r - \delta \tau \alpha_{\delta\tau}^r \quad (17)$$

Detaillierte Ausdrücke für α_τ , $\alpha_{\tau\tau}$, α_δ , $\alpha_{\delta\delta}$ und $\alpha_{\delta\tau}$, α_1 , und α_2 können den Anhängen B und D entnommen werden.

ANMERKUNG Zusätzlich zu den Ableitungen von α hinsichtlich der reduzierten Gemisch-Größen δ und τ , sind die Zusammensetzungs-Ableitungen von α und von den reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur, für die Berechnung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht-Eigenschaften (VLE) wie in Teil 3 dieser Internationalen Norm beschrieben, erforderlich.

4.3.2 Beziehungen für die Berechnung von thermodynamischen Eigenschaften im homogenen Bereich

Die Beziehungen zwischen üblichen thermodynamischen Eigenschaften und der reduzierten helmholtzischen freien Energie α und ihren Ableitungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die erste Spalte dieser Tabelle definiert die thermodynamischen Eigenschaften. Die zweite Spalte gibt ihre Beziehung zur reduzierten helmholtzischen freien Energie α des Gemischs an. In den Gleichungen (26), (28), (29), (30) und (31), wurden die grundlegenden Ausdrücke für die Eigenschaften c_p , w , μ_T , ϕ , und κ zusätzlich so umgewandelt, dass Werte von bereits abgeleiteten Eigenschaften zur Vereinfachung der folgenden Berechnungen verwendet werden können. Diese Herangehensweise ist nützlich bei Anwendungen, in denen mehrere oder alle der thermodynamischen Eigenschaften zu bestimmen sind.

In den Gleichungen (22) bis (27), stellen die Beziehungen der thermodynamischen Eigenschaften die molaren Mengen (d. h. Menge pro Mol, kleingeschriebene Symbole) dar. Spezifische Mengen (d. h. Menge pro Kilogramm, üblicherweise dargestellt mit großgeschriebenen Symbolen) werden erzielt durch Teilung der molaren Größen (z. B., v , u , s , h , g , c_p und c_p) durch das Molgewicht M .

Das Molgewicht M des Gemischs ist abgeleitet aus der Zusammensetzung x_i und den Molgewichten M_i der Reinsubstanzen, wie folgt

$$M(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \quad (18)$$

Die massebasierte Dichte D ist angegeben durch

$$D = \rho M \quad (19)$$

ANMERKUNG 1 Werte der Molgewichte M_i der Reinsubstanzen sind in Anhang C angegeben und aus [6] entnommen; diese Werte sind nicht identisch mit den in ISO 20765-1 und ISO 6976:1995 angegebenen Werten [7]. Jedoch sind sie identisch mit den neuesten, von der internationalen Gemeinschaft der Messtechniker übernommenen Werten. In diesen Gleichungen ist R die molare Gaskonstante; demzufolge ist R/M die spezifische Gaskonstante.

ANMERKUNG 2 Siehe Anhang B.1 für Informationen zu Bezugszuständen für Enthalpie und Entropie.

Tabelle 1 — Definitionen üblicher thermodynamischer Eigenschaften und deren Beziehung zur reduzierten helmholtzschen freien Energie α

Eigenschaft und Definition	Beziehung zu α und dessen Derivaten	
Druck $p = -(\partial\alpha/\partial v)_{T,\bar{x}}$	$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta\alpha_{\delta}^r$	(20)
Realgasfaktor $Z = p/(\rho RT)$	$Z = 1 + \delta\alpha_{\delta}^r$	(21)
Innere Energie $u = a + Ts$	$\frac{U}{RT} = \tau\alpha_{\tau}$	(22)
Entropie $s = -(\partial\alpha/\partial T)_{v,\bar{x}}$	$\frac{S}{R} = \tau\alpha_{\tau} - \alpha$	(23)
Isochore Wärmekapazität $c_v = (\partial u/\partial T)_{v,\bar{x}}$	$\frac{c_v}{R} = -\tau^2\alpha_{\tau\tau}$	(24)
Enthalpie $h = u + pv$	$\frac{h}{RT} = 1 + \delta\alpha_{\delta}^r + \tau\alpha_{\tau}$	(25)
Isobare Wärmekapazität $c_p = (\partial h/\partial T)_{p,\bar{x}}$	$\frac{c_p}{R} = -\tau^2\alpha_{\tau\tau} + \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1}$	(26)
Gibbs freie Energie $g = h - Ts$	$\frac{g}{RT} = 1 + \delta\alpha_{\delta}^r + \alpha$	(27)
Schallgeschwindigkeit $w^2 = (1/M)(\partial p/\partial \rho)_{s,\bar{x}}$	$\frac{w^2 M}{RT} = \alpha_1 - \frac{\alpha_2^2}{\tau^2\alpha_{\tau\tau}} = Z\kappa = \alpha_1 \frac{c_p}{c_v}$	(28)
Joule-Thompson-Koeffizient $\mu = (\partial T/\partial p)_{h,\bar{x}}$	$\mu R \rho = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\alpha_2^2 - \tau^2\alpha_{\tau\tau}\alpha_1} = \frac{R}{c_p} \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} - 1 \right)$	(29)
Isothermer Drosselungs-Koeffizient $\phi = (\partial h/\partial p)_{T,\bar{x}}$	$\phi \rho = 1 - \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$	(30)
Isentropenexponent $\kappa = -(v/p)(\partial p/\partial v)_{s,\bar{x}}$	$\kappa = \frac{\alpha_1}{1 + \delta\alpha_{\delta}^r} \left(1 - \frac{\alpha_2^2}{\tau^2\alpha_{\tau\tau}\alpha_1} \right) = \frac{\alpha_1}{Z} \frac{c_p}{c_v}$	(31)
Zweiter Virialkoeffizient $B = \lim_{p \rightarrow 0} (\partial Z/\partial \rho)_{T,\bar{x}}$	$B\rho_r = \lim_{\delta \rightarrow 0} (\alpha_{\delta}^r)$	(32)
Dritter Virialkoeffizient $C = \lim_{\rho \rightarrow 0} (\partial^2 Z/\partial \rho^2)_{T,\bar{x}}/2$	$C\rho_r^2 = \lim_{\delta \rightarrow 0} (\alpha_{\delta\delta}^r)$	(33)

5 Berechnungsverfahren

5.1 Eingangsgrößen

Das in dieser Norm gezeigte Verfahren verwendet reduzierte Dichte, invers reduzierte Temperatur und molare Zusammensetzung als Eingangsgrößen. Falls die massenbasierte Dichte D als Eingangsgröße verfügbar ist, dann wird ρ direkt erzielt als $\rho = D/M$, wobei $M(\bar{x})$ das durch Gleichung (18) angegebene Molgewicht ist. Für die angegebenen Werte der molaren Dichte ρ , der Temperatur T , und der molaren Zusammensetzung $\bar{x}$ können die reduzierten Gemisch-Größen δ und τ aus den Gleichungen (3) und (4), mittels reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur, die durch die Gleichungen (13) und (14) angegeben sind, berechnet werden.

Häufiger sind jedoch absoluter Druck, Temperatur und molare Zusammensetzung als Eingangsgrößen verfügbar. Folglich ist es üblicherweise notwendig, zuerst die reduzierte Dichte δ und die invers reduzierte Temperatur τ aus den verfügbaren Eingangsgrößen zu bewerten. Die Umwandlung von Temperatur zu invers reduzierter Temperatur ist in Gleichung (4) angegeben. In 5.2 ist erklärt, wie die reduzierte Dichte bei angegebenem Druck und Temperatur erzielt wird.

Für die Zusammensetzung sind die Stoffmengenanteile für die folgenden 21 Komponenten: Methan, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Ethan, Propan, n-Butan, Isobutan (2-Methylpropanol), n-Pentan, Isopentan (2-Methylbutan), n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid, Wasser, Schwefelwasserstoff, Helium und Argon. Für Erdgase und ähnliche (Mehrkomponenten-) Gemische sind die zulässigen Bereiche von Stoffmengenanteilen in 6.3 definiert. Die Summe aller Stoffmengenanteile muss 1 betragen.

ANMERKUNG 1 Falls die Summe aller Stoffmengenanteile nicht 1 innerhalb der analytischen Auflösungsgrenze beträgt, dann ist die Zusammensetzung entweder fehlerhaft oder unvollständig. Der Nutzer sollte nicht fortfahren, bis die Ursache dieses Problems erkannt und beseitigt wurde.

ANMERKUNG 2 Falls die Stoffmengenanteile von Heptanen, Oktanen, Nonanen und Dekanen unbekannt sind, dann kann die Verwendung eines zusammengesetzten C6+ -Bruches, zur Berechnung der Dichte akzeptabel sein, wo die Zusammensetzungskomponenten in einzelne Bruchteile aufgeteilt sind. VLE-Berechnungen (einschließlich Taupunkten) erzielen die besten Ergebnisse, wenn alle Komponenten im Gemisch quantifiziert sind. Die Zusammensetzungskomponentenvereinfachung (C6+) kann eine höhere Unsicherheit haben, da selbst kleine Mengen von Heptanen, Oktanen, Nonanen, Dekanen und höheren Kohlenwasserstoffen signifikanten Einfluss auf das Phasenverhalten des Gemischs haben. Der Nutzer sollte eine Empfindlichkeitsuntersuchung durchführen, um zu prüfen, ob eine bestimmte Näherung dieses Typs für den vorgesehenen Zweck geeignet ist.

ANMERKUNG 3 Zusammensetzungen, die in Volumen- oder Massenanteilen angegeben sind, müssen mittels des in ISO 14912 [8] angegebenen Verfahrens zu Stoffmengenanteilen umgewandelt werden.

5.2 Umwandlung von Druck zu reduzierter Dichte

Die Kombination der Beziehungen für die reduzierten Gemisch-Größen δ und τ (Gleichungen (3) und (4)) und Gleichung (21) führen zu folgendem Ausdruck

$$\frac{p\tau}{\delta\rho_r(\bar{x})RT_r(\bar{x})} = Z(\delta, \tau, \bar{x}) = 1 + \delta\alpha_\delta^r(\delta, \tau, \bar{x}) \quad (34)$$

Dabei ist

$$\alpha_\delta^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \left(\frac{\partial\alpha^r}{\partial\delta}\right)_{\tau, \bar{x}} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)}{\partial\delta}\right)_\tau + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left(\frac{\partial\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)}{\partial\delta}\right)_\tau \quad (35)$$

Falls die Eingangsgrößen als Druck, Temperatur und molare Zusammensetzung verfügbar sind, darf Gleichung (34) für die reduzierte molare Dichte δ aufgelöst werden. Die Ableitungen von $\alpha_{oi}^r(\delta, \tau)$ hinsichtlich δ und den beteiligten Koeffizienten und Exponenten (siehe Gleichung (9)) sind in Anhang D.2 angegeben. Die Ableitungen von $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ hinsichtlich δ und den beteiligten Koeffizienten und Exponenten (siehe Gleichungen (11) und (12)) sind in Anhang D.3 angegeben. Informationen zu den reduzierenden Funktionen sind in Anhang E aufgeführt.

