

Neubewertung von Viskositätsmessungen an zwei Erdgasmischungen

Motivation und Stand der Technik

- Genauer Kenntnis thermophysikalischer Eigenschaften von industriell bedeutenden Fluiden und deren Mischungen notwendig
- Erdgas: Messungen von Schley *et al.* (2004) mit Schwingdrahtviskosimeter für Gase bei Temperaturen von 260 bis 320 K und Drücken bis zu 20 MPa an zwei Mischungen
- Schwingdrahtviskosimeter erfordert Kalibrierung; Schley *et al.* nutzten inzwischen veralteten Standard für Argon
- **Diese Arbeit:** Nutzung einer aktuellen Referenzzustandsgleichung für die Neuberechnung der Dichte ρ_{ZGL} und Neukalibrierung des Schwingdrahtviskosimeters unter Nutzung eines aktuellen Standards für die Nulldichteviskosität von Argon

Charakterisierung der Viskositätsmessungen

- Schwingdrahtviskosimeter für Messung an Gasen mit freihängendem Gewicht ohne Dichtemessanlage
- Viskositäts-Messverfahren nicht absolut, daher Kalibrierung notwendig, hierfür zunächst Messung an Argon
- Kalibrierung mit Viskosität von Argon im Limit von Nulldichte bei Raumtemperatur → Nutzung eines experimentell bestimmten Wertes von Kestin und Leidenfrost (1959)
- Dichteberechnung bei Schley *et al.* gemäß ISO-Standard 12213 [DIN (1997)] aus experimentellen Größen Druck p_{exp} und Temperatur T_{exp}
- Viskositätsmessungen entlang Isothermen 260, 280, 300 und 320 K für zwei Mischungen Erdgas H (hochkalarisch) und Erdgas L (niedrigkalarisch)
- Angabe der Viskositätswerte η_{exp} für jeweilige Isotherme mit Druck p_{exp} und Dichte ρ_{ISO}

Neubewertete Viskositäts- und Dichtedaten

- Zusammensetzung der Mischungen anhand Angaben von Schley *et al.* (2004) mit kleinen Korrekturen gewählt, vgl. Tab. 1
- Neue Kalibrierung mit Viskositätswert von Argon im Limit von Nulldichte bei Raumtemperatur von Vogel *et al.* (2010), abgeleitet aus ab-initio-Potenzial der kinetischen Theorie des verdünnten Gases, und verbessert von Hellmann (2020): $\eta_{0,Ar,298,15K} = 22,5534 \mu Pa \cdot s$; Standardunsicherheit $\pm 0,07\%$
- Neukalibrierung des Drahradius zu $R_{kal} = 12,7548 \mu m$
- Dichteberechnung $\rho_{ZGL}(T, p)$ mit Referenzzustandsgleichung von Kunz und Wagner (2012) mittels REFPROP [Lemmon *et al.* (2018)] aus experimentellen Größen T_{exp} und p_{exp}
- Neubewertung der Viskositätsmessungen mit neu kalibriertem Drahradius R_{kal} und neu berechneter Dichte ρ_{ZGL}
- Temperaturkorrektur der Neubewerteten Viskositätswerte auf nominellen Wert der jeweiligen Isotherme
- Angabe Temperatur-korrigierter Viskositätswerte $\eta_{exp,iso}$ für jeweilige Isotherme mit deren Temperatur T_{iso} und Dichte ρ_{ZGL} sowie Temperatur-korrigierter Druckwerte $p_{iso, \rho_{ZGL}}(T_{iso}, \rho_{ZGL})$

Zusammensetzung der Erdgasmischungen

Tab. 1: Gemischpartner und ihre Molanteile in Mol-% des Erdgasgemisches H bzw. L nach Schley *et al.* (2004) und wie in dieser Arbeit zur Neubewertung genutzt.

