

METODY POUŽÍVANÉ PRO VÝPOČET KOMPRESIBILITNÍHO FAKTORU ZEMNÍHO PLYNU

Tereza Navrátilová, Tomáš Hlinčík

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: navratie@vscht.cz

Hodnota kompresibilitního faktoru má zásadní vliv na přepočet prošlého objemu plynu a energie dodané v zemním plynu předávacími stanicemi za vztažných podmínek. V současné době jsou v plynárenství používány pro výpočet kompresibilitního faktoru výpočtové metody dle normy ČSN EN ISO 12 213: Zemní plyn – Výpočet kompresibilitního faktoru. Rovnice těchto metod (AGA 8 – DC92 a SGERG 88) vycházejí z virálního rozvoje stavové rovnice. Další možnou metodou je GERG 2004, resp. GERG 2008, která je aktuálně nejmodernější metodou pro výpočet kompresibilitního faktoru založenou na volné Helmholtzově energii, avšak zatím není v České republice v praxi využívána. Článek popisuje jednotlivé výpočtové metody určené k výpočtu kompresibilitního faktoru zemního plynu.

Klíčová slova: kompresibilitní faktor; zemní plyn; GERG 2008

Došlo 17. 2. 2017, přijato 18. 3. 2017

1. Úvod

Zemní plyn je vícesložková plynná směs skládající se z methanu, jako hlavní složky a dalších složek, jako je dusík, oxid uhličitý, ethan, propan a vyšší uhlovodíky. V dnešní době je nejčastěji využíván k vytápění, vaření, výrobě elektrické energie, jako surovina v chemickém průmyslu nebo jako alternativní palivo pro pohon vozidel [1].

Stanovení složení zemního plynu na předávacích stanicích se provádí procesním plynovým chromatografem (PGC), který je stanoveným měřidlem. Měření objemu plynu na předávacích stanicích se provádí clonovými, hmotnostními, ultrazvukovými nebo turbínovými průtokoměry. Z hodnot objemů změřených za provozních podmínek se dále pomocí kompresibilitního faktoru vypočítává množství plynu za vztažných podmínek [2, 3, 4].

Obchodování se zemním plynem se provádí na základě energetických jednotek kilowatthodin.

Hodnotu energetického obsahu Q [kWh] vypočítáme vynásobením hodnoty spalného tepla H_s [kWh/m³] a objemem přepraveného plynu V [m³] za vztažných podmínek za daný čas.

$$Q = H_s \cdot V. \quad (1)$$

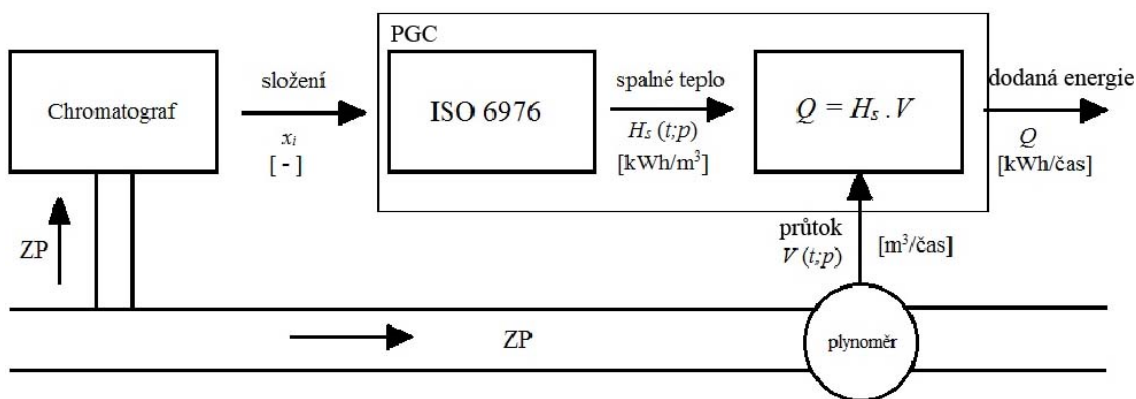
Objem a spalné teplo zemního plynu jsou závislé na provozních podmínkách. Hodnota spalného tepla je navíc významně ovlivněna obsahem jednotlivých složek zemního plynu [5, 6].

Schéma stanovení dodávané energie v zemním plynu je zobrazeno na obrázku (obr. 1) [1].

2. Stavové rovnice

Stavová rovnice ideálního plynu

Ideální plyn je soustava částic, ve které na sebe jednotlivé molekuly vzájemně nepůsobí žádnými silami a lze jejich vlastní objem zanedbat. Jedná se tedy o model plynu, který se v přírodě běžně nevyskytuje.



Obr. 1 Schéma stanovení dodávané energie v zemním plynu [1]

Fig. 1 Chart determination supplied energy in natural gas [1]

Vlastnosti ideálních plynů se blíží vlastnostem reálných plynů pouze v oblasti velmi nízkých tlaků plynu. Při velkých tlacích by mohl plyn zaujmout nekonečně malý objem. Ideální plyn také nevykazuje viskozitu a ani žádné jiné transportní vlastnosti, protože u molekul nedochází při jejich chaotickém pohybu ke srážkám. Stavová rovnice ideálního plynu je vyjádřena rovnicí

$$pV_m = RT, \quad (2)$$

kde p je absolutní tlak [Pa], V_m je molární objem [m^3], R je univerzální plynová konstanta [$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$] a T je termodynamická teplota [K] [7, 8].

Stavová rovnice reálného plynu

U reálných plynů není možné zanedbat objem molekul a jejich vzájemné silové působení, proto se pro stavové rovnice reálných plynů zavádějí korekce. Zdánlivě nejjednodušší korekcí je zavedení tzv. kompresibilitního faktoru z [-].

$$pV_m = zRT. \quad (3)$$

Kompresibilitní faktor je veličinou sloužící k posouzení velikosti odchylek chování reálného plynu od chování ideálního plynu. Pro čisté látky je kompresibilitní faktor funkcí teploty a tlaku nebo teploty a molárního objemu. U směsí je také funkcí složení [7, 8, 9].