Die Lösung von Gleichung (34) erfordert ein geeignetes numerisches Verfahren, aber in der Praxis kann eine Standardform eines Zustandsgleichung-Dichte-Suchalgorithmus am geeignetsten und zufriedenstellendsten sein. Solche Algorithmen verwenden üblicherweise eine anfängliche Schätzung der Dichte (z. B. die ideale Gas-Näherung für Gaszustände niedriger Dichte), gefolgt von der Berechnung des Drucks p . In einem iterativen Verfahren werden Dichtewerte in abnehmenden Schritten geändert, um die optimale Dichte zu finden, welche den bekannten Wert des Drucks innerhalb eines zuvor festgelegten Übereinstimmungsniveaus wiedergibt. Ein geeignetes Kriterium im vorliegenden Fall ist, dass der Druck p , der aus der iterativ bestimmten reduzierten Dichte δ berechnet wurde, den Eingangswert von p auf innerhalb 1 Teil in 10^6 reproduzieren muss. Der Nutzer muss sorgfältig darauf achten, zu eruieren, dass der berechnete Zustand stabil ist, da mehrere Wurzeln existieren können.

5.3 Einführung

Sobald die unabhängigen Größen reduzierte Dichte δ invers reduzierte Temperatur τ , und molare Zusammensetzung $\bar{x}$ des Gemischs bekannt sind, können die reduzierte helmholtzsche freie Energie und die anderen thermodynamischen Eigenschaften (siehe Tabelle 1) berechnet werden. Gleichung (2) formuliert die reduzierte helmholtzsche freie Energie als $\alpha = \alpha^o + \alpha^r$. Die Beziehungen für den idealen Gasteil α^o sind in den Gleichungen (6) und (7) angegeben. Die Beziehungen für den restlichen Teil α^r , welche als eine Funktion der reduzierten Dichte δ der invers reduzierten Temperatur τ , und der molaren Zusammensetzung $\bar{x}$, formuliert sind, werden in den Gleichungen (5) und (8) bis (12) festgelegt, um einen Ausdruck für α anzugeben:

$$\begin{aligned} \alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = & \sum_{i=1}^N x_i \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln \left(\frac{T_{c,i}}{T} \right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh \left(v_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \right. \\ & - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh \left(v_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \left. + \sum_{i=1}^N x_i \left[\ln \left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}} \right) + \ln x_i \right] \right. \\ & + \sum_{i=1}^N x_i \left[\sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{c_{oi,k}}} \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \left[\sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} \right. \\ & \left. + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{-n_{ij,k}(\delta-\varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta-\gamma_{ij,k})} \right] \end{aligned} \quad (36)$$

Für alle 21 Komponenten sind die Werte der Koeffizienten $n_{oi,k}^o$ und der Parameter $\vartheta_{oi,k}^o$ des idealen Gasteils der reduzierten helmholtzschen freien Energie in Anhang B angegeben. Die Werte der Koeffizienten $n_{oi,k}$ und Exponenten $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$ und $c_{oi,k}$ beim Beitrag zu den restlichen Teilen der Reinsubstanz-Zustandsgleichungen sind in Anhang D aufgeführt. Die Werte der Koeffizienten $n_{ij,k}$, der Exponenten $d_{ij,k}$ und $t_{ij,k}$ und der Parameter F_{ij} , $\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ und $\gamma_{ij,k}$ in den Zusatzfunktionen für alle relevanten Binär-Gemische, sind in Anhang D angegeben.

Ableitungen von α hinsichtlich den reduzierten Gemisch-Größen δ und τ , die für die Berechnung der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften benötigt werden, können aus den Anhängen B und D erhalten werden. Anhang B führt die Ableitungen des idealen Gasteils der reduzierten helmholtzschen freien Energie, α^o , hinsichtlich der reduzierten Dichte und der invers reduzierten Temperatur des Gemischs, auf. Ableitungen des Beitrags der restlichen Teile der Reinsubstanz-Zustandsgleichungen zur reduzierten restlichen helmholtzschen freien Energie des Gemischs, α^r , hinsichtlich der reduzierten Gemisch-Größen δ und τ , können aus Anhang D bezogen werden. Ableitungen des Beitrags der Zusatzgleichungen für Binär-Gemische zu α^r , hinsichtlich der reduzierten Gemisch-Größen δ und τ , sind ebenfalls in Anhang D angegeben.

6 Anwendungsbereiche

6.1 Reine Gase

Die Gültigkeitsbereiche von Temperatur und Druck für die Reinflüssigkeits-Zustandsgleichungen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Für diese Bereiche wurden die Gleichungen durch Versuchsdaten nachgewiesen. Die niedrigeren Temperaturen entsprechen den gerundeten Werten der Tripelpunkt-Temperaturen der Substanzen. Bei den Hauptkomponenten gelten die Gleichungen für hinauf bis zu mindestens 600 K (620° F) und Drücke, von einem perfekten Vakuumzustand bis zu 300 MPa (43 500 psia). Bei den Sekundär-Alkanen gelten die Gleichungen für bis zu mindestens 500 K (440° F) und Drücke, bis zu 35 MPa (5 075 psia). Bei den anderen Sekundär-Komponenten rangieren die Temperaturen hinauf bis zu mindestens 400 K (Wasser bis

zu 1 273 K, 1 830° F) und die Druckbereiche bis zu mindestens 100 MPa (14 500 psia). Die Extrapolation liefert angemessene Ergebnisse, bei Temperaturen und Drücken, die die aufgeführten (geprüften) Gültigkeitsbereiche weit überschreiten.

Tabelle 2 — Gültigkeitsbereich und Referenzen für die 21 Komponenten im Gemisch-Modell^a

Reinsubstanz	Verweisung	Geprüfter Gültigkeitsbereich		Anzahl Terme
		Temperatur	Druck	
		T/K	$p_{\max}/\text{MPa}$	
Hauptbestandteile				
Methan	Klimeck (2000)[9]	90 - 623	300	24
Stickstoff	Klimeck (2000)[9]	63 - 700	300	24
Kohlenstoffdioxid	Klimeck (2000)[9]	90 ^b - 900	300	22
Ethan	Klimeck (2000)[9]	90 - 623	300	24
Sekundär-Alkane				
Propan	Span & Wagner (2003)[10]	85 - 623	100	12
n-Butan	Span & Wagner (2003)[10]	134 - 693	70	12
Isobutan	Span & Wagner (2003)[10]	113 - 573	35	12
n-Pentan	Span & Wagner (2003)[10]	143 - 573	70	12
Isopentan	Lemmon & Span (2006)[11]	112 - 500	35	12
n-Hexan	Span & Wagner (2003)[10]	177 - 548	100	12
n-Heptan	Span & Wagner (2003)[10]	182 - 523	100	12
n-Oktan	Span & Wagner (2003)[10]	216 - 548	100	12
n-Nonan	Lemmon & Span (2006)[11]	219 - 600	800	12
n-Dekan	Lemmon & Span (2006)[11]	243 - 675	800	12
Weitere Sekundär-Komponenten				
Wasserstoff ^c	Kunz et al. (2007)[1]	14 - 700	300	14
Sauerstoff	Span & Wagner (2003)[10]	54 - 500 ^e	100	12
Kohlenstoffmonoxid	Lemmon & Span (2006)[11]	68 - 400	100	12
Wasser	Kunz et al. (2007)[1]	273 - 1 273	100	16
Schwefelwasserstoff	Lemmon & Span (2006)[11]	187 - 760	170	12
Helium ^d	Kunz et al. (2007)[1]	2,2 - 573	100	12
Argon	Span & Wagner (2003)[10]	83 - 520	100	12
a Das tabellierte Referenzdokument der Gleichungen für den restlichen Teil der helmholtzschen freien Energie der Reinsubstanzen. Gleichungen für die isobare Wärmekapazität im idealen Gaszustand, entnommen aus Literaturhinweis [5], wurden verwendet, um die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases für alle Komponenten abzuleiten. Aufgelistete Bereiche sind nur für volumetrische Eigenschaften (Dichte Realgasfaktor und Dampfdruck) aufgeführt. Komponenten mit anderer, niedrigerer Grenze für die ideale Wärmekapazität als die in der Tabelle aufgelistete Grenze sind: n-C₅, i-C₅, n-C₆ und n-C₇ (200 K), und H₂ und O₂ (100 K). Siehe Veröffentlichung von Jaeschke und Schley [5], für zusätzliche Informationen zu den Grenzen energetischer Eigenschaften. b Die Gleichung kann extrapoliert werden von der Tripelpunkt-Temperatur, von 216 K, hinunter zu 90 K, für die Dampfphase. c Die bei Kunz et al. [1] angegebene Gleichung stellt den Gleichgewichts-Wasserstoff dar, die volumetrischen Eigenschaften von Normal-Wasserstoff und Para-Wasserstoff sind fast die gleichen wie die für Gleichgewichts-Wasserstoff. Die Wärmekapazität-Gleichung für das von Jaeschke and Schley[5] berichtete ideale Gas ist für n-H₂. Der Unterschied bei den Wärmekapazitäten zwischen e-H₂ und n-H₂ liegt signifikant unter ca. 200 K. d Stellt Helium-4 dar. Die untere Temperaturgrenze der Zustandsgleichung ist der Lambdapunkt, an welchem Helium I in Helium II übergeht, für die gesättigte Flüssigkeit. e Die obere Grenze der Sauerstoff-Gleichung wurde erhöht auf 500 K, basierend auf kürzlichem Nachweis.				

6.2 Binär-Gemische

Tabelle 3 fasst die verfügbaren Daten für volumetrische und energetische Eigenschaften aller Binär-Gemische, die in diesem Verfahren berücksichtigt sind, zusammen. Fast die Hälfte der Daten kommen von den 15 Gemischen mit binär-spezifischen oder generalisierten Zusatzfunktionen. Die Mehrheit der Daten (etwa 65 %) beschreiben die ppT -Beziehung, etwa 25 % sind Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtszustandspunkte und etwa 9 % sind energetische Eigenschaften.

a) Spezifische Zusatzfunktionen

Tabelle 4 führt die Binär-Gemische auf, für welche entweder binär-spezifische oder generalisierte Zusatzfunktionen, mit ausreichend präzisen und umfangreichen Datensätzen, entwickelt wurden. Binär-spezifische Zusatzfunktionen sind verfügbar für die Binär-Gemische von Methan mit Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Ethan, Propan und Wasserstoff sowie für Stickstoff mit Kohlenstoffdioxid und mit Ethan (siehe auch Bild 2).

Die Versuchsdaten, die zur Prüfung der für die Binär-Gemische entwickelten Gleichungen verwendet werden, umfassen einen Bereich von etwa 80 K (–315 °F) bis 700 K (800 °F) bei Drücken bis zu 70 MPa (10 150 psia) oder mehr (z. B. 100 MPa (14 500 psia) für Methan-Kohlenstoffdioxid und 750 MPa (110 000 psia) für Methan-Stickstoff). Die Daten umfassen Zusammensetzungen von fast 0 bis 1 für alle oben aufgeführten Gemische; siehe [2] für weitere Einzelheiten.

b) Generalisierte Zusatzfunktion

Eine generalisierte Zusatzfunktion wurde für acht Binär-Gemische von Sekundär-Alkanen (siehe Tabelle 4) entwickelt. Die generalisierte Zusatzfunktion wird für die Binär-Gemische von Methan mit n-Butan und Isobutan, von Ethan mit Propan, n-Butan und Isobutan, von Propan mit n-Butan und Isobutan und von n-Butan mit Isobutan, verwendet.