Gemischpartner	Erdgas H ($M = 17,993 \text{ kg/kmol}$)		Erdgas L ($M = 18,468 \text{ kg/kmol}$)	
	Schley <i>et al.</i>	Diese Arbeit	Schley <i>et al.</i>	Diese Arbeit
Methan	89.5669	89.5669	84.3322	84.32343
Ethan	6.1464	6.1464	3.4085	3.40815
Stickstoff	1.5324	1.5324	9.7520	9.75099
Propan	1.2532	1.2532	0.6023	0.60224
Kohlendioxid	0.7740	0.7740	1.4523	1.45215
Isobutan	0.2857	0.2857	0.1033	0.10329
n-Butan	0.1924	0.1924	0.1282	0.12819
Isopentan	0.0565	0.0597	0.0357	0.04130
Hexan	0.0572	0.0572	0.0388	0.03880
Heptan	0.0340	0.0340	0.0174	0.01740
Pentan	0.0324	0.0324	0.0350	0.03500
Sauerstoff	0.02095	0.02095	0.0050	0.00500
Argon	0.02095	0.02095	0.0050	0.00500
Helium	0.0137	0.0137	0.0520	0.05199
Oktan	0.0038	0.0038	0.0041	0.00410
Benzen	0.0021	0.0021	0.0250	0.02500
Toluen	0.0009	0.0016	0.0031	0.00410
Nonan	0.0010	0.0010	0.0021	0.00210
Dekan	0.0009	0.0009	0.0013	0.00130
Wasserstoff	0.0006	0.0000	0.0010	0.00000
Neopentan	0.0032	0.0000	0.0056	0.00000

Vergleiche der neu bewerteten Viskositätsdaten

- Vergleich der neu bewerteten experimentellen Viskositätsdaten dieser Arbeit mit den ursprünglichen experimentellen Werten von Schley *et al.* (2004) (Abb. 1 und 2) sowie mit Werten, die nach dem ECS-Modell von Ely und Hanley (1981) mittels REFPROP [Lemmon *et al.* (2018)] (Abb. 3 und 4) berechnet wurden