Viriální stavová rovnice

Viriální stavovou rovnici navrhl Kamerlingh-Onnes jako mocninovou korelaci závislosti kompresibilitního faktoru na objemu. Nejčastěji se uvádí ve tvaru

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots = \frac{p}{RT\rho} = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots, \quad (4)$$

kde se veličiny B , C , ... nazývají druhý, třetí, ... viriální koeficient [-]. U čistých látek jsou viriální koeficienty pouze funkcí teploty (u heterogenních směsí závisí také na složení).

Vztahy mezi vyššími viriálními koeficienty zobrazenými v rovnici (4) jsou komplikovanější. Koeficienty dosahují maxima při podkritických teplotách a jejich teplotní průběh je složitější a hodnoty jsou zatíženy větší chybou.

Jako viriální rovnice bývá také označován rozvoj v tlaku (tlaková viriální rovnice)

$$z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{p}{RT} [B' + C'p + \dots], \quad (5)$$

kde B' , C' , ... se nazývají tlakové viriální koeficienty [-].

Mezi druhými a třetími viriálními koeficienty v rovnicích (4) a (5) platí následující přepočtení vztahy

$$B = B', \quad (6)$$

$$C = RT C' + B'^2. \quad (7)$$

Oba tyto viriální rozvoje však nejsou shodné. Tlakovou viriální rovnici je možné aplikovat jen pro popis plyné fáze. Pokud se při aplikaci viriální stavové rovnice omezíme pouze na druhý koeficient, je rovnice (4) přesnější při nižších teplotách ve stejném tlakovém rozmezí než rovnice (5). Při vyšších teplotách je tomu obráceně.

Pro účely přesného měření množství plynu v plynárenství byly vyvinuty specializované stavové rovnice viriálního typu [1, 7, 8, 9, 10].

3. AGA 8 - DC92

První rovnice AGA 8 byla publikována v roce 1986 Gas Research institute a byla vyvinuta pro náhradu starší stavové rovnice NX 19. Hlavním cílem vývoje bylo zpřesnění výpočtu kompresibilitního faktoru pro plyny s vyšším obsahem inertních plynů a pro vyšší tlaky a teploty než umožňovala původní rovnice. Poslední modifikace této rovnice je AGA 8 – DC92.

Tato rovnice vychází z viriální stavové rovnice a vyjadřuje vztah mezi kompresibilitním faktorem, teplotou a hustotou látkového množství (molární hustotou).

$$z = 1 + B\rho_m - \rho_r \sum_{n=13}^{18} C_n^* + \sum_{n=13}^{58} C_n^* (b_n - c_n k_n \rho_r^{k_n}) \rho_r^{b_n} \exp(-c_n \rho_r^{k_n}), \quad (8)$$

kde z je kompresibilitní faktor [-], B je druhý viriální koeficient [-], ρ_m je molární hustota [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$], ρ_r je redukovaná hustota [-], b_n, c_n, k_n jsou konstanty (tabelované v příloze normy ISO 12213-2 [11]) [-] a C_n^* označuje koeficient, který je funkcí složení a teploty [-] [7, 8, 9, 11, 12, 14].

Vstupními veličinami této metody jsou absolutní tlak [MPa], teplota [$^{\circ}\text{C}$] a molární složení [-] následujících složek: dusík, oxid uhličitý, argon, methan, ethan, propan, iso - butan, n - butan, iso - pentan, n - pentan, hexan, heptan, oktan, nonan, dekan, vodík, oxid uhelnatý, sulfan, helium, kyslík a voda. Pokud není známý molární zlomek složek heptanu, oktanu, nonanu a dekanu, je možné použít hodnotu složení C_{6+} , která představuje součet molárních zlomků vyšších uhlovodíků od hexanu výše. Všechny složky s molárním zlomkem menším než 0,00005 se zanedbávají. Pokud je složení zadáno v objemových zlomcích, je nutné dle normy ČSN EN ISO 6976: Zemní plyn - Výpočet spalného tepla, výhřevnosti, hustoty, relativní hustoty Wobeho čísla přepočítat na zlomky molární [12].

Rozmezí použitelnosti jednotlivých vstupních veličin je zobrazeno v tabulce 1, kde jsou jak meze standardní, tak meze rozšířené, které je možné použít za cenu zvýšení nejistoty výpočtu. V tabulce 2 jsou uvedeny meze použitelnosti pro molární zlomky jednotlivých složek plynu jak standardní, tak i rozšířené [12].

Tab. 1 Meze použitelnosti vstupních veličin pro metodu AGA 8 - 92DC [12]

Tab. 1 The limits of applicability of the input variables for the method AGA 8 - 92DC [12].

Veličina	Standardní	Rozšířené
Absolutní tlak	$0 \leq p \leq 12$ [MPa]	$0 \leq p \leq 65$ [MPa]
Teplota	$-10,15 \leq t \leq 64,85$ [°C]	$-48,15 \leq t \leq 76,85$ [°C]
Spalné teplo	$30 \leq H_s \leq 45$ [MJ·m ⁻³]	$20 \leq H_s \leq 48$ [MJ·m ⁻³]
Relativní hustota	$0,55 \leq d \leq 0,80$ [-]	$0,55 \leq d \leq 0,90$ [-]

Tab. 2 Meze použitelnosti pro molární zlomky jednotlivých složek plynu pro metodu AGA 8 - 92DC [12]

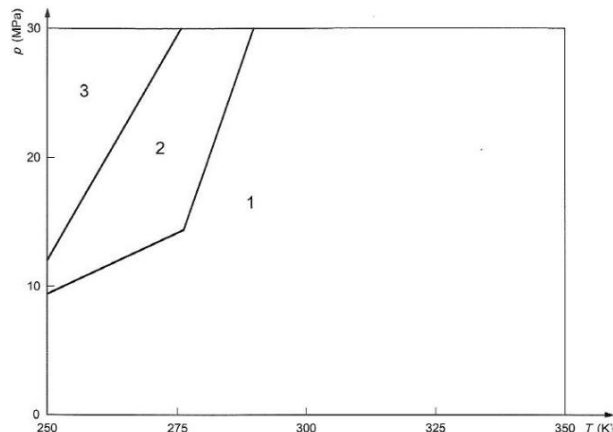
Tab. 2 The limits of applicability for the mole fractions of the individual components of the gas for the method AGA 8 - 92DC [12]