Zusätzlich zu den Versuchsdaten für diese Binär-Gemische, wurden auch ausgewählte volumetrische und energetische Eigenschaften für die wohl dosierten Gemische Methan-Ethan und Methan-Propan für die Entwicklung der generalisierten Zusatzfunktion verwendet. Die Endstruktur basiert größtenteils auf präzisen und umfassenden Datensätzen für die drei Binärsysteme Methan-Ethan, Methan-Propan und Methan-n-Butan, mit mehr als 6 200 ausgewählten Datenpunkten (ca. 1 000 Datenpunkte für das Methan-n-Butan-Binärsystem). Der Temperaturbereich der Versuchsdaten, die zur Prüfung der Gleichungen auf sekundäre Binär-Alkangemische verwendet werden, umschließt rund 95 K bis 600 K (–290 °F bis 620 °F) bei Drücken bis zu 35 MPa (5 075 psia) (70 MPa für Methan-n-Butan). Die Zusammensetzungsbereiche von fast 0 bis 1 für alle oben aufgeführten Gemische; siehe [2] für weitere Einzelheiten.

c) Keine generalisierten Zusatzfunktionen

Keine Zusatzfunktion wurde für die restlichen Binär-Gemische (siehe Bild 2) entwickelt. Diese Gemische werden entweder durch begrenzte Datenmengen charakterisiert, die keine Entwicklung von binär-spezifischen oder generalisierten Zusatzfunktionen erlauben oder von geringer Bedeutung für die Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Mehrkomponenten-Erdgasen sind, aufgrund der kleinen Stoffmengenanteile der jeweiligen Komponenten. Eine Anpassung der Parameter der reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur an ausgewählte Versuchsdaten ist ausreichend und liefert gute Resultate für die meisten Binär-Gemische. Wenn keine ausreichenden Versuchsdaten vorliegen, sind die Parameter der reduzierenden Funktionen entweder auf 1 eingestellt oder auf eine solche Weise modifiziert (berechnet), so dass die kritischen Parameter der reinen Komponenten auf andere Art kombiniert sind, was sich als geeigneter für bestimmte binäre Teilsysteme (siehe auch Anhang E.1) erwiesen hat.

Für die Temperatur-, Druck- und Zusammensetzungs-Bereiche, die von den Versuchsdaten abgedeckt sind, die zur Prüfung der für die Binär-Gemische ohne Zusatzfunktion entwickelten Gleichungen verwendet werden, d. h. nur durch Anpassung der reduzierenden Funktionen für Dichte und Temperatur, siehe [2].

Tabelle 3 — Zusammenfassung der verfügbaren Daten für volumetrische und energetische Eigenschaften von Binär-Gemischen

Daten-Typ	Anzahl Datenpunkte	Temperaturbereich	Druckbereich	Zusammensetzungsbereich
		T/K	p/MPa	x
Dichte	51 442	66,9 bis 800	0,00 bis 1 027	0,00 bis 1,00
isochore Wärmekapazität	1 236	101 bis 345	67,1 ^p bis 902 ^p	0,01 bis 0,84
Schallgeschwindigkeit	2 819	157 bis 450	0,00 bis 1 971	0,01 bis 0,96
isobare Wärmekapazität	1 072	100 bis 424	0,00 bis 52,9	0,09 bis 0,93
Enthalpie-Unterschiede	1 804	107 bis 525	0,00 bis 18,4	0,05 bis 0,90
Überschüssige Molare Enthalpie	177	221 bis 373	0,8 bis 15,0	0,01 bis 0,98
gesättigte Flüssigkeitsdichte ^a	460	95,0 bis 394	0,03 bis 22,1	0,00 bis 1,00
VLE-Daten	20 161	15,5 bis 700	0,00 bis 422	0,00 bis 1,00
gesamt	79 171	15,5 bis 800	0,00 bis 1 971	0,00 bis 1,00

^a Separat aufgelistet, aufgrund eines anderen Datenformats. Gesättigte Flüssigkeits- (und Dampf-) Dichten dürfen ebenfalls wie einfache ppT tabelliert werden.

^p Dichte in $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ anstatt Druck.

Tabelle 4 — Binär-Gemische für welche spezifische oder generalisierte Zusatzfunktionen entwickelt wurden

Binär-Gemisch	Art der Zusatzfunktion	Anzahl der Terme	Art der Terme ^a
Methan-Stickstoff	binär-spezifisch	9	P (2), E (7)
Methan-Kohlenstoffdioxid	binär-spezifisch	6	P (3), E (3)
Methan-Ethan	binär-spezifisch	12	P (2), E (10)
Methan-Propan	binär-spezifisch	9	P (5), E (4)
Methan-n-Butan	generalisiert	10	P
Methan-Isobutan	generalisiert	10	P
Methan-Wasserstoff	binär-spezifisch	4	P
Stickstoff-Kohlenstoffdioxid	binär-spezifisch	6	P (2), E (4)
Stickstoff-Ethan	binär-spezifisch	6	P (3), E (3)
Ethan-Propan	generalisiert	10	P
Ethan-n-Butan	generalisiert	10	P
Ethan-Isobutan	generalisiert	10	P
Propan-n-Butan	generalisiert	10	P
Propan-Isobutan	generalisiert	10	P
n-Butan-Isobutan	generalisiert	10	P

^a „P“ gibt polynome Terme an und „E“ gibt Terme an, die, entsprechend Gleichung (12), aus polynomen und exponentiellen Ausdrücken zusammengesetzt sind. Die Zahlen in Klammern geben die jeweilige Anzahl von Kpol.- und Kexp.-Termen an.

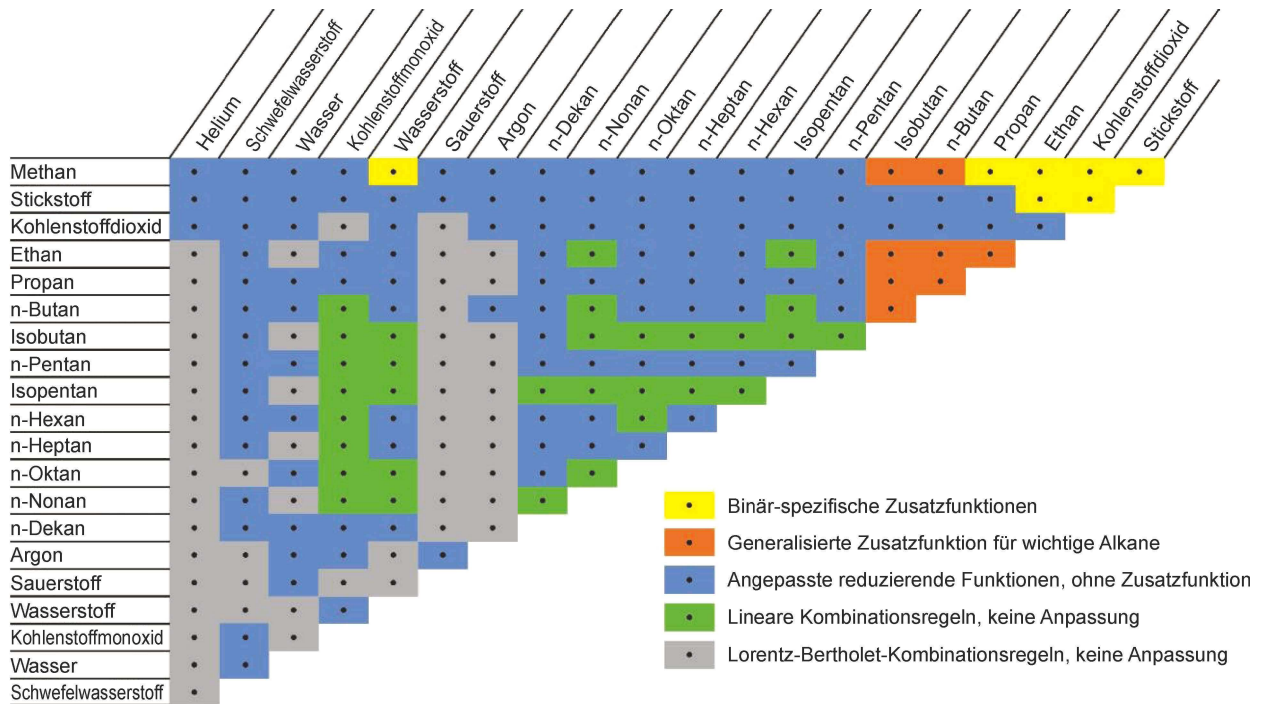


Bild 2 — Übersicht der 210 Binär-Kombinationen an, die sich aus den 21 Erdgas-Komponenten für die Entwicklung der GERG-2008-Zustandsgleichung ergeben. Das Diagramm zeigt die verschiedenen Formulierungen, die für die Binär-Gemische entwickelt wurden.

6.3 Erdgase

Tabelle 5 — Anwendungsbereiche^a

	Normalbereich	vollständiger Bereich
Druck (absolut)	$0 < p / \text{MPa} \leq 35$	$0 < p / \text{MPa} \leq 70$
Temperatur	$90 \leq T / \text{K} \leq 450$	$60 \leq T / \text{K} \leq 700$
Druck (absolut)	$0 < p / \text{psia} \leq 5\,075$	$0 < p / \text{psia} \leq 10\,150$
Temperatur	$-298 \leq T / ^\circ\text{F} \leq 350$	$-352 \leq T / ^\circ\text{F} \leq 800$
^a Die aufgeführten Bereiche sind ausschließlich für volumetrische Eigenschaften (Dichte, Realgasfaktor und Dampfdruck). Andere Eigenschaften haben eine niedrigere Temperaturgrenze von ca. 200 K. Siehe Veröffentlichung von Jaeschke und Schley [5] für zusätzliche Informationen zu den Grenzen der energetischen Gleichungen.		

Gas von Pipeline-Qualität wird allgemein als Gemisch aus verschiedenen Komponenten, mit Stoffmengenanteilen, die innerhalb der in der dritten Spalte von Tabelle 6 angegebenen Bereiche liegen. Das in ISO 20765-1 beschriebene Verfahren gilt nur für Erdgase von Pipeline-Qualität, bei Temperaturen und Drücken, die in Transport- und Verteilungsprozessen vorzufinden sind. Das in dieser Norm angegebene Verfahren gilt nicht nur für diese Bedingungen, sondern auch für einen Zwischenstufen-Zusammensetzungsbereich von Erdgas, wie in der vierten Spalte von Tabelle 6 angegeben. Präzise und umfangreiche Versuchsdatensätze sind innerhalb der Zusammensetzungsbereiche verfügbar, die in der Tabelle aufgeführt sind, und wurden verwendet, um die Qualität des hier gezeigten Verfahrens nachzuweisen (siehe 7.4). Mögliche Spurenkomponenten von Erdgasen und Details über den Umgang mit diesen, werden in Anhang F erörtert. Dieses Verfahren ist nicht anwendbar, wenn der gesamte kombinierte Gehalt aller Spurenkomponenten einen Stoffmengenanteil von 0,000 5 überschreitet.

Jenseits des Zwischenstufen-Qualitätsbereichs befindet sich der vollständige Bereich, der alle Zusammensetzungen für alle Gemisch-Komponenten umfasst, d. h., von 0 bis 1. Aufgrund begrenzter Daten sollten Ergebnisse, die für Mehrkomponenten-Gemische im vollständigen Anwendungsbereich erzielt wurden, sorgfältig ausgewertet werden. Das Verfahren kann auch für Temperaturen über 700 K (800 °F) und Drücke über 70 MPa (10 0150 psia) angewendet werden; jedoch, ist es aufgrund der begrenzten Daten schwierig, die Unsicherheit des Verfahrens (siehe Abschnitt 7) einzuschätzen.

