МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31369— 2008 (ИСО 6976:1995)

Газ природный

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ, ПЛОТНОСТИ, ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И ЧИСЛА ВОББЕ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

ISO 6976:1995
Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition
(MOD)

Издание официальное

БЗ 9—2007/305



Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—97 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Газпром» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») на основе собственного аутентичного перевода стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 33 от 06 июня 2008 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Туркменистан	TM	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Госпотребстандарт Украины

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 6976:1995 «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава» (ISO 6976:1995 «Natural gas — Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition»). При этом дополнительные положения в тексте стандарта выделены курсивом, приложения M, N и P дополняют стандарт с целью учета потребностей национальной экономики указанных выше государств и/или особенностей межгосударственной стандартизации

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 декабря 2008 г. № 422-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31369—2008 (ИСО 6976:1995) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2010 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2009

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Термины и определения . . . 2
3 Принцип методов вычислений . . . 4
4 Поведение идеальных и реальных газов . . . 4
4.1 Энтальпия сгорания . . . 4
4.2 Вычисление коэффициента сжимаемости . . . 5
5 Вычисление молярной теплоты сгорания . . . 5
5.1 Идеальный газ . . . 5
5.2 Реальный газ . . . 5
6 Вычисление массовой теплоты сгорания . . . 6
6.1 Идеальный газ . . . 6
6.2 Реальный газ . . . 6
7 Вычисление объемной теплоты сгорания . . . 6
7.1 Идеальный газ . . . 6
7.2 Реальный газ . . . 7
8 Вычисление плотности, относительной плотности и числа Воббе . . . 7
8.1 Идеальный газ . . . 7
8.2 Реальный газ . . . 8
9 Точность . . . 8
9.1 Прецизионность . . . 8
9.2 Правильность . . . 11
9.3 Представление результатов . . . 11
10 Таблицы рекомендуемых данных . . . 11
Приложение A (обязательное) Обозначения, единицы измерения, индексы . . . 19
Приложение B (обязательное) Значения вспомогательных констант . . . 20
Приложение C (справочное) Пересчет значения объемной доли в значение молярной доли . . . 23
Приложение D (справочное) Примеры вычислений . . . 24
Приложение E (справочное) Поведение идеального и реального газов . . . 29
Приложение F (справочное) Влияние паров воды на значение теплоты сгорания . . . 34
Приложение G (справочное) Обобщение, обсуждение и выбор значения теплоты сгорания метана . . . 37
Приложение H (справочное) Вывод формул, связанных с прецизионностью . . . 40
Приложение J (справочное) Приблизительные коэффициенты пересчета теплоты сгорания при переходе от одной стандартной температуры к другой стандартной температуре . . . 43
Приложение K (справочное) Компьютерная реализация рекомендованных методов . . . 45
Приложение L (справочное) Значения молярной теплоты сгорания для стандартной температуры 60 °F . . . 47
Приложение M (обязательное) Требования к точности определения компонентного состава природного газа и расширенная неопределенность для значений теплоты сгорания и плотности . . . 49
Приложение N (обязательное) Оценка неопределенности результатов определения теплоты сгорания, плотности и числа Воббе природного газа . . . 51
Приложение P (справочное) Стандартные условия для проведения измерений и расчетов, принятые в разных странах . . . 53
Библиография . . . 54

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Газ природный

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ, ПЛОТНОСТИ, ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И ЧИСЛА ВОББЕ НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

Natural gas. Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на физико-химические показатели качества природного газа и устанавливает алгоритмы вычисления значений высшей теплоты сгорания, низшей теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе природных газов[1)], имитаторов природного газа и других горючих газообразных топлив по известному компонентному составу газа при стандартных условиях измерений.

Для вычисления физико-химических показателей качества природного газа используют значения различных физических величин чистых компонентов, приведенные в таблицах 1 — 5 (раздел 10).

В настоящем стандарте приведены методы оценки точности вычисленных значений основных показателей качества природного газа[2)].

Методы вычисления значений показателей качества на основе молярной доли или массовой концентрации применимы к любому составу природного газа[1)], имитатора природного газа или другого горючего топлива, которое обычно находится в газообразном состоянии. Для вычисления значений показателей качества газа, состав которого известен в объемных долях, эти методы применимы только для газов, состоящих, в основном, из метана (молярная доля метана не менее 0,5).

Примеры вычислений приведены в приложении D в соответствии с рекомендуемыми методами расчетов.

Примечание 1 — Обозначения и единицы измерений физических величин, используемые в настоящем стандарте, приведены в приложении А.

Примечание 2 — Слова «верхний (higher)», «верхний (upper)», «полный (total)» и «валовой (gross)» в настоящем стандарте являются синонимами слова «высший (superior)». Аналогично, слова «нижний (lower)» и «чистый (net)» являются синонимами слова «низший (inferior)». Термин «теплотворная способность (heating value)» является синонимом термина «теплота сгорания (calorific value)»; «специфическая плотность (specific gravity)» является синонимом «относительной плотности (relative density)»; «индекс Воббе (Wobbe index)» — синонимом «числа Воббе (Wobbe number)»; «фактор сжатия (compression factor)» — синонимом «коэффициента сжимаемости (compressibility factor)».