Složka	Molární zlomek [-]	
	Standardní	Rozšířené
Methan	$0,70 \leq 1,00$	$0,50 \leq 1,00$
Dusík	$0 \leq 0,20$	$0 \leq 0,50$
Oxid uhličitý	$0 \leq 0,20$	$0 \leq 0,30$
Ethan	$0 \leq 0,10$	$0 \leq 0,20$
Propan	$0 \leq 0,035$	$0 \leq 0,05$
Butan	$0 \leq 0,015$	-
Pentan	$0 \leq 0,005$	-
Hexan	$0 \leq 0,001$	-
Heptan	$0 \leq 0,0005$	-
Oktan a vyšší uhlovodíky	$0 \leq 0,0005$	-
Vodík	$0 \leq 0,01$	$0 \leq 0,10$
Oxid uhelnatý	$0 \leq 0,03$	-
Helium	$0 \leq 0,005$	-
Voda	$0 \leq 0,00015$	-

Nejistota výpočtu je při teplotě v mezích použitelnosti a absolutního tlaku do 12 MPa pro plyny $\pm 0,1$ %. U širších mezí použitelnosti může nejistota výpočtu dosahovat okolo 0,5 %. Nejistoty výpočtu pro tuto metodu jsou uvedeny na obrázku (obr. 2) [12].

4. SGERG – 88

Rovnice označená jako SGERG - 88 (Standard GERG - 88) je viriální stavová rovnice vyvinuta evropskou výzkumnou skupinou Groupe Européen de Recherches Gazières. Účelem vývoje bylo zpřesnění popisu stavového chování zemních plynů. Oproti metodě AGA 8 - 92 DC není nutné k výpočtu znát přesné složení zemního plynu. Odvození je založeno na předpokladu, že zemní plyn se skládá ze tří složek: oxidu uhličitého, dusíku a „ekvivalentního uhlovodíku“ (CH), reprezentující všechny uhlovodíky jako jednu pseudosložku.



Obr. 2 Nejistota výpočtu pro výpočet kompresibilitního faktoru pro metodu AGA 8 - 92DC

1) $\Delta z \leq \pm 0,1$ %; 2) $\Delta z \leq 0,1$ % do $\pm 0,2$ %; 3) $\Delta z \leq 0,2$ % do $\pm 0,5$ % [12]

Fig. 2 Uncertainty limits for the calculation of compression factor for the method AGA 8 - 92DC

1) $\Delta z \leq \pm 0,1$ %; 2) $\Delta z \leq 0,1$ % to $\pm 0,2$ %; 3) $\Delta z \leq 0,2$ % to $\pm 0,5$ % [12]

Pokud je tedy znám molární zlomek jednoho z výše uvedených inertních plynů, můžeme z hodnoty spalného tepla a relativní hustoty odvodit jak molární zlomek „ekvivalentního uhlovodíku“, tak i příslušný viriální koeficient stavové rovnice. Rovnice má tvar

$$z = 1 + B\rho_m + C\rho_m^2 \quad (9)$$

kde B je druhý viriální koeficient [-], C třetí viriální koeficient [-], ρ_m je molární hustota [mol·m⁻³].

Rovnice byla vyvinuta s účelem pokrýt všechny typické evropské zemní plyny a to s příměsí nebo bez příměsí koksárenského plynu (rovnice počítá i s přítomností oxidu uhelnatého) [7, 8, 9, 11, 13].

Vstupní veličiny této metody jsou absolutní tlak [MPa], teplota [°C], spalné teplo [MJ·m⁻³], relativní hustota [-] a molární zlomky oxidu uhličitého a vodíku [-]. Alternativou vstupní veličiny je také molární zlomek dusíku. Při znalosti čtyř z těchto pěti veličin je možné vypočítat kompresibilitní faktor touto metodou. Hodnota relativní hustoty se udává při normálních podmínkách (101,325 kPa a 0 °C), hodnota spalného tepla se udává taktéž při normálních podmínkách a teplotě spalování 25 °C [13].

Meze použitelnosti jednotlivých vstupních veličin jsou zobrazeny v tabulce 3. Tabulka uvádí jak meze standardní, tak meze rozšířené. Rozšířené meze je však možné použít za cenu zvýšení nejistoty výpočtu. V tabulce 4 jsou uvedeny meze použitelnosti pro molární zlomky jednotlivých složek plynu jak standardní, tak i rozšířené [13]. Nejistota výpočtu je při teplotě v mezích použitelnosti a tlaku do 10 MPa pro plyny $\pm 0,1$ % a pro absolutní tlaky mezi 10 a 12 MPa $\pm 0,2$ %. U širších mezí použitelnosti může nejistota výpočtu dosahovat přes 3 %.

Tab. 3 Meze použitelnosti vstupních veličin pro metodu SGERG 88 [13]

Tab. 3 The limits of applicability of the input variables for the method SGERG 88 [13]

Veličina	Standardní	Rozšířené
Absolutní tlak	$0 \leq p \leq 12$ [MPa]	$0 \leq p \leq 12$ [MPa]
Teplota	$-10,15 \leq t \leq 64,85$ [°C]	$-10,15 \leq t \leq 64,85$ [°C]
Spalné teplo	$30 \leq H_s \leq 45$ [MJ·m ⁻³]	$20 \leq H_s \leq 48$ [MJ·m ⁻³]
Relativní hustota	$0,55 \leq d \leq 0,80$ [-]	$0,55 \leq d \leq 0,90$ [-]
Molární zlomek CO ₂	$0 \leq x_{CO_2} \leq 0,20$ [-]	$0 \leq x_{CO_2} \leq 0,30$ [-]
Molární zlomek H ₂	$0 \leq x_{H_2} \leq 0,10$ [-]	$0 \leq x_{H_2} \leq 0,10$ [-]