Tabelle 6 — Stoffmengenanteil-Bereiche für Komponenten von Erdgas mit Zwischenstufen- und Pipeline-Qualität

<i>i</i>	Komponente	Stoffmengenanteile für	
		Pipeline-Qualitätsbereich	Zwischenstufen-Qualitätsbereich
1	Methan	$0,7 \leq x_{CH_4} \leq 1,00$	$0,3 \leq x_{CH_4} \leq 1,00$
2	Stickstoff	$0 \leq x_{N_2} \leq 0,20$	$0 \leq x_{N_2} \leq 0,55$
3	Kohlenstoffdioxid	$0 \leq x_{CO_2} \leq 0,20$	$0 \leq x_{CO_2} \leq 0,30$
4	Ethan	$0 \leq x_{C_2H_6} \leq 0,10$	$0 \leq x_{C_2H_6} \leq 0,25$
5	Propan	$0 \leq x_{C_3H_8} \leq 0,035$	$0 \leq x_{C_3H_8} \leq 0,14$
6 + 7	n-Butan + Isobutan ^a	$0 \leq x_{C_4H_{10}} \leq 0,015$	$0 \leq x_{C_4H_{10}} \leq 0,06$
8 + 9	n-Pentan + Isopentan ^a	$0 \leq x_{C_5H_{12}} \leq 0,005$	$0 \leq x_{C_5H_{12}} \leq 0,005$
10	n-Hexan	$0 \leq x_{C_6H_{14}} \leq 0,001$	$0 \leq x_{C_6H_{14}} \leq 0,002$
11	n-Heptan	$0 \leq x_{C_7H_{16}} \leq 0,000\ 5$	$0 \leq x_{C_7H_{16}} \leq 0,001$
12 + 13 + 14	Oktan + Nonan + Dekan ^a	$0 \leq x_{C_8+} \leq 0,000\ 5$	$0 \leq x_{C_8+} \leq 0,000\ 5$
15	Wasserstoff	$0 \leq x_{H_2} \leq 0,10$	$0 \leq x_{H_2} \leq 0,40$
16	Sauerstoff	$0 \leq x_{O_2} \leq 0,000\ 2$	$0 \leq x_{O_2} \leq 0,02$
17	Kohlenstoffmonoxid	$0 \leq x_{CO} \leq 0,03$	$0 \leq x_{CO} \leq 0,13$
18	Wasser	$0 \leq x_{H_2O} \leq 0,000\ 15$	$0 \leq x_{H_2O} \leq 0,000\ 2$
19	Schwefelwasserstoff	$0 \leq x_{H_2S} \leq 0,000\ 2$	$0 \leq x_{H_2S} \leq 0,27$
20	Helium	$0 \leq x_{He} \leq 0,005$	$0 \leq x_{He} \leq 0,005$
21	Argon	$0 \leq x_{Ar} \leq 0,000\ 2$	$0 \leq x_{Ar} \leq 0,000\ 5$

ANMERKUNG 1 Das in diesem Teil der Norm beschriebene Verfahren ist sogar für die einzelnen reinen Komponenten mit hoher Präzision (d. h. Innerhalb der experimentellen Unsicherheit) anwendbar. Die geprüften Anwendungsbereiche für Temperatur und Druck sind in Tabelle 2 angegeben.

ANMERKUNG 2 Die präzise Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Mehrkomponenten-Gemischen mit der GERG-2008-Zustandsgleichung basiert auf den präzisen und weitgefächerten Gleichungen für die binären Teilsysteme, welche mit Versuchsdaten entwickelt wurden, die generell den gesamten Zusammensetzungsbereich abdecken. Daher kann erwartet werden, dass sogar Mehrkomponenten-Erdgase mit sehr ungewöhnlicher Zusammensetzung präzise beschrieben werden.

^a Weist darauf hin, dass die Summe der Stoffmengenanteile der Komponenten den festgelegten Wert nicht überschreiten darf.

7 Unsicherheit der Zustandsgleichung

7.1 Hintergrund

Die Unsicherheiten in diesem Dokument sind für ein Vertrauensniveau von 95 % (Erweiterungsfaktor $k = 2$) angegeben. Wenn Unsicherheitsbereiche vorliegen, sollte der obere Unsicherheitswert verwendet werden, es sei denn, es werden weitere Vergleiche mit den in den Literaturhinweisen [1] und [2] angegebenen Daten gemacht, um nachzuweisen, dass der untere Unsicherheitswert für eine bestimmte Anwendung gültig ist.

7.2 Unsicherheit bei reinen Gasen

7.2.1 Erdgas-Hauptkomponenten

Die geschätzten Unsicherheiten bei berechneter Dichte und Schallgeschwindigkeit für die Erdgas-Hauptkomponenten Methan, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ethan, sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Für Methan sind mehr Details in den Bildern 3 und 4 angegeben; Details für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ethan sind in [1], [2] angegeben. Die geschätzten Unsicherheiten bei Gasphasen-Dichte und Schallgeschwindigkeit rangieren von 0,03 % bis 0,05 %, über ein breites Spektrum an Temperaturen (z. B. bis 450 K, 350 °F) und Drücken bis 30 MPa (4 350 psia). In der Flüssigphase, bei Drücken bis 30 MPa (4 350 psia), rangieren die geschätzten Unsicherheiten bei Dichten von 0,05 % bis 0,1 %. Bei höheren Temperaturen oder Drücken sind die geschätzten Unsicherheiten bei berechneter Schallgeschwindigkeit wegen weniger präzisen Daten generell höher als bei berechneter Dichte.

7.2.2 Sekundär-Alkane

Die geschätzten Unsicherheiten bei berechneter Dichte, Schallgeschwindigkeit und isobarer Wärmekapazität für die Sekundär-Alkane Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan und n-Dekan, sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Für berechnete Dichten wurde eine Unsicherheit von 0,2 % geschätzt, während Berechnungen von Schallgeschwindigkeit und isobarer Wärmekapazität geschätzte Unsicherheiten zwischen 1 % und 2 % haben.

Tabelle 7 — Unsicherheiten der Zustandsgleichungen für die Erdgas-Hauptkomponenten Methan, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ethan, hinsichtlich unterschiedlicher thermodynamischer Eigenschaften

	Dichte	Schallgeschwindigkeit
Gasphase^a		
$p \leq 30 \text{ MPa}$ (4 350 psia)	0,03 % bis 0,05 %	0,03 % bis 0,05 % ^b
$p > 30 \text{ MPa}^c$ (4 350 psia)	0,1 % bis 0,5 %	0,5 % ^d
Flüssigphase		
$p \leq 30 \text{ MPa}$ (4 350 psia)	0,05 % bis 0,1 %	0,5 % bis 1,5 % ^e
$p > 30 \text{ MPa}^c$ (4 350 psia)	0,5 % ^f	1,5 % ^g
gesättigte Flüssigkeit	0,05 % ^h	
gesättigter Dampf	0,05 %	
^a für Temperaturen bis 450 K (350 °F); Unsicherheiten bei höheren Temperaturen sind in den Bildern 3 und 4 für Methan und in Literaturhinweis [2] für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ethan angegeben. ^b Diese Unsicherheit ist nicht über die gesamten, in der Tabelle festgelegten, Temperatur- und Druckbereiche gültig; weitere Details sind in Bild 4 für Methan und in Literaturhinweis [2] für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ethan, angegeben. ^c Zustände bei Drücken $p > 100 \text{ MPa}$ (14500 psia) sind, aufgrund ihrer begrenzten technischen Relevanz, nicht in der Tabelle enthalten, aber können aus den Bildern 3 und 4 für Methan und aus Literaturhinweis [2] für Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Ethan, bezogen werden. ^d für Methan; (1 bis 2) % für Stickstoff, (0,5 bis 1) % für Kohlenstoffdioxid, und ≥ 2 % für Ethan; siehe Literaturhinweis [2]. ^e für Methan; 1 % ($p \leq 20 \text{ MPa}$, 2900 psia) für Stickstoff, (0,5 bis 1) % für Kohlenstoffdioxid, und (1 bis 2) % für Ethan; siehe Literaturhinweis [2]. ^f für Methan, Stickstoff und Ethan; 1 % für Kohlenstoffdioxid. ^g für Methan; ≥ 2 % ($p > 20 \text{ MPa}$, 2900 psia) für Stickstoff, (0,5 bis 1) % für Kohlenstoffdioxid, und ≥ 2 % für Ethan; siehe Literaturhinweis [2]. ^h für Methan, Stickstoff und Kohlendioxid; 0,1 % für Ethan.		

Tabelle 8 — Unsicherheiten der Zustandsgleichungen für Propan, n-Butan, Isobutan, n-Pentan, Isopentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, Schwefelwasserstoff, Sauerstoff und Argon, bei verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften

Druckbereich	Unsicherheit in					
	$\rho(T,p)$	$w(T,p)$	$c_p(T,p)$	$p_s(T)$	$\rho'(T)$	$\rho''(T)$
$p \leq 30 \text{ MPa}$ (4 350 psia) ^a	0,2 % ^b	(1 bis 2) % ^c	(1 bis 2) % ^c	0,2 % ^d	0,2 %	0,4 % ^{d,e}
$P > 30 \text{ MPa}$ (4 350 psia) ^f	0,5 %	2 %	2 %	—	—	—

a Größere Unsicherheiten existieren im erweiterten kritischen Bereich.

b Im erweiterten kritischen Bereich, wird $\Delta p/p$ verwendet anstatt $\Delta \rho/\rho$.

c 1 % in gasförmigen und gas-ähnlichen überkritischen Zuständen, 2 % in flüssigen und flüssigkeits-ähnlichen Zuständen.

d Größere relative Unsicherheiten können sich aus kleinen Dampfdrücken und deren entsprechenden gesättigten Dampfdrücken ergeben.

e Kombinationen der Unsicherheiten der Gasdichten und Dampfdrücke; Versuchsdaten mit Unsicherheiten dieses Niveaus sind nur für einige Substanzen verfügbar.

f Zustände bei Drücken $p > 100 \text{ MPa}$ (14 500 psia) sind nicht enthalten, aufgrund ihrer begrenzten technischen Relevanz.