Примечание 3 — Если состав газа известен в единицах объемной доли, их следует пересчитать в единицы молярной доли (приложение С). Однако следует учитывать, что рассчитанные значения молярной доли будут иметь большие значения неопределенности, чем неопределенности исходных значений объемной доли.

1) *В международном стандарте ИСО 6976 используют термин «сухие природные газы». Определение «сухие» исключено, так как стандарт распространяется на реальные природные газы с содержанием паров воды вплоть до уровня, соответствующего состоянию насыщения.*

2) *В приложении М приведены требования к точности определения компонентного состава природного газа и расширенная неопределенность для значений теплоты сгорания и плотности. В приложении N приведен алгоритм оценки неопределенности для значений теплоты сгорания, плотности и числа Воббе природного газа.*

Издание официальное

Примечание 4 — Сумма значений содержания компонентов в единицах молярной доли не должна отличаться от единицы более чем на 0,0001, и при вычислениях должны учитываться все компоненты, молярная доля которых превышает 0,00005.

Примечание 5 — Для вычисления значения объемной теплоты сгорания существуют ограничения по содержанию компонентов в природном газе, помимо метана, а именно:

молярная доля азота не должна превышать 0,3;

молярная доля CO_2 и C_2H_6 (каждого) не должна превышать 0,15;

молярная доля ни одного другого компонента не должна превышать 0,05.

При таких ограничениях ожидаемая систематическая погрешность результата вычисления теплоты сгорания не будет превышать 0,1 %.

Примечание 6 — Оценка влияния содержания паров воды, непосредственно измеренного или оцененного путем расчета, на значение теплоты сгорания приведена в приложении F.

Примечание 7 — Приведенные методы вычисления действительны для газа, находящегося в принятых стандартных условиях при температуре выше температуры его точки росы.

Примечание 8 — Приведенные в таблицах раздела 10 значения физических свойств компонентов периодически пересматриваются с целью их уточнения.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

2.1 **высшая теплота сгорания** (superior calorific value): Количество теплоты, которое может выделиться при полном сгорании в воздухе определенного количества газа таким образом, что давление p_1, при котором происходит реакция, остается постоянным, а все продукты сгорания принимают ту же температуру t_1, что и температура реагентов. При этом все продукты находятся в газообразном состоянии, за исключением воды, которая конденсируется в жидкость при t_1.

В тех случаях, когда теплоту сгорания определяют на основе компонентного состава газа, выраженного в единицах молярной доли, ее обозначают, как $\overline{H}_s(t_1, p_1)$; когда состав выражен в единицах массовой доли, теплоту сгорания обозначают как $\hat{H}_s(t_1, p_1)$.

В тех случаях, когда теплоту сгорания определяют на основе компонентного состава газа, выраженного в единицах объемной доли, ее обозначают как $\tilde{H}_s[(t_1,p_1),V(t_2,p_2)]$, где t_2 и p_2 — (измеренные) стандартные условия для объема газа (см. рисунок 1).

2.2 **низшая теплота сгорания** (inferior calorific value): Количество теплоты, которое может выделиться при полном сгорании в воздухе определенного количества газа таким образом, что давление p_1, при котором протекает реакция, остается постоянным, все продукты сгорания принимают ту же температуру t_1, что и температура реагентов. При этом все продукты находятся в газообразном состоянии.

Рассчитанное на основе единиц молярной доли, массовой доли и объемной доли компонентов значение низшей теплоты сгорания обозначают, соответственно, как $\overline{H}_I(t_1, p_1)$, $\hat{H}_I(t_1, p_1)$ и $\tilde{H}_I[(t_1, p_1), V(t_2, p_2)]$.

2.3 **плотность** (density): Масса газовой пробы, деленная на ее объем при определенных значениях давления и температуры.

2.4 **относительная плотность** (relative density): Плотность газа, деленная на плотность сухого воздуха стандартного состава (приложение В) при одинаковых заданных значениях давления и температуры. Термин «идеальная относительная плотность» применяют в тех случаях, когда как газ, так и воздух считаются средами, которые подчиняются закону идеального газа (2.7); термин «реальная относительная плотность» применяют в тех случаях, когда как газ, так и воздух считаются реальными средами.

2.5 **число Воббе** (Wobbe index)[1)]: Значение высшей объемной теплоты сгорания при определенных стандартных условиях, деленное на квадратный корень относительной плотности при тех же стандартных условиях измерений.