Tab. 4 Meze použitelnosti pro molární zlomky jednotlivých složek plynu pro metodu SGERG 88 [13]

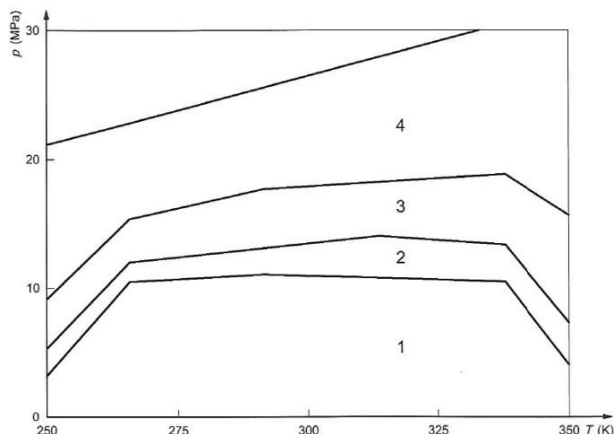
Tab. 4 The limits of applicability for the mole fractions of the individual components of the gas for the method SGERG 88 [13]

Složka	Molární zlomek [-]	
	Standardní	Rozšířené
Methan	$0,70 \leq 1,00$	$0,50 \leq 1,00$
Dusík	$0 \leq 0,20$	$0 \leq 0,50$
Ethan	$0 \leq 0,10$	$0 \leq 0,20$
Propan	$0 \leq 0,035$	$0 \leq 0,05$
Butan	$0 \leq 0,015$	-
Pentan	$0 \leq 0,005$	-
Hexan	$0 \leq 0,001$	-
Heptan	$0 \leq 0,0005$	-
Oktan a vyšší uhlovodíky	$0 \leq 0,0005$	-
Oxid uhelnatý	$0 \leq 0,03$	-
Helium	$0 \leq 0,005$	-
Voda	$0 \leq 0,00015$	-

Nejistoty výpočtu pro tuto metodu jsou uvedeny na obrázku (obr. 3) [13].

5. GERG 2004

Žádná z výše uvedených stavových rovnic pro zemní plyn není vhodná pro výpočty v rozsahu teplot 60 – 700 K a absolutních tlaků do 70 MPa tak, aby splňovala požadavky týkající se přesnosti v popisu jeho termodynamických vlastností. Z toho důvodu rozhodl předseda Thermodynamics of the Ruhr-Universität Bochum o vývoji nové stavové rovnice pro zemní plyn s širokým rozsahem. Projekt byl zaměřen na vývoj stavové rovnice vhodné pro všechny technické aplikace používající přírodní plyny a jiné směsi skládající se ze složek zemního plynu.



Obr. 3 Nejistota výpočtu pro výpočet kompresibilitního faktoru pro metodu SGERG 88 [13]

1) $\Delta z \leq \pm 0,1 \%$; 2) $\Delta z \pm 0,1 \%$ do $\pm 0,2 \%$;

3) $\Delta z \pm 0,2 \%$ do $\pm 0,5 \%$; 4) $\Delta z \pm 0,5 \%$ do $\pm 3,0 \%$

Fig. 3 Uncertainty limits for the calculation of compression factor for the method SGERG 88 [13]

1) $\Delta z \leq \pm 0,1 \%$; 2) $\Delta z \pm 0,1 \%$ to $\pm 0,2 \%$;

3) $\Delta z \pm 0,2 \%$ to $\pm 0,5 \%$; 4) $\Delta z \pm 0,5 \%$ to $\pm 3,0 \%$

Práce byla podpořena DVGW (Německá technická a vědecká asociace pro plyn a vodu) a členy GERG (Evropská společnost pro výzkum plynu). Hlavním cílem projektu bylo vytvořit mezinárodní referenční rovnici pro všechny druhy zemního plynu. Nová formulace byla přijata členy GERG v roce 2004 a byla nazvána stavová rovnice GERG-2004.

Nová stavová rovnice pro zemní plyn vychází z předchozího studia Klimecka [15], který vyvinul základní nástroje nutné pro vývoj přesné rovnice s širokým rozsahem pro směsi. Kromě nové skupiny vysoce přesných rovnic pro zemní plyn s hlavními složkami methan, ethan, dusík a oxid uhličitý vyvinul Klimeck předběžný model směsi skládající se z až sedmi složek běžně obsažených v zemním plynu, aby prokázal prediktivní schopnost sledovaného přístupu.

Vývoj nové stavové rovnice pro zemní plyn a jiné směsi zemního plynu podobně je založen na multi-fluidní aproximaci. Tento model pro směs využívá přesné stavové rovnice v základní formě pro každou složku směsi zvlášť spolu s funkcemi, které pro dvousložkové směsi zohledňují zbytkové chování směsi. Nová formulace umožňuje výpočet tepelných a energetických vlastností pro zemní plyn a jiné směsi složené až z 18 složek uvedených v tabulce 5 [16,17]. V posledních dvaceti letech byly vyvinuty velmi přesné stavové rovnice pro průmyslové kapaliny včetně látek obsažených v zemním plynu, jako je methan [18], dusík [19], oxid uhličitý [20], ethylen [21] a voda [22]. Pro další složky zemního plynu vykazují vysokou přesnost následující rovnice: ethan [23], n-butan a isobutan [24] a propan [25]. Většina z těchto moderních stavových rovnic jsou použity pro vyjádření závislosti hustoty a teploty ve výpočtu Helmholtzovy volné energie a mají společné charakteristiky.