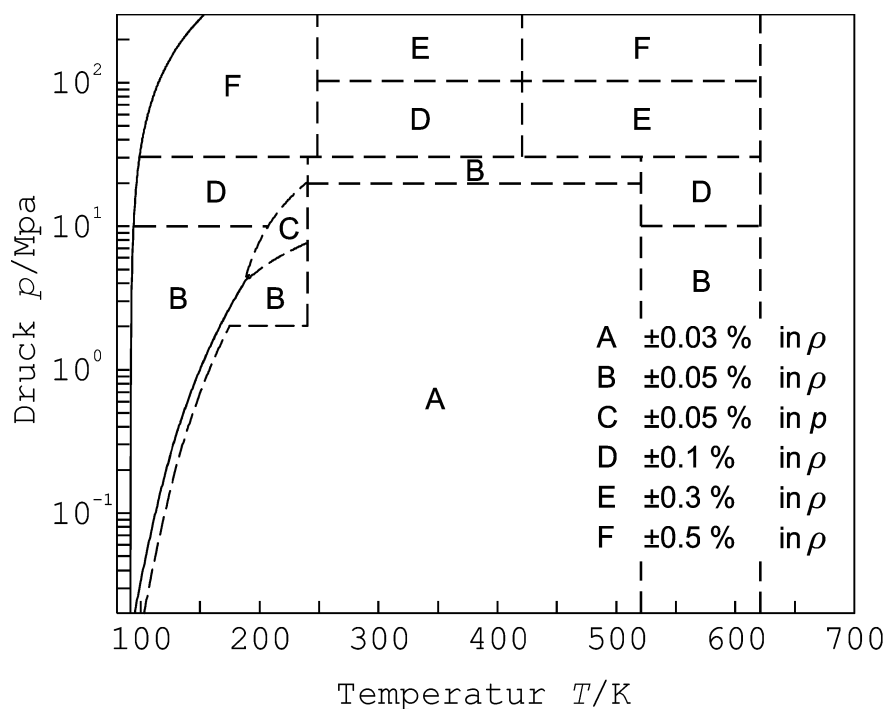


Bild 3 — Unsicherheits-Diagramm für Dichten von Methan, die aus der GERG-2008-Zustandsgleichung berechnet wurden

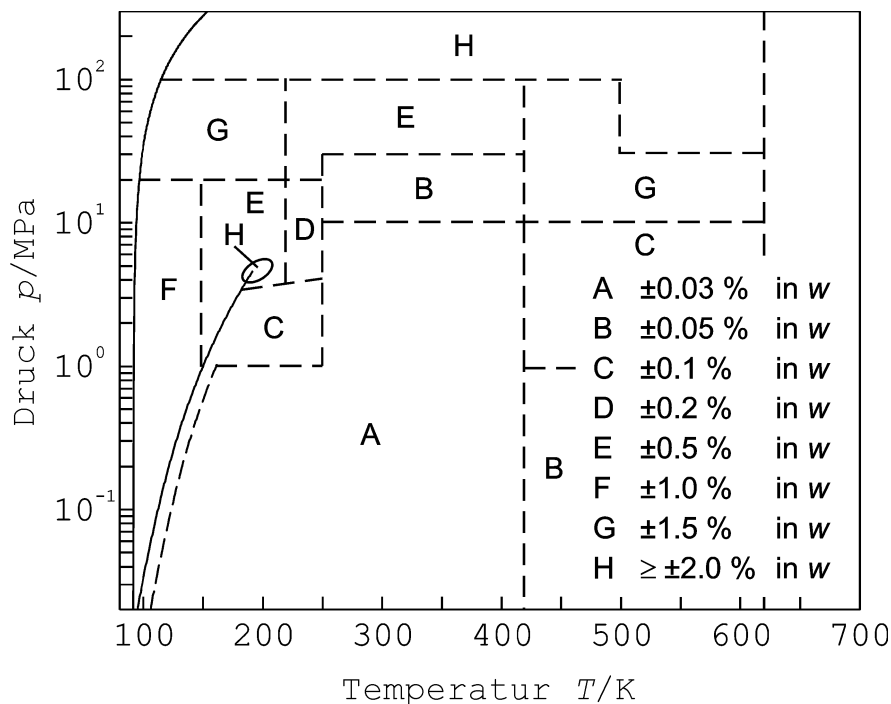


Bild 4 — Unsicherheits-Diagramm für Schallgeschwindigkeiten von Methan, die aus der GERG-2008-Zustandsgleichung berechnet wurden

7.2.3 Weitere Sekundär-Komponenten

Bei Sauerstoff und Argon sind die geschätzten Unsicherheiten bei berechneter Dichte, Schallgeschwindigkeit und isobarer Wärmekapazität, wie in Tabelle 8 für die Sekundär-Alkane angegeben.

Die geschätzten Unsicherheiten bei berechneter Dichte für andere Sekundär-Komponenten, nämlich Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Schwefelwasserstoff und Helium, bei überkritischen Temperaturen und für Drücke bis 30 MPa (4 350 psia), betragen weniger als 0,2 % und betragen bei höheren Drücken weniger als 0,5 %. Im Allgemeinen können höhere Unsicherheiten in der Flüssigphase und bei anderen thermodynamischen Eigenschaften auftreten.

Für Wasserstoff, bei Temperaturen über 270 K (26 °F) und bei Drücken bis 30 MPa (4350 psia), beträgt die Unsicherheit in berechneter Dichte weniger als 0,1 %. Bei Drücken über 30 MPa ist die Unsicherheit in Dichte etwas höher, etwa (0,2 bis 0,3) %. Die Gleichungen für Wasserstoff und Helium sind für Gültigkeit bei niedrigen (absoluten) Temperaturen ausgelegt, die in ihren unter- und überkritischen Bereichen auftreten. Das ist besonders wichtig beim hier gezeigten Gemisch-Modell, da der reduzierte Temperaturbereich $1,2 \leq T/T_c \leq 1,8$ dem Bereich, in dem die höchste Präzision in der Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von typischen Erdgasen gefordert wird, entspricht.

Bei Wasser haben die berechneten Flüssigkeitsdichten und Dampfdrücke eine geschätzte Unsicherheit von 0,2 %. Andere Eigenschaften haben höhere Unsicherheiten, wie in den Literaturhinweisen [1], [2] beschrieben.

7.3 Unsicherheit bei Binär-Gemischen

Die genauesten Binär-Gemischdaten wurden für die Entwicklung der GERG-2008-Zustandsgleichung verwendet. Jedoch wurden in Bereichen, für die diese Daten nicht verfügbar waren, ebenfalls weniger präzise Daten bei der Entwicklung und Bewertung der Gleichung berücksichtigt. Versuchsdaten für Mehrkomponenten-Gemische wurden nur zum Nachweis der Qualität der Gleichung verwendet. Die Gesamt-Unsicherheiten der genauesten experimentellen Binär- und Mehrkomponenten-Gemischdaten hinsichtlich ausgewählter thermodynamischer Eigenschaften sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die tabellierten Werte geben die niedrigst möglichen Unsicherheiten wieder, die durch das hier gezeigte Gemisch-Modell erzielt werden können. Die entsprechenden Versuchsergebnisse basieren auf modernen Messtechniken, die aktuelle Qualitätsnormen erfüllen. Im Gegensatz zu den angegebenen experimentellen Unsicherheiten für Eigenschaften reiner Flüssigkeiten, die mit neuesten Techniken gemessen wurden, sind die geschätzten experimentellen Unsicherheiten von Gemischen, die mit den gleichen Vorrichtungen gemessen wurden im Allgemeinen höher, aufgrund des Beitrags der Unsicherheit zur Gemisch-Zusammensetzung.

Über weite Bereiche von Temperatur, Druck und Zusammensetzung, sind die unten tabellierten Unsicherheiten zumeist gültig für jene Binär-Systeme, für die binär-spezifische Zusatzfunktionen entwickelt wurden, siehe 6.2 und Tabelle 4. Aufgrund begrenzter Versuchsdaten (z. B. präzise Messungen der Schallgeschwindigkeit sind nur für einige Binär-Systeme verfügbar) sind die Unsicherheiten teilweise gültig für die restlichen Binär-Gemische, einschließlich den Binär-Systemen, für welche eine generalisierte Zusatzfunktion entwickelt wurde, siehe 6.2 und [1].

Allgemeine Schätzungen der Unsicherheiten der GERG-2008-Zustandsgleichung in der Beschreibung ausgewählter thermodynamischer Eigenschaften sind in Tabelle 10 aufgeführt. Die verschiedenen Binär-Gemische werden durch angepasste reduzierende Funktionen mit einer binär-spezifischen Zusatzfunktion, angepasste reduzierende Funktionen mit einer generalisierten Zusatzfunktion oder nur durch angepasste reduzierende Funktionen (ohne Zusatzfunktion) unterschieden. Unsicherheitswerte sind für verschiedene Drücke, Temperaturen und (ungefähre) reduzierte Temperaturbereiche angegeben.

Tabelle 9 — Relative experimentelle Unsicherheiten der genauesten Binär- und Mehrkomponenten-Gemischdaten

Daten-Typ	Eigenschaft	Relative Unsicherheit
Dichte (Gasphase)	$\Delta\rho/\rho$	$\leq (0,05 \text{ bis } 0,1) \%$
Dichte (Flüssigphase)	$\Delta\rho/\rho$	$\leq (0,1 \text{ bis } 0,3) \%$
Isochore Wärmekapazität	$\Delta c_v/c_v$	$\leq (1 \text{ bis } 2) \%$
Schallgeschwindigkeit (Gasphase)	$\Delta w/w$	$\leq (0,05 \text{ bis } 0,1) \%$
Isobare Wärmekapazität	$\Delta c_p/c_p$	$\leq (1 \text{ bis } 2) \%$
Enthalpie-Unterschiede (Gasphase)	$\Delta(\Delta h)/\Delta h$	$\leq (0,2 \text{ bis } 0,5) \%$
Gesättigte Flüssigkeitsdichte	$\Delta\rho'/\rho'$	$\leq (0,1 \text{ bis } 0,2) \%$
VLE-Daten	$\Delta p_s/p_s$	$\leq (1 \text{ bis } 3) \%$
ANMERKUNG Δh gibt einen Unterschied zwischen zwei Zustandspunkten, $h(T_2, p_2) - h(T_1, p_1)$ an.		

Tabelle 10 — Unsicherheit der GERG-2008-Zustandsgleichung bei der Beschreibung ausgewählter volumetrischer und energetischer Eigenschaften verschiedener Binär-Gemische^a

Gemischbereich ^b	angepasste reduzierende Funktionen mit a		nur angepasste reduzierende Funktionen (keine Zusatzfunktion)
	binär-spezifische Zusatzfunktion	generalisierte Zusatzfunktion	
Gasphase 0 – 30 MPa (4 350 psia) $1,2 \leq T/T_r \leq 1,4$	$\Delta\rho/\rho \leq 0,1 \%$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,1 \text{ bis } 0,2) \%$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,5 \text{ bis } 1) \%$
Gasphase 0 – 30 MPa (4 350 psia) $1,4 \leq T/T_r \leq 2,2$	$\Delta\rho/\rho \leq 0,1 \%$	$\Delta\rho/\rho \leq 0,1 \%$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,3 \text{ bis } 0,5) \%$
Gasphase 0 – 20 MPa (2 900 psia) $1,2 \leq T/T_r \leq 1,4$	$\Delta w/w \leq 0,1 \%$	$\Delta w/w \leq 0,5 \%$	$\Delta w/w \leq 1 \%$
Gasphase 0 bis 20 MPa (2 900 psia) $1,4 \leq T/T_r \leq 2,2$	$\Delta w/w \leq 0,1 \%$	$\Delta w/w \leq 0,3 \%$	$\Delta w/w \leq 0,5 \%$
Saturierter Flüssigzustand $100 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$ ($-280 \text{ °F} \leq T \leq -208 \text{ °F}$)	$\Delta\rho'/\rho' \leq (0,1 \text{ bis } 0,2) \%$	$\Delta\rho'/\rho' \leq (0,2 \text{ bis } 0,5) \%$	$\Delta\rho'/\rho' \leq (0,5 \text{ bis } 1) \%$
Flüssigphase 0 – 40 MPa (5 800 psia) $T/T_r \leq 0,7$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,1 \text{ bis } 0,3) \%$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,2 \text{ bis } 0,5) \%$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,5 \text{ bis } 1) \%$
^a Die relative Unsicherheit in isobarer und isochorer Wärmekapazität wird auf weniger als (1 bis 2) % in den homogenen Gas-, Flüssigkeits- und überkritischen Bereichen geschätzt, unabhängig vom Typ der Binär-Gleichung. ^b Bei einem typischen mageren Erdgas oder flüssigen Erdgas entsprechen Temperaturen von 140 K (–208 °F), 250 K (–10 °F), 300 K (80 °F), und 350 K (170 °F) reduzierten Temperaturen $T/T_r(\bar{x}) = 1/\tau$ von ca.: 0,7; 1,3; 1,5; und 1,8.			