[1)] *Число Воббе — характеристика горючего газа, определяющая взаимозаменяемость горючих газов при сжигании в бытовых и промышленных горелочных устройствах, измеряется в мегаджоулях на кубический метр.*

2.6 **энтальпия перехода** (entalphy of transformation): Энтальпия перехода вещества из состояния А в состояние В является термодинамическим обозначением количества выделяемой теплоты, которое сопровождает переход между состояниями. Положительное выделение теплоты условно считается численно равным отрицательному приращению энтальпии. Исходя из этого, величины энтальпии сгорания и энтальпии испарения имеют численно равные значения. Термин «поправка на энтальпию» относится к (молярной) энтальпии перехода между идеальным и реальным состояниями газа.

2.7 **идеальный газ и реальный газ** (ideal gas and real gas): Идеальный газ — это газ, который подчиняется закону идеального газа

$$p \cdot V_m = R \cdot T, \quad (1)$$

где p — абсолютное давление;

V_m — объем одного моля газа;

R — молярная газовая постоянная в когерентных производных единицах;

T — термодинамическая температура.

Реальный газ не подчиняется этому закону. Для реальных газов уравнение (1) следует записать в следующем виде

$$p \cdot V_m = Z(T, p) \cdot R \cdot T, \quad (2)$$

где $Z(T,p)$ — переменная, часто близкая к единице и известная как коэффициент сжимаемости (2.8 и Е.2 (приложение Е)).

2.8 **коэффициент сжимаемости** (compression factor): Действительный (реальный) объем данной массы газа при определенных давлении и температуре, деленный на его объем при тех же самых условиях, вычисленный по уравнению закона идеального газа.

2.9 **стандартные условия сгорания** (combustion reference conditions): Определенные температура t_1 и давление p_1. Они являются условиями, при которых условно сжигают топливо (рисунок 1).

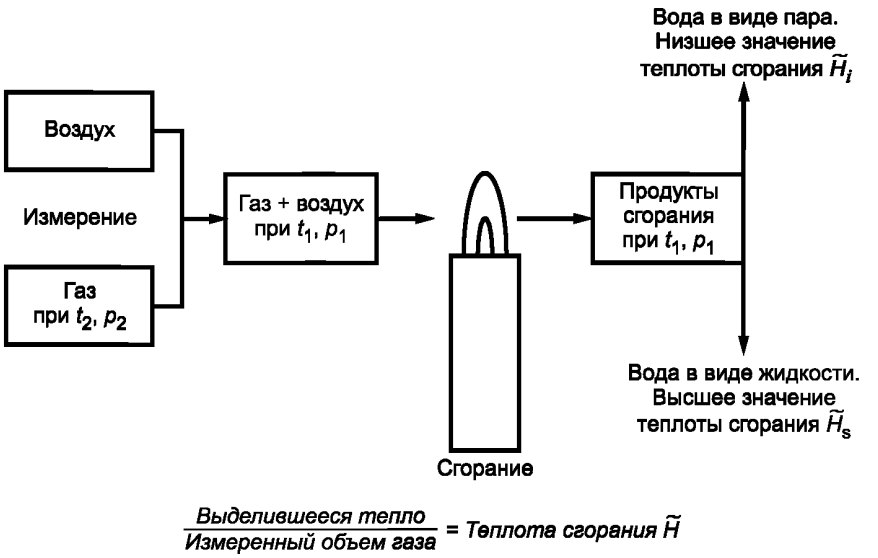

Рисунок 1 — Объемная теплота сгорания. Стандартные условия измерений и сгорания

2.10 **стандартные условия измерений** (metering reference conditions): Определенные температура t_2 и давление p_2. Они являются условиями, при которых количество сжигаемого топлива определяется условно, и не существует причины *a priori* считать условия такими же самыми, как и стандартные условия сгорания (рисунок 1).

Примечание 9 — В таблицах 2 — 5 приведены значения физических величин для компонентов природного газа при разных стандартных условиях измерений[1)].

[1)] *Стандартные условия для проведения измерений и расчетов, принятые в разных странах, приведены в приложении Р.*

2.11 **сухой природный газ** (dry natural gas): Газ, в котором молярная доля паров воды не превышает *0,00020*[1)].

Примечание — Термин в конкретном толковании применяется только в контексте данного документа.

2.12 ***расширенная неопределенность*** *(expanded uncertainty): Величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине.*

Примечание — Относительная расширенная неопределенность U_0 представляет собой отношение значения расширенной неопределенности U к результату измерений, выраженное в процентах или в долях.

3 Принцип методов вычислений

В настоящем стандарте приведены методы вычисления значений теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе любого природного газа, имитатора природного газа или другого горючего газового топлива, исходя из известного компонентного состава. Свойства газа являются аддитивными; при расчете «суммарного значения» свойства моля идеального природного газа значения термодинамических свойств индивидуальных компонентов берут с весами в соответствии со значениями их молярной доли. Значения теплоты сгорания, рассчитанные на основе значений объемной доли компонентов, затем пересчитывают в значения для реального газа, используя поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность газовой смеси (коэффициент сжимаемости смеси).