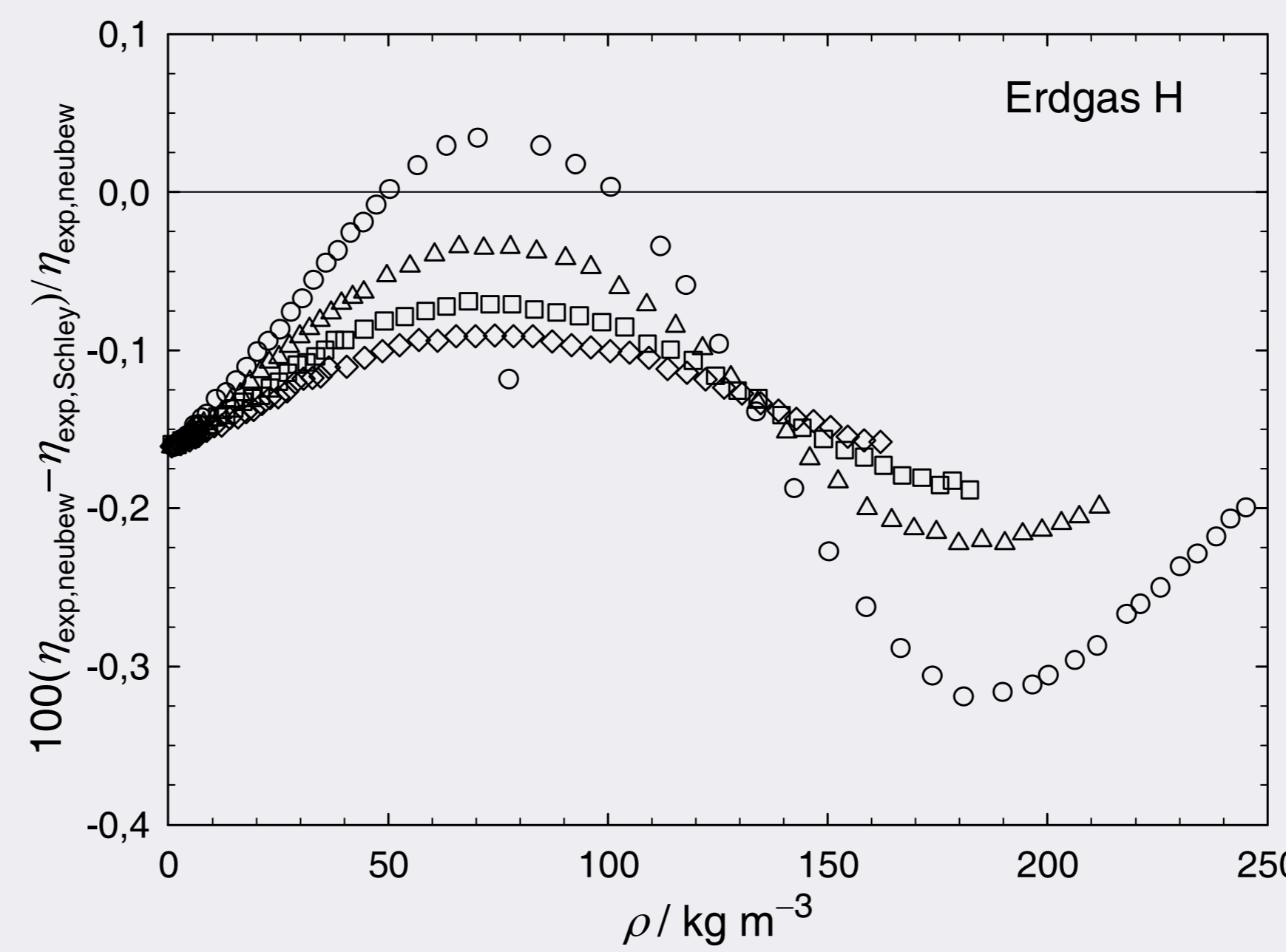


Abb. 1: Vergleich der neu bewerteten experimentellen Viskositätsdaten $\eta_{exp,neubew}$ mit den von Schley *et al.* (2004) angegebenen experimentellen Werten $\eta_{exp,Schley}$ für Erdgas H für vier Isothermen in Abhängigkeit von der Dichte ρ . Experimentelle Daten: O, 260 K; Δ , 280 K; \square , 300 K; \diamond , 320 K.