Aus Tabelle 10 ist ersichtlich, dass Binär-Systeme mit einer binär-spezifischen Zusatzfunktion im Allgemeinen die niedrigste Unsicherheit bei den verschiedenen Eigenschaften haben, verglichen mit den anderen Binär-Systemen, die entweder eine generalisierte Zusatzfunktion oder nur modifizierte Reduzier-Parameter besitzen. Gasphasen-Dichten und Schallgeschwindigkeiten haben Unsicherheiten von $\leq 0,1 \%$ bei Binär-Gemischen mit einer binär-spezifischen Zusatzfunktion. Die relative Unsicherheit in isobarer und isochorer Wärmekapazität wird auf weniger als (1 bis 2) % in den homogenen Gas-, Flüssigkeits- und überkritischen Bereichen geschätzt, unabhängig vom Typ der Binär-Gleichung.

7.4 Unsicherheit bei Erdgasen

Die GERG-2008-Breitspektrum-Zustandsgleichung für Erdgase und andere (Mehrkomponenten- und Binär-) Gemische, die aus den in Tabelle 6 aufgeführten Komponenten besteht, ist gültig in der Gasphase, in der Flüssigphase, im überkritischen Bereich und für Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts-Zustände. Für Erdgase und ähnliche Gemische wurden Normal- und vollständiger Bereich definiert. Die Hochrechnung zu Temperaturen und Drücken liefert angemessene Ergebnisse, sogar weit über den Anwendungsbereich hinaus. Die geschätzten Unsicherheiten für die unterschiedlichen Anwendungsbereiche basieren, wie unten beschrieben, auf der Darstellung der verfügbaren Versuchsdaten für verschiedene thermodynamische Eigenschaften von Erdgasen und anderen Mehrkomponenten-Gemischen mit der GERG-2008-Zustandsgleichung, wie in Tabelle 11 zusammengefasst.

Im Allgemeinen gibt es keine Einschränkungen im Zusammensetzungsbereich von Binär- und Mehrkomponenten-Gemischen. Aber, da die geschätzte Unsicherheit der GERG-2008-Zustandsgleichung auf den Versuchsdaten basiert, die für die Entwicklung und Bewertung der Gleichung verwendet werden, ist die Unsicherheit für Zusammensetzungsbereiche, die nicht durch Versuchsdaten abgedeckt sind, größtenteils unbekannt. Die Datensituation ermöglicht nur fundierte Unsicherheitsschätzungen für ausgewählte Eigenschaften und Teile der Flüssigkeits- ppT -Oberfläche.

Die meisten der verfügbaren Versuchsdaten für Mehrkomponenten-Gemische beschreiben die ppT -Relation von Erdgasen und ähnlichen Gemischen in der Gasphase. Der Großteil dieser Daten umschließt den Temperaturbereich $270\text{ K} \leq T \leq 350\text{ K}$, bei Drücken bis 30 MPa [1], [2] und gemessen als Erdgas von Pipeline-Qualität. Es gibt eine Anzahl von verfügbaren, zusätzlichen Versuchsdaten, die den Zusammensetzungsbereich von Erdgas mit Zwischenstufen-Qualität festlegen, z. B. Messungen reicher Gase mit vergleichsweise hohem Gehalt an Kohlenstoffdioxid, Ethan, Propan und n-Butan; siehe Tabelle 6 bezüglich der für Erdgase mit Pipeline- und Zwischenstufen-Qualität festgelegten Zusammensetzungsbereiche. Wie in 6.3 erwähnt, sind Erdgase von Pipeline-Qualität eine Untergruppe der Erdgase von Zwischenstufen-Qualität.

Tabelle 11 — Zusammenfassung der verfügbaren Daten für volumetrische und energetische Eigenschaften von Erdgasen und anderen Mehrkomponenten-Gemischen

Daten-Typ ^a	Anzahl Datenpunkte	umschlossene Bereiche		maximale Anzahl von Komponenten
		Temperatur	Druck	
		T/K	p/MPa	
Dichte	21 769	91,0 bis 573	0,03 bis 99,9	18
Schallgeschwindigkeit	1 337	213 bis 414	0,00 bis 70,0	13
Isobare Wärmekapazität	325	105 bis 350	0,5 bis 30,0	8
Enthalpie-Unterschiede	1 166	105 bis 422	0,2 bis 16,5	10
Gesättigte Flüssigkeitsdichte	124	105 bis 251	0,04 bis 3,2	8
VLE-Daten	2 284	77,8 bis 450	0,1 bis 27,6	4
Gesamt	27 005	77,8 bis 573	0,00 bis 99,9	18

^a Weitere Daten, die nicht in Tabelle 11 enthalten sind, wurden zum Nachweis der Qualität der GERG-2008-Zustandsgleichung, z. B. kürzliche Taupunkt-Messungen für eine Anzahl verschiedener Erdgase und anderer Mehrkomponenten-Gemische, siehe [1], [2].

7.4.1 Unsicherheit im Normal- und im Zwischenstufen-Anwendungsbereich von Erdgas

Der Normalbereich der Anwendbarkeit von Erdgasen umfasst den Temperaturbereich $90\text{ K} \leq T \leq 450\text{ K}$ für Drücke bis 35 MPa, siehe 6.3, Tabelle 5. Dieser Bereich entspricht der Verwendung der Gleichung sowohl bei Standard- als auch bei hochentwickelten technischen Anwendungen, z. B. Pipeline-Transport, Erdgas-Speicherung und verbesserte Prozesse mit verflüssigtem Erdgas. Geschätzte Unsicherheiten für die Zusammensetzungs-Untergruppen „Erdgas von Pipeline-Qualität“ und „Erdgas von Zwischenstufen-Qualität“ sind zusammengefasst in Tabelle 12.

Tabelle 12 — Unsicherheit der GERG-2008-Zustandsgleichung in der Beschreibung ausgewählter volumetrischer und energetischer Eigenschaften

Erdgas von Pipeline-Qualität	Temperaturbereich	Druckbereich	Unsicherheit
Dichte, Gasphase	$250 \leq T/\text{K} \leq 450$	$p/\text{MPa} \leq 35$	$\Delta\rho/\rho \leq 0,1\%$
Dichte, Flüssigphase	$100 \leq T/\text{K} \leq 140$	$p/\text{MPa} \leq 40$	$\Delta\rho/\rho \leq (0,1 \text{ bis } 0,5)\%$
gesättigte Flüssigkeitsdichte	$100 \leq T/\text{K} \leq 140$		$\Delta\rho'/\rho' \leq (0,1 \text{ bis } 0,3)\%$

Erdgas von Pipeline-Qualität	Temperaturbereich	Druckbereich	Unsicherheit
Schallgeschwindigkeit, Gasphase	$250 \leq T/K \leq 270$	$p/\text{MPa} \leq 12$	$\Delta w/w \leq 0,1 \%$
	$270 \leq T/K \leq 450$	$p/\text{MPa} \leq 20$	$\Delta w/w \leq 0,1 \%$
	$250 \leq T/K \leq 270$ $250 \leq T/K \leq 450$	$12 \leq p/\text{MPa} \leq 20$ $20 \leq p/\text{MPa} \leq 30$	$\Delta w/w \leq (0,2 \text{ bis } 0,3) \%$ $\Delta w/w \leq (0,2 \text{ bis } 0,3) \%$
Enthalpie-Unterschiede (Gas)	$250 \leq T/K \leq 350$	$p/\text{MPa} \leq 20$	$\Delta(\Delta h)/\Delta h \leq (0,2 \text{ bis } 0,5) \%$
Enthalpie-Unterschiede, Flüssigphase			$\Delta(\Delta h)/\Delta h \leq (0,5 \text{ bis } 1,0) \%$
isobare und isochore Wärmekapazitäten, Gas- und Flüssigphasen			$\Delta c_p/c_p$ oder $\Delta c_v/c_v \approx (1 \text{ bis } 2) \%$
Zwischenstufen-Bereich^a	Molgewicht	Druckbereich	Unsicherheit
Dichte, Gasphase	$M \leq 26 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$	$p/\text{MPa} \leq 30$	$\Delta \rho/\rho \leq 0,1 \%$
	$M > 26 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$	$p/\text{MPa} \leq 30$	$\Delta \rho/\rho \leq (0,1 \text{ bis } 0,3) \%b$
a Für reiche Erdgase, d. h. Für Erdgas-Gemische, die vergleichsweise große Mengen an Kohlenstoffdioxid, Ethan, Propan und weiterer Sekundär-Alkane enthalten, ist der geprüfte Temperaturbereich $280 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ ($44^\circ \text{F} \leq T \leq 70^\circ \text{F}$). b Für Gemische mit Molgewichten $M > 30 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ und Zusammensetzungen innerhalb der in Tabelle 6 aufgeführten Grenzen, wird der obere Unsicherheitswert der Dichte geschätzt auf 0,5 %.			

7.4.1.1 Erdgas von Pipeline-Qualität

Dichtedaten in der Gasphase für Erdgase von Pipeline-Qualität sind durch die Gleichung mit einer Unsicherheit von $\Delta \rho/\rho \leq 0,1 \%$ über dem Temperaturbereich $250 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ ($-10^\circ \text{F} \leq T \leq 350^\circ \text{F}$) und für Drücke bis 35 MPa (5 075 psia) beschrieben. Die Unsicherheit in der Schallgeschwindigkeit beträgt ebenfalls weniger als 0,1 %. Aufgrund begrenzter Versuchsdaten ist diese Unsicherheit jedoch auf Drücke unter 20 MPa (2 900 psia) beschränkt und bei Temperaturen unter 270 K (26 °F) ist sie auf Drücke unter 12 MPa (1 740 psia) beschränkt. Die genauesten flüssigen oder gesättigten Flüssigkeitsdichte-Daten sind beschrieben auf innerhalb 0,1 % bis 0,3 %, was in Übereinstimmung mit der geschätzten experimentellen Unsicherheit der Messungen steht.

7.4.1.2 Erdgas von Zwischenstufen-Qualität

Dieser Qualitätsbereich von Erdgasen erweitert den Zusammensetzungsbereich der Erdgase von Pipeline-Qualität. Der Zwischenstufen-Zusammensetzungsbereich ist fast identisch mit dem Zusammensetzungsbereich, der durch die Versuchsdaten für Erdgas und ähnliche Mehrkomponenten-Gemische abgedeckt ist, einschließlich mehrerer Datensätze für Erdgase, die synthetische Gemische enthalten, ternäre Gemische von Erdgas-Hauptkomponenten und reiche Erdgase. Reiche Erdgase enthalten große Mengen von Kohlenstoffdioxid (Stoffmengenanteil bis 0,20), Ethan (bis 0,18), Propan (bis 0,14), n-Butan (bis 0,06), n-Pentan (0,005) und n-Hexan (0,002).

Für Gemische, die innerhalb des in Tabelle 6 definierten Zwischenstufen-Zusammensetzungsbereichs fallen, beträgt die geschätzte Unsicherheit bei Gasphasen-Dichte $\leq 0,1 \%$ für Molgewichte $M \leq 26 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$; siehe Gleichung (18) für die Berechnung des Molgewichts aus der vorliegenden Gemisch-Zusammensetzung. Für Gemische mit Molgewichten $M > 26 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ beträgt die Unsicherheit in der Gasphasen-Dichte 0,1 % bis 0,3 %. Für andere thermodynamische Eigenschaften, können, aufgrund der begrenzten Datensituation, keine fundierten Schätzungen der Unsicherheit angegeben werden.

ANMERKUNG 1 Für reiche Erdgase ist die untere Temperaturgrenze erhöht, weil die Taupunkt-Temperaturen für diese Art von Gemischen beträchtlich höher sind, welche vergleichsweise große Mengen von Kohlenstoffdioxid, Ethan, Propan und der weiteren Sekundär-Alkane enthalten.