Примечание 10 — Поправочный коэффициент на энтальпию, который, в принципе, необходим при вычислениях значения теплоты сгорания, считается незначительным во всех реальных случаях.

В настоящем стандарте методы вычисления значений физико-химических показателей качества горючих газов основаны на результатах определения компонентного состава методом газовой хроматографии, позволяющим измерить содержание всех важных компонентов за исключением воды. Поэтому вычисленное значение свойств газа относится к сухому газу. При значении молярной доли водяных паров, превышающем 0,00020, в значения показателей качества сухого газа должна быть внесена поправка в соответствии с рекомендациями приложения F.

В разделе 10 приведены значения физических свойств чистых компонентов природного газа, полученные на основе значений молярной доли, массовой доли и объемной доли для обычно используемых стандартных условий. Примеры вычислений приведены в приложении D.

4 Поведение идеальных и реальных газов

4.1 Энтальпия сгорания

Наиболее важными фундаментальными физическими величинами, необходимыми при вычислении значений теплоты сгорания, исходя из принципа, положенного в основу метода, являются (стандартные) молярные энтальпии сгорания для идеальных газов — компонентов смеси. Эти величины являются сложными функциями температуры; следовательно, необходимые значения зависят от стандартной температуры сгорания t_1. По практическим соображениям предполагается, что сам пользователь не выполняет расчеты, которые дают соответствующие значения молярной энтальпии сгорания при любой произвольной стандартной температуре. Вместо этого приводятся таблицы для температуры t_1 = 25 °С, 20 °С, 15 °С и 0 °С. В разделе Е.1 (приложение Е) рассматриваются методы получения табличных значений; важно отметить, что все 4 значения для любого вещества термодинамически взаимосвязаны.

Для значения теплоты сгорания, рассчитанного по любому из трех возможных вариантов, в принципе, требуется так называемая энтальпийная поправка для того, чтобы пересчитать энтальпию идеального газа при сгорании газовой смеси в значение, соответствующее реальному газу. Однако она обычно настолько мала, что ею можно пренебречь. Обоснование, подтверждающее это, приведено в разделе Е.3 (приложение Е).

[1)] *Приведенное в оригинале значение «0,00005» изменено на «0,00020», так как влияние паров воды с молярной долей менее 0,00020 пренебрежимо мало и не отражается на значении и точности определения параметров природного газа.*

4.2 Вычисление коэффициента сжимаемости

Для значения объемной теплоты сгорания требуется вторая поправка, учитывающая отличие объема моля реального газа от объема моля идеального газа, этой поправкой пренебрегать нельзя. Она требуется также при вычислении значений плотности, относительной плотности и числа Воббе. В разделе Е.2 (приложение Е) приведено обоснование способа введения поправок на объем, обусловленных неидеальностью газа, рассматриваются принципы их введения и применяемые упрощения, которые дают возможность выполнить вычисления без применения компьютерных программ.

Такие поправки на объем, обусловленные неидеальностью газа, вводят с помощью коэффициента сжимаемости Z_{mix}. Коэффициент сжимаемости Z_{mix} для стандартных условий измерений, рассматриваемых в разделах 5 — 9, рассчитывают по следующей формуле (или по формуле (Е.17) приложения Е)

$$Z_{mix}(t_2, p_2) = 1 - \left[\sum_{j=1}^{N}(x_j \cdot \sqrt{b_j})\right]^2, \qquad (3)$$

где суммирование проводят по всем N компонентам смеси. Значения так называемого коэффициента суммирования $\sqrt{b_j}$ приведены в таблице 2 (раздел 10) для трех стандартных условий измерений, представляющих общий интерес, для всех компонентов природного газа и имитатора природного газа, рассматриваемых в настоящем стандарте. Приведены также значения коэффициентов сжимаемости всех чистых компонентов (или гипотетического коэффициента сжимаемости) Z_j, на основе которых были получены значения b_j, исходя из соотношения $b_j = 1 - Z_j$. Более подробно рекомендации по расчету коэффициента сжимаемости приведены в разделе Е.2 (приложение Е).

5 Вычисление молярной теплоты сгорания

5.1 Идеальный газ

Значение молярной теплоты сгорания идеального газа, определяемое исходя из значений молярной доли компонентов смеси известного состава, при температуре t_1 вычисляют по формуле

$$\overline{H}^{\circ}(t_1) = \sum_{j=1}^{N}[x_j \cdot \overline{H}_j^{\circ}(t_1)], \qquad (4)$$

где $\overline{H}^{\circ}(t_1)$ — значение идеальной теплоты сгорания смеси (высшей или низшей);

x_j — молярная доля j-го компонента;

$\overline{H}_j^{\circ}(t_1)$ — значение идеальной теплоты сгорания j-го компонента (высшей или низшей).

Числовые значения $\overline{H}_j^{\circ}$ для t_1 = 25 °С приведены в таблице 3 (раздел 10); значения для $(\overline{H}_j^{\circ})_s$ взяты из оригинальных литературных источников, приведенных в Библиографии, а значения для $(\overline{H}_j^{\circ})_l$ получают с помощью принятого значения стандартной энтальпии испарения воды при 25 °С (приложение В).