Tab. 5 Seznam složek zemního plynu platných pro GERG 2004. (1 – hlavní složky, 2 – vyšší uhlovodíky, 3 – další vedlejší složky) [16]

Tab. 5 The components list of natural gas applicable to GERG 2004. (1 - the main component, 2 – further hydrocarbons, 3 – further components) [16]

methan (1)	iso-butan (2)	vodík (3)
dusík (1)	n-pentan (2)	kyslík (3)
oxid uhličitý (1)	iso-pentan (2)	oxid uhelnatý (3)
ethan (1)	n-hexan (2)	voda (3)
propan (2)	n-heptan (2)	helium (3)
n-butan (2)	n-oktan (2)	argon (3)

Nicméně velké množství podmínek (v rozsahu 25 – 50), ze kterých se rovnice skládají, a komplexních funkčních forem však nesplňuje požadavky na jednoduchost rovnic pro další programování výpočtových softwarů. Z tohoto důvodu byly v přípravných studiích vyvinuty stavové rovnice s podmínkami v rozsahu 12 – 24 pro hlavní a vedlejší složky (methan, dusík, oxid uhličitý, ethan, propan, vyšší alkany, kyslík a argon) [15, 26, 27, 28]. Další stavové rovnice pro vodík, oxid uhelnatý, vodu a helium byly vyvinuty v rámci studie pro vývoj nové stavové rovnice [16].

Výše uvedené stavové rovnice jsou vyvinuty na základě experimentálních popisů volné Helmholtzovy energie. Tyto empirické formulace jsou založeny na lineárních optimalizačních postupech a nelineárních algoritmech fitujících více vlastností. Kromě toho byly pro některé složky zemního plynu použity stavové rovnice, které byly vyvinuty s optimalizačním algoritmem s ohledem na experimentální data různých tekutin současně. Optimalizace a spojení algoritmů jsou nejnovějšími postupy (state-of-the-art) a byly detailně popsány v literatuře [16, 22, 29, 30, 31, 32, 33].

Stavové rovnice popsané níže jsou základní rovnice přesně vyjádřené Helmholtzovou volnou energií a s nezávisle proměnnou hustotou ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] a teplotou T [K]. Funkce $a(\rho, T)$ [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] se skládá ze členu a^o [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], což představuje vlastnosti ideálního plynu při dané teplotě, hustotě a členu a^r , který zohledňuje reziduální chování tekutin. Tento vztah je popsán následovně

$$a(\rho, T) = a^o(\rho, T) + a^r(\rho, T). \quad (10)$$

Obvykle je Helmholtzova volná energie vyjadřována v bezrozměrné formě $\alpha = a/(RT)$, což po dosazení do rovnice (10) bude popsáno následovně

$$\alpha(\delta, \tau) = \alpha^o(\delta, \tau) + \alpha^r(\delta, \tau), \quad (11)$$

kde $\delta = \rho/\rho_c$ je redukovaná hustota [-] a $\tau = T_c/T$ je inverzní snížená teplota [-], ρ_c vyjadřuje kritickou hustotu [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] a T_c vyjadřuje kritickou teplotu dané kapaliny [K] [16].

Nejnovější stavové rovnice vyvinuté pro směsi jsou založeny na multfluidní aproximaci a jsou přesně vyjádřené Helmholtzovou volnou energií. Tyto modely používají stavové rovnice ve formě základních rovnic pro každou posuzovanou složku směsi samostatně společně s dalšími korelačními rovnicemi, které zohledňují zbytkové chování směsi. Modely umožňují přesný popis termodynamických vlastností směsi tekutin v širokém rozmezí teploty, tlaku a složení. U čistých složek modelů se vychází ze základních stavových rovnic pro jednotlivé látky. Základem pro rozvoj a vyhodnocování těchto empirických stavových rovnic jsou experimentální data [16].

První modely tohoto typu byly vyvinuty nezávisle na sobě pro binární chladicí směs R-152a – R-134a [34] a pro směsi polárních a nepolárních látek, včetně složek zemního plynu [35]. Na základě struktury těchto modelů byly dále vyvinuty stavové rovnice pro binární směsi vody a čpavku [36], suchý vzduch a podobně směsi [37], pro směsi uhlovodíkových chladiv [38] a pro částečně chlorované uhlovodíky s chladivem [16, 36, 39].

Byly vyvinuty rovnice pro jednotlivé binární směsi a na základě popisu binárních podsystemů byly vyvinuty různé modely chování tříložkových směsí [34, 36]. Dále byly vyvinuty modely, se kterými je možné popsat více složkové směsi obsahující složky zemního plynu [16, 35, 40].

Nová stavová rovnice pro zemní plyn a směsi jeho složek vyplývá z předchozí práce Klimecka [15], který vypracoval základní nástroje potřebné pro vývoj modelu multi-fluidní směsi. Na základě těchto nástrojů a předběžných stavových rovnic pro směsi zemního plynu složených z až sedmi hlavních a vedlejších složek demonstroval Klimeck schopnost předpokládat vývoj modelu směsí [16].

Přesné vyjádření Helmholtzovy volné energie pro model zemního plynu je vyjádřeno nezávisle proměnnou hustotou ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], teplotou T [K] a molárním složením \bar{x} [-]. Funkce $a(\rho, T, \bar{x})$ [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] je vyjádřena členem a^o [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], který reprezentuje vlastnosti ideálních směsí plynů při dané ρ , T a \bar{x} , a členem a^r [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], který bere v úvahu chování zbytkové směsi.

$$a(\rho, T, \bar{x}) = a^o(\rho, T, \bar{x}) + a^r(\rho, T, \bar{x}). \quad (12)$$

Dosazením volné Helmholtzovy volné energie v bezrozměrném tvaru $\alpha = a/(RT)$ do rovnice (9) získáme vztah

$$\alpha(\delta, \tau, \bar{x}) = \alpha^o(\rho, T, \bar{x}) + \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}), \quad (13)$$

kde δ [-] je redukovaná hustota směsi a τ [-] je inverzní snížená teplota směsi vyjádřená

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_r}, \quad (14)$$

$$\tau = \frac{T_r}{T}. \quad (15)$$

kde ρ_r [kg.m⁻³] vyjadřuje kritickou hustotu směsi a T_r [K] vyjadřuje kritickou teplotu směsi závislou na složení

$$\rho_r = \rho_r(\bar{x}), \quad (16)$$

$$T_r = T_r(\bar{x}). \quad (17)$$

Bezrozměrný tvar Helmholtzovy volné energie pro ideální plyné směsi α^o [-] je tedy dán vztahem

$$\alpha^o(\rho, T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i [\alpha_{oi}^o(\rho, T) + \ln x_i], \quad (18)$$

kde N je počet složek ve směsi [-], α_{oi}^o je bezrozměrná forma Helmholtzovy volné energie ve stavu složek ideálního plynu [-] a x_i je molární zlomek směsi [-]. Člen $x_i \ln x_i$ vyjadřuje entropii směsi.