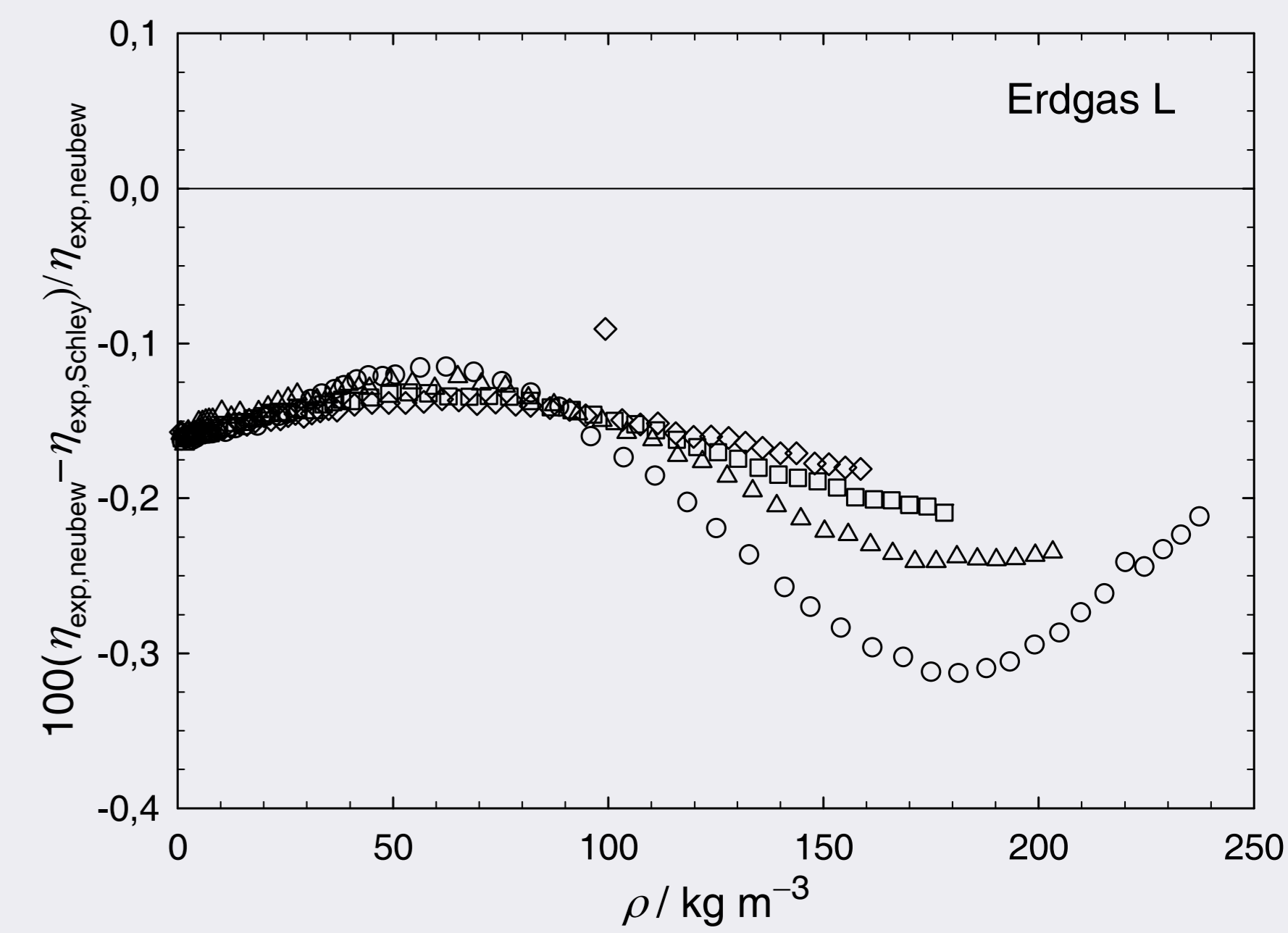


Abb. 2: Vergleich der neu bewerteten experimentellen Viskositätsdaten $\eta_{exp,neubew}$ mit den von Schley *et al.* (2004) angegebenen experimentellen Werten $\eta_{exp,Schley}$ für Erdgas L für vier Isothermen in Abhängigkeit von der Dichte ρ . Experimentelle Daten: O, 260 K; Δ , 280 K; \square , 300 K; \diamond , 320 K.