Значения $\overline{H}_j^{\circ}$ для других температур (t_1 = 20 °С, 15 °С и 0 °С) также приведены в таблице 3. Эти значения были определены из значений для 25 °С в соответствии с методами, описанными в разделе Е.1 (приложение Е).

Примечание 11 — Значения $\overline{H}_j^{\circ}$ не зависят от давления, следовательно, стандартное давление сгорания p_1 не относится к случаю идеального газа, и его исключают из принятой номенклатуры.

Примечание 12 — Значение молярной теплоты сгорания идеального газа или газовой смеси определяется в настоящем стандарте как положительное число. Значения, приведенные в таблице 3, численно равны значениям стандартных молярных энтальпий сгорания, которые обычно выражают в виде отрицательных величин (2.6).

5.2 Реальный газ

В настоящем стандарте значение молярной теплоты сгорания реального газа принимается численно равным соответствующему значению теплоты сгорания для идеального газа.

Примечание 13 — Строгий подход к вычислению молярной теплоты сгорания реального газа, исходя из значения теплоты сгорания идеального газа, может потребовать вычисления поправки на энтальпию (4.1) для смеси. На практике эта поправка для типичных природных газов очень мала и ею можно пренебречь с погрешностью, не превышающей 50 Дж · моль$^{-1}$ (примерно 0,005 %), раздел Е.3 (приложение Е).

6 Вычисление массовой теплоты сгорания

6.1 Идеальный газ

Значение массовой теплоты сгорания идеального газа, определяемое исходя из значений массовой доли компонентов смеси известного состава, при температуре t_1 вычисляют по формуле

$$\hat{H}^\circ(t_1) = \frac{\overline{H}^\circ(t_1)}{M}, \tag{5}$$

где $\hat{H}^\circ(t_1)$ — значение идеальной (высшей или низшей) теплоты сгорания смеси, рассчитанное исходя из значений массовой доли компонентов газа;

M — молярная масса смеси, которую вычисляют по формуле

$$M = \sum_{j=1}^{N} [x_j \cdot M_j], \tag{6}$$

где x_j — молярная доля j-го компонента;

M_j — молярная масса j-го компонента.

В таблице 1 (раздел 10) приведены значения молярной массы для всех компонентов, рассматриваемых в настоящем стандарте.

Применение формул (5) и (6) является основным способом вычисления $\hat{H}^\circ$. При альтернативном методе используют формулу

$$\hat{H}^\circ(t_1) = \sum_{j=1}^{N} \left(x_j \cdot \frac{M_j}{M} \right) \cdot \hat{H}_j^\circ(t_1), \tag{7}$$

где $\hat{H}_j^\circ(t_1)$ является значением идеальной (высшей или низшей) теплоты сгорания, рассчитанным на основе значения массовой доли j-го компонента.

Для удобства значения $\hat{H}_j^\circ$ для четырех значений t_1 (25 °С, 20 °С, 15 °С и 0 °С) приведены в таблице 4 (раздел 10), чтобы пользователь мог избежать необходимости применять значения $\overline{H}_j^\circ$ в качестве исходной точки вычисления.

Числовые значения, полученные по любому из этих методов, будут иметь расхождение не более 0,01 МДж · кг $^{-1}$, которое соответствует точности современного уровня техники.

6.2 Реальный газ

В настоящем стандарте значение массовой теплоты сгорания реального газа считается численно равным соответствующему значению теплоты сгорания для идеального газа.

Примечание 14 — Объяснение и обоснование — см. 5.2.

7 Вычисление объемной теплоты сгорания

7.1 Идеальный газ

Значение теплоты сгорания идеального газа, рассчитанное на основе значений объемной доли компонентов, для температуры сгорания t_1 смеси известного состава, измеренных при температуре t_2 и давлении p_2, вычисляют по формуле

$$\tilde{H}^\circ[t_1, V(t_2, p_2)] = \overline{H}^\circ(t_1) \cdot \frac{p_2}{R \cdot T_2}, \tag{8}$$

где $\tilde{H}^\circ[t_1, V(t_2, p_2)]$ — значение идеальной (высшей или низшей) объемной теплоты сгорания смеси;

R — универсальная газовая постоянная (равная 8,314510 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$, раздел В.1 (приложение В);

$T_2 = (t_2 + 273{,}15)$ — абсолютная температура, К.

Формула (8) представляет собой метод вычисления объемной теплоты сгорания $\tilde{H}^\circ$ согласно ее определению. При альтернативном методе применяют формулу

$$\tilde{H}^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)] = \sum_{j=1}^{N} \{x_j \cdot \tilde{H}_j^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2]\}, \quad (9)$$

где $\tilde{H}^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)]$ — значение идеальной (высшей или низшей) объемной теплоты сгорания j-го компонента.