V multifluidní aproximaci se zbytková část redukované Helmholtzovy volné energie směsi vyjadřuje následovně

$$\alpha^r(\delta, \tau, \bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_{oi}^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau), \quad (19)$$

kde δ je redukována hustota směsi [-] a τ je inverzní snížená teplota směsi [-], viz rovnice 14 a 15.

Rovnice (19) zohledňuje zbytkové chování směsi na redukováných proměnných směsi. První část rovnice (19) vyjadřuje redukovanou Helmholtzovu volnou energii rovnicemi čistých látek lineárně kombinovaných s použitím molárních zlomků. Druhá část rovnice (19) je funkcí rozdílů redukované Helmholtzovy volné energie $\Delta \alpha^r(\delta, \tau, \bar{x})$ [-], která je součtem všech binárních specifických a zobecněných rozdílů redukované Helmholtzovy volné energie $\Delta \alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$ [-] vyvinuté pro příslušné binární směsi.

V rovnici (18) je bezrozměrná forma Helmholtzovy volné energie ve stavu složek ideálního plynu dána vztahem

$$\alpha_{oi}^o(\rho, T) = \frac{R^*}{R} \left[\ln \left(\frac{\rho}{\rho_{c,i}} \right) + n_{oi,1}^o + n_{oi,2}^o \frac{T_{c,i}}{T} + n_{oi,3}^o \ln \left(\frac{T_{c,i}}{T} \right) + \sum_{k=4,6} n_{oi,k}^o \ln \left| \sinh \left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| - \sum_{k=5,7} n_{oi,k}^o \ln \left| \cosh \left(\vartheta_{oi,k}^o \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \right], \quad (20)$$

kde $\rho_{c,i}$ [kg.m⁻³] a $T_{c,i}$ [K] jsou kritické parametry čistých složek a $R = 8,314\,472$ J.mol⁻¹.K⁻¹ je molární plynová konstanta. Poměr R^*/R s hodnotou $R^* = 8,314\,510$ J.mol⁻¹.K⁻¹ zohledňuje rozdíl pro výpočet α_{oi}^o dle rovnice Jaeschleho a Shleye [41], kteří použili k výpočtu jinou hodnotu molární plynové konstanty, než je používána v nové stavové rovnici. Hodnoty koeficientů $n_{oi,k}^o$ a parametru $\vartheta_{oi,k}^o$ jsou hodnoty tabelované pro všech 18 látek [16].

Zbytková část redukované Helmholtzovy volné energie složky i (viz rovnice (19)) pro stavové rovnice čistých látek je vyjádřena vztahem

$$\alpha_{oi}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{Exp,i}} n_{oi,k} \delta^{d_{oi,k}} \tau^{t_{oi,k}} e^{-\delta^{c_{oi,k}}}. \quad (21)$$

Příslušné hodnoty pro koeficient $n_{oi,k}$ a exponent $d_{oi,k}$, $t_{oi,k}$ a $c_{oi,k}$ pro všechny uvažované složky jsou tabelované v citované literatuře [16].

Funkce α_{ij}^r [-] z rovnice (19) je část funkce $\Delta \alpha_{ij}^r(\delta, \tau, \bar{x})$ [-], která je závislá pouze na redukováných proměnných směsi δ a τ . Je dána vztahem

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{Exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{-\eta_{ij,k}(\delta - \varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta - \gamma_{ij,k})}, \quad (22)$$

kde $\alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$ [-] byl vyvinut pro jednu konkrétní binární směs nebo skupinu binárních směsí. Hodnoty koeficientu $n_{oi,k}$ a exponentů $d_{ij,k}$, $t_{ij,k}$, $-\eta_{ij,k}$, $\varepsilon_{ij,k}$, $\beta_{ij,k}$ a $\gamma_{ij,k}$ pro všechny uvažované složky jsou tabelované v citované literatuře [16].

Redukované proměnné směsi δ a τ jsou vypočítány z rovnic (14) a (15) pomocí redukčních funkcí závislých na složení pro hustotu směsí

$$\frac{1}{\rho_r(\bar{x})} = \sum_{i=1}^N x_i^2 \frac{1}{\rho_{c,i}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left(\frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3, \quad (23)$$

a pro teplotu směsí

$$T_r(\bar{x}) = \sum_{i=1}^N x_i^2 T_{c,i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 2x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} (T_{c,i} + T_{c,j})^{0,5}. \quad (24)$$

Hodnoty binárních parametrů $\beta_{v,ij}$ a $\gamma_{v,ij}$ v rovnici (23) a $\beta_{T,ij}$ a $\gamma_{T,ij}$ v rovnici (24) pro všechny binární směsi jsou uvedeny v citované literatuře [16].

Odhadované nejistoty výpočtů nové stavové rovnice jsou založeny na základně dostupných experimentálních dat pro různé termodynamické vlastnosti binárních a vícesložkových směsí. Vzhledem k velkému množství experimentálních dat pro různé binární a vícesložkové směsi a měnícímu se chování reálných směsí, které je velmi závislé, na teplotě, tlaku a složení, bude dále zmíněn pouze normální rozsah platnosti rovnice. Podrobná statistická analýza a srovnání výsledků nové stavové rovnice s experimentálními daty je uvedena v citované literatuře [16].