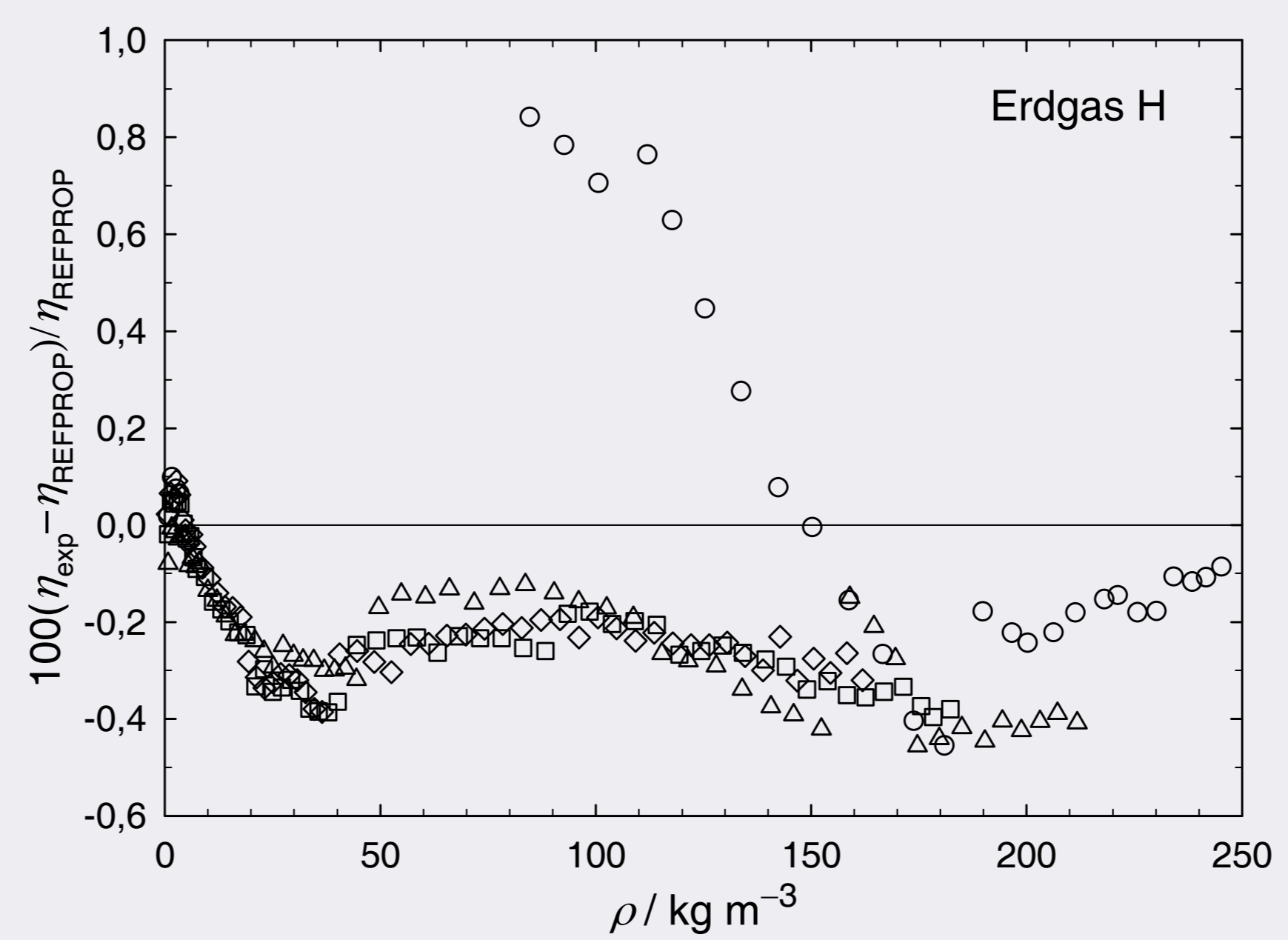


Abb. 3: Vergleich der neu bewerteten experimentellen Viskositätsdaten η_{exp} mit Daten $\eta_{REFPROP}$ für Erdgas H, die gemäß dem ECS-Modell von Ely und Hanley (1981) mittels REFPROP [Lemmon *et al.* (2018)] in Abhängigkeit der Temperatur T und der Dichte ρ berechnet wurden, dargestellt für vier Isothermen in Abhängigkeit von der Dichte ρ . Daten: O, 260 K; Δ , 280 K; \square , 300 K; \diamond , 320 K.