Для удобства значения $\tilde{H}_j^{\circ}$ для различных стандартных условий сгорания и измерений приведены в таблице 5 (раздел 10), чтобы пользователь мог избежать необходимости использования значений $\overline{H}_j^{\circ}$ в качестве исходной точки вычисления.

Числовые значения, полученные любым из этих методов, будут иметь расхождение не более 0,01 МДж · кг $^{-1}$, которое соответствует точности современного уровня техники.

7.2 Реальный газ

Значение объемной теплоты сгорания газа для температуры сгорания t_1, смеси известного состава, объемная доля компонентов которой измерена при температуре t_2 и давлении p_2, вычисляют по формуле

$$\tilde{H}[t_1, V(t_2, p_2)] = \frac{\tilde{H}^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)]}{Z_{\text{mix}}(t_2, p_2)}, \quad (10)$$

где $\tilde{H}[t_1, V(t_2, p_2)]$ — значение идеальной (высшей или низшей) объемной теплоты сгорания смеси;

$Z_{\text{mix}}(t_2, p_2)$ — коэффициент сжимаемости смеси при стандартных условиях измерений.

Коэффициент сжимаемости $Z_{\text{mix}}(t_2, p_2)$ вычисляют по формуле (3) с использованием значений коэффициентов суммирования $\sqrt{b_j}$, приведенных для индивидуальных чистых веществ в таблице 2 (раздел 10).

Примечание 15 — См. 5.2 для пояснения и обоснования практического подхода к вычислениям значений теплоты сгорания реального газа. Поскольку поправка на энтальпию в значение объемной теплоты сгорания реального газа при этом вычислении не вводится, то стандартное давление сгорания p_1 не относится к данному случаю, и оно исключается из принятой номенклатуры.

8 Вычисление плотности, относительной плотности и числа Воббе

8.1 Идеальный газ

Относительная плотность идеального газа не зависит от выбора стандартного состояния, и ее вычисляют по формуле

$$d^{\circ} = \sum_{j=1}^{N} x_j \cdot \frac{M_j}{M_{\text{air}}}, \quad (11)$$

где d° — относительная плотность идеального газа;

M_j — молярная масса j-го компонента;

M_{air} — молярная масса сухого воздуха стандартного состава.

В таблице 1 (раздел 10) приведены значения молярной массы компонентов природного газа. В разделе В.3 (приложение В) приведен состав стандартного воздуха; рассчитанное значение M_{air} равно 28,9626 кг · кмоль$^{-1}$.

Плотность идеального газа зависит от его температуры t и давления p, и ее вычисляют по формуле

$$\rho^{\circ}(t, p) = \left(\frac{p}{R \cdot T}\right) \sum_{j=1}^{N} [x_j \cdot M_j], \quad (12)$$

где $\rho^{\circ}(t, p)$ — плотность идеального газа;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314510 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$, раздел В.1 (приложение В);

$T = (t + 273{,}15)$ — абсолютная температура, К.

Число Воббе идеального газа вычисляют по формуле

$$W^{\circ}[t_1,\ V(t_2,\ p_2)] = \frac{\tilde{H}_s^{\circ}[t_1, V(t_2, p_2)]}{\sqrt{d^{\circ}}}, \quad (13)$$

где W° — число Воббе идеального газа;

$\tilde{H}_s^{\circ}$ — вычисляют по формулам, приведенным в 7.1

8.2 Реальный газ

Относительную плотность реального газа вычисляют по формуле

$$d\ (t,\ p) = \frac{d^{\circ} \cdot Z_{air}(t,p)}{Z_{mix}(t,p)}, \quad (14)$$

где $d\ (t,\ p)$ — относительная плотность реального газа;

$Z_{air}\ (t,\ p)$ — коэффициент сжимаемости сухого воздуха стандартного состава;

$Z_{mix}\ (t,\ p)$ — коэффициент сжимаемости газа.

Коэффициент сжимаемости $Z_{mix}(t,\ p)$ вычисляют по формуле (3), с использованием значений коэффициентов суммирования $\sqrt{b_j}$, приведенных для индивидуальных чистых веществ в таблице 2 (раздел 10). Коэффициент сжимаемости $Z_{air}(t,\ p)$ приведен в разделе В.3 (приложение В):

Z_{air} (273,15 К, 101,325 кПа) = 0,99941;

Z_{air} (288,15 К, 101,325 кПа) = 0,99958;

Z_{air} (293,15 К, 101,325 кПа) = 0,99963.

Плотность реального газа вычисляют по формуле

$$\rho\ (t,\ p) = \frac{\rho^{\circ}(t,p)}{Z_{mix}(t,p)}, \quad (15)$$

где $\rho\ (t,\ p)$ — плотность реального газа.

Число Воббе реального газа вычисляют по формуле

$$W\ [t_1, V(t_2,\ p_2)] = \frac{\tilde{H}_s[t_1, V(t_2, p_2)]}{\sqrt{d(t_2, p_2)}}, \quad (16)$$

где W — число Воббе реального газа;

$\tilde{H}_s$ — вычисляют по формуле (10).