Standardní rozsah platnosti rovnice se vztahuje na teplotu v rozsahu od 90 K do 450 K a absolutní tlak

v rozsahu do 35 MPa. Uvedený rozsah platnosti odpovídá použití rovnice ve standardních i pokročilých technických aplikacích využívajících zemní plyn nebo plyn jim podobný. Nejistota výpočtu hustoty (pro plynnou fázi) novou stavovou rovnicí je menší než 0,1 % v teplotním rozsahu od 250 K do 450 K při absolutních tlacích do 35 MPa. Tento odhad nejistoty platí pro různé typy zemních plynů, například pro zemní plyn bohatý na dusík, oxid uhličitý, ethan či vodík, dále na zemní plyn obsahující relativně vysoké množství propanu a těžších alkanů, oxidu uhelnatého nebo kyslíku, a dalších směsí plynu (např. koksárenský plyn). Hodnota tlaku par u dvousložkových a vícesložkových směsí, stejně jako i u rosného bodu zemních plynů a směsí uhlovodíků dosahují při výpočtu novou stavovou rovnicí nejistoty 1 – 3 % [16].

6. GERG 2008

Stavová rovnice GERG 2008 je rozšířením stavové rovnice GERG 2004. Rovnice GERG 2008 se vztahuje kromě 18 složek, které jsou platné pro GERG 2004 na další tři nové složky vyznačené v tabulce 6. Obě rovnice jsou vyjádřeny stejnou matematickou formou, pouze maximální hodnota pro N (počet členů) je v odpovídajících součtech odlišná [42, 43].

Tab. 6 Seznam složek zemního plynu platných pro GERG 2008. (1 – hlavní složky, 2 – vyšší uhlovodíky, 3 – další vedlejší složky, 4 – rozšířené složky pro GERG 2008) [42, 43]

Tab. 6 The components list of natural gas applicable to GERG 2008. (1 - the main component, 2 – further hydrocarbons, 3 – further components, 4 - enhanced folder for GERG 2008) [42, 43]

methan (1)	n-pentan (2)	vodík (3)
dusík (1)	iso-pentan (2)	kyslík (3)
oxid uhličitý (1)	n-hexan (2)	oxid uhelnatý (3)
ethan (1)	n-heptan (2)	voda (3)
propan (2)	n-oktan (2)	helium (3)
n-butan (2)	n-nonan (4)	argon (3)
iso-butan (2)	n-dekan (4)	sulfan (4)

Rozsah platnosti rovnice a nejistota výpočtu stavové rovnice GERG 2008 je totožná s rozsahem platnosti rovnice a nejistoty výpočtu stavové rovnice GERG 2004 uvedené v předchozí kapitole [42, 43].

Formálně by měla rovnice GERG 2008 pokrývat (všechny) směsi skládající se z libovolné kombinace 21 uvažovaných složek, avšak existuje celá řada směsí, které pro GERG 2008 přináší neuspokojivý popis vlastností. Důvody pro to mohou být například nedostatek přesného měření nebo měření za podmínek, které jsou mimo rozsah platnosti GERG 2008 (např. směs plynu s velkým množstvím helia nebo vodíku při kryogenních teplotách) a směsí plynů, na které nebyl vývoj rovnice GERG 2008 primárně zaměřen (např. oxid uhličitý,

voda a další plynné složky rozpuštěné v kapalně vodě) [42, 43].

7. Závěr

Popsané výpočtové metody (AGA 8 – DC92 a SGERG 88) lze použít i pro plyny, které svojí kvalitou neodpovídají přepravovanému zemnímu plynu. Například výpočtovou metodu AGA 8 – DC92 lze použít i pro vlhké nebo kyselé zemní plyny, popř. plyny obsahující oxid uhelnatý nebo vodík. Výpočtovou metodu SGERG 88 lze použít i pro plyny s vyšším obsahem dusíku, oxidu uhličitého nebo ethanu, než je uvedeno v tab. 4.

Ze srovnání výpočtových metod AGA 8 – DC92 a SGERG 88 s metodou GERG 2008 je patrné, že v současné době umožňuje metoda GERG 2008 nejpresnější popis zemních plynů obsahujících vysoký podíl dusíku, oxidu uhličitého a vyšších alkanů. Kromě toho vůbec poprvé umožňuje GERG 2008 popis stlačeného zemního plynu (CNG), zkapalněného ropného plynu (LPG) a zkapalněného zemního plynu (LNG). Dále je GERG 2008 schopen velmi přesně popsat zemní plyny s vysokým obsahem vodíku, stejně jako zemní plyn s nízkou výhřevností a jiné směsi zemního plynu.

Tato nová stavová rovnice byla 15. 1. 2015 přijata jako norma ISO 20765 – 2 2015: Zemní plyn – Výpočet termodynamických vlastností – Část 2: Jednofázové vlastnosti (plyn, kapalina a hutná tekutina) pro rozšířený rozsah aplikací. Tato norma není aktuálně platnou českou technickou normou.

Literatura

- Čapla, L.; a kol.: Vlastnosti topných plynů; VŠCHT: Praha, 2000.
- Hnilíčková, V.: Měření průtoků plynů. Bakalářská práce, VUT Brno, 2010.
- Šarata, R.: Obecné principy měření průtoků. Bakalářská práce, UTB Zlín, 2008.
- TPG G 902 01. Přepočtení a vyjadřování objemu zemního plynu. Praha: GAS s.r.o., 2005. 27 str.
- ČSN EN ISO 6976. Zemní plyn - Výpočet spalného tepla, výhřevnosti, hustoty, relativní hustoty a Wobbeho čísla + OPRAVA 1. Praha: Český normalizační institut, 2006. 56 str.
- TPG 902 02. Jakost a zkoušení plynných paliv s vysokým obsahem metanu. Praha: GAS s.r.o., 2006. 14 str.
- Koutský, B.: Reálné plyny, 1. vydání.; VŠCHT: Praha, 2006.
- Novák, J.; a kol.: Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz; VŠCHT: Praha, 2008.
- Novák, J.; a kol.: Termodynamické vlastnosti plynů, 1. vydání; VŠCHT: Praha, 2007.
- Blanke, W.; et al.: Virial coefficients of methane-ethane mixtures in the temperature range from 0 to 60°C determined with an automated expansion apparatus.