ANMERKUNG 2 Innerhalb der für Erdgas von Pipeline-Qualität definierten Stoffmengenanteil-Grenzen ist das Molgewicht jedes Gemischs immer niedriger als $26 \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$.

7.4.2 Unsicherheit im vollständigen Anwendbarkeitsbereich und Kalkulation von Eigenschaften über diesen Bereich hinaus

Der vollständige Anwendungsbereich umschließt Temperaturen von $60 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$ ($-352 \text{ °F} \leq T \leq 800 \text{ °F}$) und Drücke bis 70 MPa (10 150 psia). Die Unsicherheit der Gleichung in der Gasphasen-Dichte, bei Temperaturen und Drücken innerhalb dieses Bereiches, beträgt rund (0,2 bis 0,5) %, außer, bei Zuständen nahe des kritischen Bereiches. Für bestimmte Gemische umschließt der vollständige Anwendungsbereich Temperaturen von $T > 700 \text{ K}$ (800 °F) und Drücke von $p > 70 \text{ MPa}$ (10 150 psia). Zum Beispiel beschreibt die Gleichung präzise Gasphasen-Dichtedaten von Luft auf innerhalb $\pm(0,1 \text{ bis } 0,2) \%$ bei Temperaturen bis 900 K und Drücken bis 90 MPa . Für andere thermodynamische Eigenschaften, können, aufgrund der begrenzten Datensituation außerhalb des normalen Anwendungsbereiches, keine fundierten Schätzungen der Unsicherheit angegeben werden.

Wenn größere Unsicherheiten akzeptabel sind, haben Prüfungen gezeigt, dass die Gleichung angemessen außerhalb des vollständigen Anwendungsbereiches verwendet werden kann. Zum Beispiel werden Dichte-Daten (häufig von fraglicher und geringer Genauigkeit) für bestimmte Binär-Gemische beschrieben auf innerhalb $\pm(0,5 \text{ bis } 1) \%$, bei Drücken bis 100 MPa und mehr.

7.5 Unsicherheiten bei anderen Eigenschaften

Für Erdgas von Pipeline-Qualität haben ähnliche Arten von Eigenschaften ähnliche Unsicherheiten wie die in Tabelle 12 aufgelisteten. Zum Beispiel haben Energien und Entropien ähnliche Unsicherheiten wie die bei Enthalpie und Unsicherheiten in Joule-Thompson-Werten sind ähnlich den Unsicherheiten in Wärmekapazitäten.

7.6 Auswirkung von Eingangsgrößen-Unsicherheiten

Der Nutzer sollte erkennen, dass Unsicherheiten bei den Eingangsgrößen, üblicherweise Druck, Temperatur und Zusammensetzung aus Stoffmengenanteilen, zusätzliche Auswirkungen auf die Unsicherheit jedes berechneten Ergebnisses haben werden. Bei den bisher angegebenen Unsicherheiten für berechnete Ergebnisse wird angenommen, dass die Eingangsdaten genau sind. Bei jeder Einzelanwendung, bei der die zusätzliche Unsicherheit wichtig sein könnte, sollte der Nutzer Empfindlichkeitsprüfungen durchführen, um deren Ausmaß zu bestimmen.

8 Angabe von Ergebnissen

Ergebnisse für die thermodynamischen Eigenschaften müssen mit der Anzahl der signifikanten Zahlen angegeben werden, die den in Tabellen 7 bis 10 aufgeführten Unsicherheiten entsprechen. Im Bericht müssen Temperatur, Druck (oder Dichte) sowie die detaillierte Zusammensetzung, auf die sich die Ergebnisse beziehen, erfasst werden. Das verwendete Berechnungsverfahren muss durch Bezug auf ISO 20765-2, Erdgas — Berechnung thermodynamischer Eigenschaften, ermittelt werden.

Zum Beispiel, bei purem Methan bei 25 °C , $0,101 \text{ 325 MPa}$, ist Z als $0,998 \text{ 251 1}$ berechnet. Nimmt man die erweiterte Unsicherheit aus Tabelle 7 als Gasphasen-Dichte, $0,03 \%$, ergibt dies $0,000 \text{ 299 48}$. Dies wird auf zwei signifikante Zahlen gerundet, $0,000 \text{ 30}$, und Z wird angegeben in Übereinstimmung mit dieser Unsicherheit, d. h., $0,998 \text{ 25}$. Somit wäre anzugeben Z (Methan, $298,15 \text{ K}$, $0,101 \text{ 325 MPa}$) $= 0,998 \text{ 25} \pm 0,000 \text{ 30}$ (95 % Vertrauensbereich).

Als zweites Beispiel, für pures, flüssiges Methan, bei dessen normalem Siedepunkt (111,66 K, 0,101 325 MPa), ist Z als 0,004 145 252 berechnet. Nimmt man die erweiterte Unsicherheit aus Tabelle 7 als Gasphasen-Dichte, 0,05 %, ergibt dies 0,000 002 072 6. Dies wird auf zwei signifikante Zahlen gerundet, 0,000 002 1, und Z wird angegeben in Übereinstimmung mit dieser Unsicherheit, d. h., 0,004 145 3. Somit wäre anzugeben Z (Methan, 111,66 K, 0,101 325 MPa) = 0,004 145 3 $\pm$ 0,000 002 1 (95 % Vertrauensbereich).

Zum Nachweis von Berechnungen und Folgeberechnungen, basierend auf thermodynamischen Eigenschaften, die mittels dieses Standards erzielt wurden, kann es angemessen sein, die zusätzlichen Nachkommastellen weiterzuführen (siehe Beispielberechnungen in Anhang G).

Anhang A (normativ)

Symbole und Einheiten

Symbol	Bedeutung	erste Verwendung Symbol	Einheiten
a	molare helmholtzsche freie Energie	Gleichung (1)	kJ/kmol
B	zweiter Virialkoeffizient	Gleichung (32)	m ³ /kmol
c	Dichte-Exponent	Gleichung (9)	—
c_p	molare isobare Wärmekapazität	Gleichung (26)	kJ/(kmol · K)
c_v	molare isochore Wärmekapazität	Gleichung (24)	kJ/(kmol · K)
C	dritter Virialkoeffizient	Gleichung (33)	m ⁶ /kmol ²
C_v	spezifische isochore Wärmekapazität	Tabelle 1	kJ/(kg · K)
C_p	spezifische isobare Wärmekapazität	Tabelle 1	kJ/(kg · K)
d	Dichte-Exponent	Gleichung (9)	—
D	gewichts-basierte Dichte	Gleichung (19)	kg/m ³
F	Gemisch-Parameter	Gleichung (11)	—
g	molare Gibbs freie Energie	Gleichung (27)	kJ/kmol
h	molare Enthalpie	Gleichung (25)	kJ/kmol
H	spezifische Enthalpie	Tabelle 1	kJ/kg
i	Seriennummer	Gleichung (6)	—
j	Seriennummer	Gleichung (10)	—
k	Erweiterungsfaktor	Anwendungsbereich	—
k	Seriennummer	Gleichung (7)	—
K	Anzahl der Terme	Gleichung (9)	—
m	Molgewicht	Gleichung (18)	kg/kmol
n	Koeffizient	Gleichung (7)	—
N	Anzahl der Komponenten im Gemisch	Gleichung (6)	—
p	Druck	Gleichung (20)	MPa
R	molare Gaskonstante, $R = 8,314\,472$, [4]	Gleichung (7)	kJ/(kmol · K)
R^*	molare Gaskonstante, $R^* = 8,314\,51$, verwendet in [5]	Gleichung (7)	kJ/(kmol · K)
s	molare Entropie	Gleichung (23)	kJ/(kmol · K)
S	spezifische Entropie	Tabelle 1	kJ/(kg · K)

Symbol	Bedeutung	erste Verwendung Symbol	Einheiten
t	Temperaturexponent	Gleichung (9)	—
T	Temperatur in K (ITS-90)	Gleichung (1)	K
u	molare innere Energie	Gleichung (22)	kJ/kmol
U	spezifische innere Energie	Tabelle 1	kJ/kg
v	Molvolumen	Gleichung (20)	M ³ /kmol
w	Schallgeschwindigkeit	Gleichung (28)	m/s
x	Stoffmengenanteil	Gleichung (6)	—
$\bar{x}$	molare Zusammensetzung (Vektor von Molenbrüchen)	Gleichung (1)	—
z	jegliche Eigenschaft	Gleichung (37)	
Z	Realgasfaktor	Gleichung (21)	—
Griechische Symbole			
α	reduzierte molare helmholtzsche freie Energie, $\alpha = a/(RT)$	Gleichung (2)	—
β	Parameter	Gleichung (12)	—
β_T	Parameter	Gleichung (14)	—
β_V	Parameter	Gleichung (13)	—
γ	Parameter	Gleichung (12)	—
γ_T	Parameter	Gleichung (14)	—
γ_V	Parameter	Gleichung (13)	—
δ	reduzierte Dichte, $\delta = \rho/\rho_r$	Gleichung (2)	—
ϕ	isothermer Drosselungs-Koeffizient	Gleichung (30)	m ³ /kmol
ε	Parameter	Gleichung (12)	—
∂	teilweises Derivat	Gleichung (15)	—
$\Delta\alpha$	Zusatzfunktion für die reduzierte helmholtzsche freie Energie	Gleichung (5)	—
η	Parameter	Gleichung (12)	—
ϑ	Parameter	Gleichung (7)	—
κ	Isentropenexponent	Gleichung (31)	—
μ	Joule-Thompson-Koeffizient	Gleichung (29)	K/MPa
ρ	molare Dichte	Gleichung (1)	kmol/m ³
τ	invers reduzierte Temperatur, $\tau = T_r/T$	Gleichung (2)	—

Symbol	Bedeutung	erste Verwendung Symbol	Einheiten
Tiefgestellte Indizes			
c	am kritischen Punkt	Gleichung (7)	—
Exp	Exponential-Term	Gleichung (9)	—
i	Seriennummer	Gleichung (6)	—
j	Seriennummer	Gleichung (10)	—
k	Seriennummer	Gleichung (7)	—
o	Eigenschaft der Reinsubstanz	Gleichung (5)	—
Pol	polynomer Term	Gleichung (9)	—
r	reduzierende Eigenschaft	Gleichung (3)	—
s	bei Sättigung (Phasen-Gleichgewicht)	Tabelle 8	—
δ	teilweise Ableitung hinsichtlich δ	Gleichung (15)	—
τ	teilweise Ableitung hinsichtlich τ	Gleichung (15)	—
0	Referenzzustand, $T_0 = 298,15$ K, $p_0 = 0,101\,325$ MPa	Gleichung (B.4)	—
Hochgestellte Indizes			
o	ideale Gaskonstante	Gleichung (1)	—
r	restlicher Teil	Gleichung (1)	—
'	gesättigter Flüssigkeitszustand	Tabelle 8	—
"	gesättigter Dampfzustand	Tabelle 8	—

Anhang B (normativ)

Die reduzierte helmholtzsche freie Energie des idealen Gases

B.1 Berechnung der reduzierten helmholtzschen freien Energie des idealen Gases

Für eine reine Komponente ist die helmholtzsche freie Energie des idealen Gases angegeben durch

$$a^o(\rho, T) = h^o(T) - RT - Ts^o(\rho, T) \quad (\text{B.1})$$

Für das ideale Gas ist die Enthalpie h^o nur eine Funktion von Temperatur, wobei die Entropie s^o von Temperatur und Dichte abhängt. Beide Eigenschaften können mit Termen der Idealgas-isobaren Wärmekapazität c_p^o , wie folgt ausgedrückt werden:

$$h^o(T) = \int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \quad (\text{B.2})$$

$$s^o(\rho, T) = \int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0^o}\right) + s_0^o \quad (\text{B.3})$$

Wenn die obigen Ausdrücke für $h^o(T)$ und $s^o(\rho, T)$ in Gleichung (B.1) eingesetzt werden, erhält man

$$a^o(\rho, T) = \left[\int_{T_0}^T c_p^o dT + h_0^o \right] - RT - T \left[\int_{T_0}^T \frac{c_p^o - R}{T} dT - R \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0^o}\right) + s_0^o \right] \quad (\text{B.4})$$

Dabei

beziehen sich alle Größen mit tiefgestellter „0“ auf einen beliebigen Bezugszustand. Der Referenzzustand von Null-Enthalpie und Null-Entropie wird hier angenommen als $T_0 = 298,15 \text{ K}$ und $p_0 = 0,101 325 \text{ MPa}$ für das ideale Gas. Die Integrations-Konstanten h_0^o und s_0^o werden dann bestimmt, um dieser Definition zu entsprechen. Die Referenz-Dichte ρ_0^o ist angegeben durch $\rho_0^o = p_0/(RT_0)$.