Примечание 16 — Требуется определенная внимательность при применении единиц измерения при вычислениях, приведенных в настоящем подразделе, особенно при вычислениях плотности. При R, выраженной в джоулях на моль-кельвин, p — в килопаскалях и M — в килограммах на киломоль, значение ρ автоматически получается в килограммах на кубический метр — это рекомендуемая единица СИ.

9 Точность

9.1 Прецизионность

9.1.1 Сходимость и воспроизводимость

Прецизионность вычисленного значения физического свойства, которая является результатом только случайных погрешностей анализа, может быть выражена в терминах сходимости и/или воспроизводимости.

Сходимость — значение, ниже которого с определенной доверительной вероятностью находится абсолютная разность между двумя последовательными результатами испытаний, полученными одним и тем же методом на идентичном испытуемом материале одним и тем же оператором с применением одного и того же оборудования в одной и той же лаборатории в пределах короткого промежутка времени. При отсутствии других указаний доверительная вероятность равна 95 %.

Воспроизводимость — значение, ниже которого с определенной доверительной вероятностью находится абсолютная разность между двумя одиночными результатами испытаний, полученными одним и тем же методом на идентичном испытуемом материале различными операторами с использованием различного оборудования в разных лабораториях. При отсутствии других указаний доверительная вероятность равна 95 %.

Значение второго показателя обычно значительно больше, чем первого. Каждая оценка прецизионности вычисленного значения физического свойства зависит только от прецизионности аналитических данных.

Общие понятия сходимости и воспроизводимости можно применять не только к физическим свойствам, вычисляемым по результатам определения состава, но также и к содержанию каждого компонента, определенного при анализе, на основе которого получают эти свойства. Следовательно, оценки сходимости или воспроизводимости значения физического свойства можно получить одним из двух очевидно эквивалентных способов, а именно:

a) с помощью прямого применения приведенных выше определений к повторным вычислениям исследуемого физического свойства, т.е. по формуле

$$\Delta Y = 2\sqrt{2}\left[\frac{\sum_{i=1}^{N}(Y_i - \overline{Y})^2}{n-1}\right]^{1/2}, \qquad (17)$$

где ΔY — оценка сходимости или воспроизводимости Y;

Y_i — значение физического свойства, вычисленное по результатам i-го анализа газа;

$\overline{Y}$ — среднеарифметическое значение из n значений Y_i.

Примечание 17 — В отношении определений сходимости и воспроизводимости, их интерпретации в терминах стандартного отклонения совокупности значений, задаваемых формулой (17), и в отношении происхождения коэффициента $2\sqrt{2}$ в нем, см., например, [1].

b) объединяя определенным образом оценки сходимости или воспроизводимости содержания каждого компонента, измеренного при анализе газа, соответствующие формулы объединения приведены в 9.1.2 и 9.1.3 (вывод этих формул — см. приложение Н).

Примечание 18 — На практике эквивалентность предложенных способов a) и b) открыта для обсуждения. Причина в том, что статистическая связь между методами предполагает, что повторно полученные результаты анализа имеют гауссовское (нормальное) распределение для содержания каждого компонента и что это также верно для набора вычисленных значений физических свойств. Опыт показал, что эти критерии обычно не выполняются, особенно для малых наборов данных и/или наборов, содержащих выбросы.

9.1.2 Оценка сходимости

Сходимость ΔH значения теплоты сгорания H при 95 %-ном доверительном уровне можно вычислить по формуле (17) (заменив Y на H) или прямо по данным анализа, применяя соответствующие формулы:

a) если проанализированы все компоненты, за исключением метана ($j = 1$), а его содержание вычисляют по разности, то

$$\Delta H^{\circ}_{\text{mix}} = \left\{\sum_{j=2}^{N}[\Delta x_j \cdot (H^{\circ}_j - H^{\circ}_1)]^2\right\}^{1/2}, \qquad (18)$$

где $\Delta H^{\circ}_{\text{mix}}$ — оценка сходимости вычисленного значения теплоты сгорания идеальной смеси газа (на основе значений молярной или объемной доли компонентов);

Δx_j — оценка сходимости молярной доли j-го компонента в смеси из N компонентов;

H°_j — значение теплоты сгорания j-го компонента, рассматриваемого как идеальный газ;

H°_1 — значение теплоты сгорания для метана, рассматриваемого как идеальный газ;

b) если проанализированы все компоненты, включая метан, то

$$\Delta H^{\circ}_{\text{mix}} = \left\{ \sum_{j=1}^{N} [\Delta x_j^* \cdot (H_j^{\circ} - H^{\circ}_{\text{mix}})]^2 \right\}^{1/2}, \tag{19}$$

где, несмотря на то, что $\Delta H^{\circ}_{\text{mix}}$ вычисляется с использованием нормализованных молярных долей x_j, Δx_j^* является оценкой сходимости определения молярной доли j-го компонента в смеси из N компонентов до проведения нормализации состава газовой смеси.