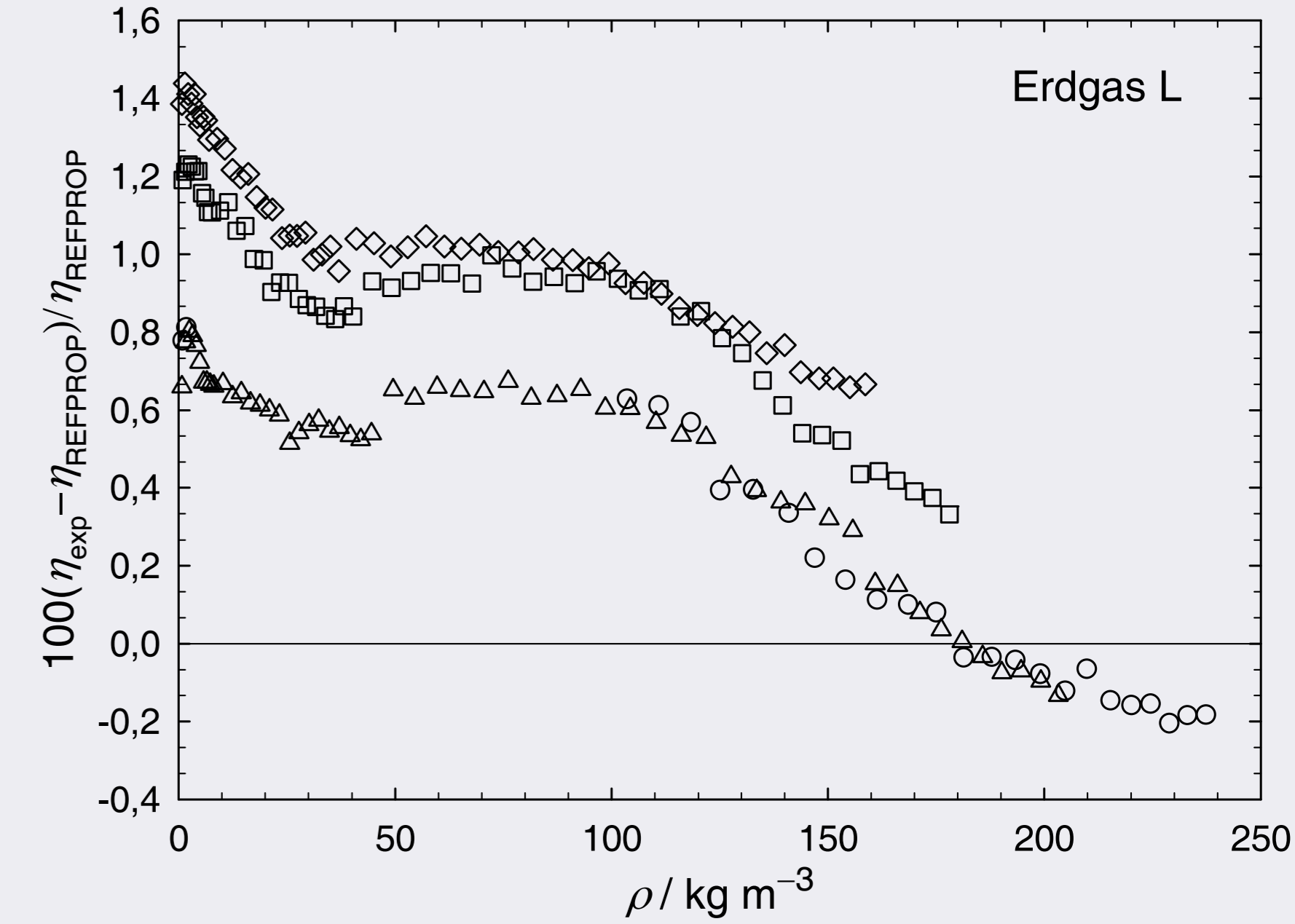


Abb. 4: Vergleich der neu bewerteten experimentellen Viskositätsdaten η_{exp} mit Daten $\eta_{REFPROP}$ für Erdgas L, die gemäß dem ECS-Modell von Ely und Hanley (1981) mittels REFPROP [Lemmon *et al.* (2018)] in Abhängigkeit der Temperatur T und der Dichte ρ berechnet wurden, dargestellt für vier Isothermen in Abhängigkeit von der Dichte ρ . Daten: O, 260 K; Δ , 280 K; \square , 300 K; \diamond , 320 K.