11. Int. J. Thermophys. 1995, 16, 643–653.
12. ČSN EN ISO 12213-1. Zemní plyn - Výpočet kompresibilitního faktoru – Část 1: Úvod a směrnice. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 24 str.
13. ČSN EN ISO 12213-2. Zemní plyn - Výpočet kompresibilitního faktoru – Část 2: Výpočet z analýzy molárního složení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 44 str.
14. ČSN EN ISO 12213-3. Zemní plyn - Výpočet kompresibilitního faktoru – Část 3: Výpočet pomocí fyzikálních vlastností. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 52 str.
15. Čapla, L.: Problematika měření velkých průtoků zemního plynu ve vysokotlakých plynovodech. Disertační práce, Vysoká škola chemicko-technologická, 1998.
16. Klimeck, R.: Entwicklung einer Fundamentalgleichung für Erdgase für das Gas- und Flüssigkeitsgebiet sowie das Phasengleichgewicht. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, 2000.
17. Kunz, O.; et al.: The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, 1st ed.; Groupe Européen de Recherches Gazières: Düsseldorf, 2007.
18. Kunz, O.; et al.: The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004.
19. J. Chem. Eng. Data 2012, 57, 3032–3091.
20. Setzmann, U.; et al.: WA new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 20 (1991), 1061–1155.
21. Span, R.; et al.: A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 K and pressures to 2200 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 29 (2000), 1361–1433.
22. Span, R.; et al.: A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 25 (1996), 1509–1596.
23. Smukala, J.; et kol.: New equation of state for ethylene covering the fluid region for temperatures from the melting line to 450 K at pressures up to 300 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 29 (2000), 1053–1121.
24. Wagner, W.; et al.: The IAPWS Formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J. Phys. Chem. Ref. Data, 31 (2002), 387–535.
25. Bücker, D.; et al.: A reference equation of state for the thermodynamic properties of ethane for temperatures from the melting line to 675 K and pressures up to 900 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 35 (2006), 205–266.
26. Bücker, D.; et al.: Reference equations of state for the thermodynamic properties of fluid phase n-butane and isobutane. J. Phys. Chem. Ref. Data, 35 (2006), 929–1019.
27. Lemmon, E. W.; et al.: A reference equation of state for the thermodynamic properties of propane for temperatures from the melting line to 650 K and pressures up to 1000 MPa. To be submitted to J. Phys. Chem. Ref. Data, 36 (2007).
28. Span, R.: A simultaneously optimised equation of state for isopentane. Private communication, Lehrstuhl für Thermodynamik, Ruhr-Universität Bochum, 2000.
29. Span, R.; et al.: Equations of state for technical applications. I. Simultaneously optimized functional forms for nonpolar and polar fluids. Int. J. Thermophysics, 24 (2003), 1–39.
30. Span, R.; et al.: Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids. Int. J. Thermophysics, 24 (2003), 41–109.
31. Setzmann, U.; et al.: A new method for optimizing the structure of thermodynamic correlation equations. Int. J. Thermophysics, 10 (1989), 1103–1126.
32. Setzmann, U.; et al.: A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 20 (1991), 1061–1155.
33. Wagner, W.; et al.: Methane. International thermodynamic tables of the fluid state – 13. Blackwell Science, Oxford, 1996.
34. Span, Ret al.: Simultaneous optimization as a method to establish generalized functional forms for empirical equations of state. Int. J. Thermophysics, 19 (1998), 491–500.
35. Span, R.: Multiparameter equations of state. An accurate source of thermodynamic property data. Springer, Berlin, 2000.
36. Tillner-Roth, R.: Die thermodynamischen Eigenschaften von R152a, R134a und ihren Gemischen. Messungen und Fundamentalgleichungen. Forschungsberichte des DKV, Nr. 41, 1993.
37. Lemmon, E. W.: A generalized model for the prediction of the thermodynamic properties of mixtures including vapor-liquid equilibrium. Ph.D. Dissertation, University of Idaho, 1996.
38. Tillner-Roth, Ret al.: A Helmholtz free energy formulation of the thermodynamic properties of the mixture {water + ammonia}. J. Phys. Chem. Ref. Data, 27 (1998), 63–96.
39. Lemmon, E. W.; et al.: Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon, and oxygen

from 60 to 2000 K at pressures to 2000 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data, 29 (2000), 331–385.

40. Miyamoto, H.; et al.: Helmholtz-type equations of state for hydrocarbon refrigerant mixtures of propane/n-butane, propane/isobutane, n-butane/isobutane, and propane/ n-butane/isobutane. Int. J. Thermophysics, 24 (2003), 1007– 1031.
41. Lemmon, E. W.; et al.: Equations of state for mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a. J. Phys. Chem. Ref. Data, 33 (2004), 593–620.
42. Lemmon, E. W.; et al.: A generalized model for the thermodynamic properties of mixtures. Int. J. Thermophysics, 20 (1999), 825–835.
43. Jaeschke, M.; et al.: Ideal-gas thermodynamic properties for natural-gas applications. Int. J. Thermophysics, 16 (1995), 1381–1392.
44. Wagner, W.: Reference equations of state GERG-2004 and GERG-2008 for natural gases and other mixtures. Ruhr-Universität Bochum. <http://www.thermo.rub.de/en/prof-w-wagner/software/gerg-2004-gerg-2008.html?id=174> (accessed Feb 08, 2016).
45. Wagner, W.: Software for the reference equation of state GERG - 2008 for natural gases and other mixtures. Ruhr-Universität Bochum. <http://www.thermo.rub.de/en/prof-w-wagner/software/gerg-2004-gerg-2008.html> (accessed Feb 08, 2016).

Summary

*Tereza Navrátilová, Tomáš Hlinčík
University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6*

Methods used to calculate the compressibility factor of natural gas

Value of compression factor has a significant impact on the conversion of transmitted gas volume and the delivered energy in the natural gas transmission stations under reference conditions. At present the calculation of the compressibility factor in the gas industry is performed by the calculation methods according to ČSN EN ISO 12 213: Natural gas - Calculation of compression factor. Equations of these methods (AGA 8 - DC92 and SGERG 88) are based on virial development of the equation of state. Another mentioned method is GERG 2008, which is currently the most advanced method for calculating the compressibility factor based on the Helmholtz free energy, but at the moment it is not being used in practice in Czech Republic. The article describes the different calculation methods for the calculation of the compressibility factor of natural gas.