Um eine explizite Gleichung für $a^o(\rho, T)$ zu erzielen, wird eine Gleichung für die Idealgas-isobare Wärmekapazität c_p^o benötigt. Die Idealgas-isobare Wärmekapazität kann wie folgt geschrieben werden [1], [2],

$$\frac{c_p^o}{R} = 1 + n_3^o + \sum_{k=4,6} n_k^o \left(\frac{\vartheta_k^o \frac{T_c}{T}}{\sinh\left(\vartheta_k^o \frac{T_c}{T}\right)} \right)^2 + \sum_{k=5,7} n_k^o \left(\frac{\vartheta_k^o \frac{T_c}{T}}{\cosh\left(\vartheta_k^o \frac{T_c}{T}\right)} \right)^2 \quad (\text{B.5})$$

Die Werte der Koeffizienten n_k^o und Parameter ϑ_k^o von Gleichung (B.5) sind in Tabelle B.1 angegeben.

ANMERKUNG 1 Die Gleichung für die Idealgas-isobare Wärmekapazität wird aus [5] übernommen und als eine Funktion der Temperatur T angegeben. Die aus dem Parameter-Produkt $\vartheta_k^o T_c$ (für $k = 4$ bis 7) resultierenden Werte stimmen jeweils mit den Original-Parametern D^o , F^o , H^o , und J^o überein, und die Koeffizienten n_k^o (für $k = 4$ bis 7) haben identische Werte wie die jeweiligen Koeffizienten C^o , E^o , G^o , und I^o . Der Koeffizient $n_3^o = B^o - 1$.

Für ein Gemisch mit vorgegebener Gemisch-Dichte ρ , Temperatur T , und molarer Zusammensetzung $\bar{x}$, ist die reduzierte helmholtzsche freie Energie angegeben wie folgt:

$$\alpha^o(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i] \quad (\text{B.6})$$

In dieser Gleichung ist $\alpha_{oi}^o(\rho, T)$ die dimensionslose Form der helmholtzschen freien Energie in der idealen Gaszustandskomponente i , wie angegeben durch

$$\begin{aligned} \alpha_{oi}^o(\rho, T) = \ln\left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}}\right) + \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln\left(\frac{T_{c,i}}{T}\right) \right. \\ \left. + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right| \right] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Dabei weist der Term $\sum x_i \ln x_i$ die Misch-Entropie des idealen Gas-Gemischs aus.

ANMERKUNG 2 Um eine Reinsubstanz als Komponente in einem Gemisch anzugeben, werden die tiefgestellten Indizes „o“ (bezüglich einer Reinsubstanz) und „i“ (bezüglich der betrachteten Komponenten) eingeführt.

Es ist wichtig zu beachten, dass in Gleichung (B.6) α^o eine Funktion der molaren Dichte ρ , der Temperatur T , und der molaren Zusammensetzung $\bar{x}$ ist, wobei ρ die molare Dichte des realen Gemischs (d. h. nicht die molare Dichte des idealen Gases) ist. Falls die Eingangsgrößen der absolute Druck p , die Temperatur T und die molare Zusammensetzung $\bar{x}$ sind, darf ρ , wie in Abschnitt 5 beschrieben, aus den Eingangsgrößen berechnet werden.

B.2 Derivate der reduzierten helmholtzschen freien Energie des idealen Gases

$$\alpha_{\delta}^o = \left(\frac{\partial \alpha^o}{\partial \delta} \right)_{\tau, \bar{x}} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\rho_r}{\rho_{c,i}} \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^o}{\partial (\rho/\rho_{c,i})} \right)_T = \frac{\rho_r}{\rho} \quad (\text{B.8})$$

$$\alpha_{\delta\delta}^o = \left(\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \delta^2} \right)_{\tau, \bar{x}} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\rho_r}{\rho_{c,i}} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^o}{\partial (\rho/\rho_{c,i})^2} \right)_T = -\frac{\rho_r^2}{\rho^2} \quad (\text{B.9})$$

$$\alpha_{\delta\tau}^o = \left(\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \delta \partial \tau} \right)_{\bar{x}} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\rho_r}{\rho_{c,i}} \frac{T_{c,i}}{T_r} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^o}{\partial (\rho/\rho_{c,i}) \partial (T_{c,i}/T)} \right) = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$\alpha_{\tau}^o = \left(\frac{\partial \alpha^o}{\partial \tau} \right)_{\delta, \bar{x}} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{T_{c,i}}{T_r} \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^o}{\partial (T_{c,i}/T)} \right)_{\rho} \quad (\text{B.11})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \alpha_{oi}^o}{\partial (T_{c,i}/T)} \right)_{\rho} = \frac{R^*}{R} \left[n_{oi,2}^o + n_{oi,3}^o \frac{T}{T_{c,i}} + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \frac{\vartheta_{oi,k}^o}{\tanh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right)} \right. \\ \left. - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \vartheta_{oi,k}^o \tanh\left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\alpha_{\tau\tau}^o = \left(\frac{\partial^2 \alpha^o}{\partial \tau^2} \right)_{\delta, \bar{x}} = \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{T_{c,i}}{T_r} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^o}{\partial (T_{c,i}/T)^2} \right)_{\rho} \quad (\text{B.13})$$

$$\left(\frac{\partial^2 \alpha_{oi}^o}{\partial (T_{c,i}/T)^2} \right)_{\rho} = \frac{R^*}{R} \left[-n_{oi,3}^o \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^2 - \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \frac{(\vartheta_{oi,k}^o)^2}{\left(\sinh \left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right)^2} - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \frac{(\vartheta_{oi,k}^o)^2}{\left(\cosh \left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right)^2} \right] \quad (\text{B.14})$$

Tabelle B.1 — Werte der Koeffizienten und Parameter in Gleichung (B.7), für die 21 Komponenten^a

<i>k</i>	$n_{oi,k}^o$	$\vartheta_{oi,k}^o$	<i>k</i>	$n_{oi,k}^o$	$\vartheta_{oi,k}^o$
Methan					
1	19,597 508 817	—	5	0,004 60	0,936 220 902
2	−83,959 667 892	—	6	8,744 32	5,577 233 895
3	3,000 88	—	7	−4,469 21	5,722 644 361
4	0,763 15	4,306 474 465			
Stickstoff					
1	11,083 407 489	—	5	−0,146 60	5,393 067 706
2	−22,202 102 428	—	6	0,900 66	13,788 988 208
3	2,500 31	—	7	—	—
4	0,137 32	5,251 822 620			
Kohlenstoffdioxid					
1	11,925 152 758	—	5	−1,060 44	2,844 425 476
2	−16,118 762 264	—	6	2,033 66	1,589 964 364
3	2,500 02	—	7	0,013 93	1,121 596 090
4	2,044 52	3,022 758 166			
Ethan					
1	24,675 437 527	—	5	1,237 22	0,731 306 621
2	−77,425 313 760	—	6	13,197 4	3,378 007 481
3	3,002 63	—	7	−6,019 89	3,508 721 939
4	4,339 39	1,831 882 406			

k	$n_{oi,k}^o$	$\vartheta_{oi,k}^o$	k	$n_{oi,k}^o$	$\vartheta_{oi,k}^o$
Propan					
1	31,602 908 195	—	5	3,197 00	0,543 210 978
2	−84,463 284 382	—	6	19,192 1	2,583 146 083
3	3,029 39	—	7	−8,372 67	2,777 773 271
4	6,605 69	1,297 521 801			
n-Butan					
1	20,884 143 364	—	5	6,894 06	0,431 957 660
2	−91,638 478 026	—	6	24,461 8	4,502 440 459
3	3,339 44	—	7	14,782 4	2,124 516 319
4	9,448 93	1,101 487 798			
Isobutan					
1	20,413 726 078	—	5	5,251 56	0,485 556 021
2	−94,467 620 036	—	6	25,142 3	4,671 261 865
3	3,067 14	—	7	16,138 8	2,191 583 480
4	8,975 75	1,074 673 199			
n-Pentan					
1	28,587 336 516	—	5	21,836 0	1,789 520 971
2	−96,265 336 649	—	6	33,403 2	3,777 411 113
3	3,0	—	7	—	—
4	8,950 43	0,380 391 739			
Isopentan					
1	29,158 561 921	—	5	20,110 1	1,977 271 641
2	−111,216 048 893	—	6	33,168 8	4,169 371 131
3	3	—	7	—	—
4	11,761 8	0,635 392 636			
n-Hexan					
1	32,499 459 095	—	5	26,814 2	1,691 951 873
2	−103,869 150 117	—	6	38,616 4	3,596 924 107
3	3,0	—	7	—	—
4	11,697 7	0,359 036 667			

k	$n_{oi,k}^o$	$\vartheta_{oi,k}^o$	k	$n_{oi,k}^o$	$\vartheta_{oi,k}^o$
n-Heptan					
1	37,237 679 271	—	5	30,470 7	1,548 136 560
2	−105,724 194 520	—	6	43,556 1	3,259 326 458
3	3,0	—	7	—	—
4	13,726 6	0,314 348 398			
n-Oktan					
1	42,143 183 464	—	5	33,802 9	1,431 644 769
2	−106,349 263 157	—	6	48,173 1	2,973 845 992
3	3,0	—	7	—	—
4	15,686 5	0,279 143 540			
n-Nonan					
1	46,723 625 203	—	5	38,123 50	1,370 586 158
2	−112,017 705 837	—	6	53,341 50	2,848 860 483
3	3,0	—	7	—	—
4	18,024 10	0,263 819 696			
n-Dekan					
1	50,353 023 354	—	5	43,493 10	1,353 835 195
2	−120,012 066 480	—	6	58,365 70	2,833 479 035
3	3,0	—	7	—	—
4	21,006 90	0,267 034 159			
Wasserstoff					
1	13,796 443 393	—	5	0,454 44	9,847 634 830
2	−175,864 487 294	—	6	1,560 39	49,765 290 750
3	1,479 06	—	7	−1,375 60	50,367 279 301
4	0,958 06	6,891 654 113			
Sauerstoff					
1	10,001 843 586	—	5	1,013 34	7,223 325 463
2	−14,996 095 135	—	6	—	—
3	2,501 46	—	7	—	—
4	1,075 58	14,461 722 565			