Temperaturkorrektur und Korrelation der Viskositätswerte

- Messwerte nicht exakt bei nomineller Temperatur der Isothermen gemessen, daher Korrektur der Viskositätswerte notwendig: hierfür wurden experimentell bestimmte Werte für den Differentialquotienten $(\partial\eta/\partial T)_\rho = (0,020 \text{ bis } 0,038) \mu Pa \cdot s \cdot K^{-1}$ verwendet
- Kritische Daten für beide Erdgasmischungen REFPROP [Lemmon *et al.* (2018)] entnommen
- Die neu bewerteten Viskositätsdaten jeder Isotherme wurden als Funktion der reduzierten Dichte δ mittels einer Potenzreihe bis zur 4. Potenz beschrieben.
- Wichtungsfaktoren $w_i = 100 \eta_{exp,i}^{-2}$ wurden als Qualitätskriterium für die Beschreibung der jeweiligen Isotherme mittels der Regression mit Minimierung der Fehlerquadratsumme $\sigma = \sum_i w_i (\eta_{kor,i} - \eta_{exp,i})^2$ genutzt

$$\eta(\tau, \delta) = \sum_{i=0}^4 \eta_i(\tau) \delta^i, \quad \delta = \frac{\rho}{\rho_{kr,j}}, \quad \tau = \frac{T}{T_{kr,j}} \quad (1)$$

mit $j = H$ für Erdgas H, $j = L$ für Erdgas L,
und $\rho_{kr,H} = 208,45 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $T_{kr,H} = 213,26 \text{ K}$ für Erdgas H,
 $\rho_{kr,L} = 186,21 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $T_{kr,L} = 191,88 \text{ K}$ für Erdgas L.

Diskussion der Vergleiche neu bewerteter Viskositätsdaten

- Neu bewertete Viskositätsdaten liegen etwa $-0,15\%$ tiefer als Werte von Schley *et al.* → stimmt mit Erwartung aus geändertem Referenzwert für Kalibrierung an Argon überein
- Vergleichbar mit Abweichungen bei Neubewertung von Viskositätsmessungen an Methan → lagen ebenfalls in diesem Bereich [Herrmann und Vogel (2022)]
- Humberg *et al.* (2020) berichteten, dass Schley-Messwerte $\approx 0,15\%$ zu hoch
- Neue $\eta\rho p T$ -Werte für Erdgas-Datenbank und neue Viskositätskorrelationen wichtig

Schrifttum

DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: DIN EN ISO 12213 Erdgas - Berechnung von Realgasfaktoren - Teil 1: Einführung und Leitfaden (ISO 12213-1:1997); Teil 2: Berechnungen basierend auf einer molaren Gasanalyse als Eingangsgröße (ISO 12213-2:1997) (Beuth-Verlag, Berlin, 1997). Ely, J.F.; Hanley, H.J.M.: Prediction of Transport Properties. 1. Viscosity of Fluids and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **20**, 323 (1981). Hellmann, R.: Private Mitteilung, Helmut-Schmidt Universität/Universität der Bundeswehr Hamburg, Hamburg (2020). Herrmann, S.; Vogel, E.: Viscosity Measurements on Gaseous Methane: Re-evaluation. *Int. J. Thermophys.* **43**, 67 (2022). Humberg, K.; Richter, M.; Trusler, J.P.M.; Span, R.: Measurements and Modelling of the Viscosity of (Methane + Ethane) Mixtures at Temperatures from (253.15 to 473.15)K with Pressures up to 2 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **147**, 106104 (2020). Kestin, J.; Leidenfrost, W.: An Absolute Determination of the Viscosity of Eleven Gases Over a Range of Pressures. *Physica* **25**, 1033 (1959). Kunz, O.; Wagner, W.: The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gas and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004. *J. Chem. Eng. Data* **57**, 3032 (2012). Lemmon, E. W.; Bell, I. H.; Huber, M. L.; McLinden, M. O.: REFPROP: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties, NIST Standard Reference Database 23, Version 10.0. National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO (2018). Schley, P.; Jaeschke, M.; Küchenmeister, C.; Vogel, E.: Viscosity Measurements and Predictions for Natural Gas. *Int. J. Thermophys.* **25**, 1623 (2004). Vogel, E.; Jäger, B.; Hellmann, R.; Bich, E.: Ab Initio Pair Potential Energy Curve for the Argon Atom Pair and Thermophysical Properties for the Dilute Argon Gas. II. Thermophysical Properties for Low-Density Argon. *Mol. Phys.* **108**, 3335 (2010).