Оценку сходимости Δd относительной плотности и $\Delta\rho$ плотности можно вычислить по следующим формулам, соответственно:

$$\Delta d = \frac{\Delta M}{M_{\text{air}}}; \tag{20}$$

$$\Delta\rho = \frac{\Delta M \cdot p}{R \cdot T}, \tag{21}$$

где ΔM — оценка сходимости определения средней молярной массы M природного газа, которую вычисляют по формулам:

- для случая a)

$$\Delta M = \left\{ \sum_{j=2}^{N} [\Delta x_j \cdot (M_j - M_1)]^2 \right\}^{1/2}; \tag{22}$$

- для случая b)

$$\Delta M = \left\{ \sum_{j=1}^{N} [\Delta x_j^* \cdot (M_j - M)]^2 \right\}^{1/2}, \tag{23}$$

где M_j — молярная масса j-го компонента.

Оценку сходимости ΔW числа Воббе можно вычислить по формуле

$$\Delta W = W \cdot \left[\left(\frac{\Delta \tilde{H}}{\tilde{H}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{2d} \right)^2 \right]^{1/2}. \tag{24}$$

Как и для значения теплоты сгорания, оценки сходимости ΔM, Δd, $\Delta\rho$ и ΔW можно также определить с помощью вычисления стандартного отклонения набора вычисленных значений свойства [т.е. по формуле (17), заменив Y на M, d, ρ и W, соответственно], если анализы состава были выполнены в соответствии с определением сходимости, приведенным в 9.1.1. Однако при этом все-таки учитывают примечание 18 к 9.1.1.

Примечание 19 — Вклад сходимости ΔZ вычисленного коэффициента сжимаемости Z в общую сходимость $\Delta\tilde{H}$ значения объемной теплоты сгорания мал и поэтому не учитывается в приведенной выше формуле; подобным образом, вкладом ΔZ в общую сходимость $\Delta\rho$ плотности реального газа, Δd относительной плотности реального газа и ΔW числа Воббе реального газа также пренебрегают.

9.1.3 Оценка воспроизводимости

Оценки воспроизводимости ΔH, Δd, $\Delta\rho$ и ΔW значений теплоты сгорания, относительной плотности, плотности и числа Воббе можно вычислить по формулам (18) — (24) при условии, что Δx_j и Δx_j^* в формулах (18), (19), (22) и (23) теперь определяются как соответствующие оценки воспроизводимости измерения молярной доли x_j. Эти оценки воспроизводимости также можно определить, умножая на множитель $2\sqrt{2}$ стандартное отклонение совокупности вычисленных значений H, d, ρ или W, используя формулу (17), если результаты анализа состава получены в условиях воспроизводимости в соответствии с определением этого понятия, приведенным в 9.1.1.

9.2 Правильность

Оценки прецизионности аналитических данных не могут рассматриваться как имеющие какое-либо значение для оценки правильности этих данных; вполне возможно при высокой прецизионности получение неправильных данных.

Правильность вычисленного значения показателя качества природного газа может рассматриваться как комбинация трех независимых источников систематической погрешности, а именно:

a) неопределенностей табличных данных, приведенных в таблицах 1 — 5;

b) систематической погрешности метода вычисления, в котором используются эти данные;

c) неопределенностей (в отличие от прецизионности) аналитических данных, используемых при вычислениях.

На практике трудно получить численные оценки правильности из-за недостатка адекватной информации; например, обращение к оригинальным источникам табличных данных часто позволяет обнаружить информацию, касающуюся только прецизионности (см. в этом контексте обсуждение метана, приведенное в приложении G), и то же самое часто верно для аналитических данных. Кроме того, строгий подход мог бы дать оценку абсолютного значения неопределенности, тогда как на практике часто требуется оценка неопределенности значения показателя качества относительно некоторой выбранной точки. Например, значения теплоты сгорания часто сравнивают со значением теплоты сгорания чистого метана. В этом случае неопределенность принятого значения теплоты сгорания метана не дает вклада в неопределенность значения теплоты сгорания природного газа или в разность между значениями теплоты сгорания двух различных природных газов.

Опыт показал, что на относительные неопределенности значений рассматриваемых здесь физических свойств больше всего будут влиять неопределенности аналитических данных и что вклады от неопределенностей табличных данных и систематической погрешности метода вычисления будут очень малы. Ожидается, что вклады от табличных данных будут менее 0,05 %, а от смещения метода вычисления будут менее 0,015 %. Этими вкладами можно пренебречь по сравнению с неопределенностью аналитических данных, полученных при анализе типичной смеси природного газа, содержащей от 12 до 20 компонентов.

В тех случаях, когда вклады от неопределенностей табличных данных и от смещения метода вычисления являются значимыми по сравнению с аналитической неопределенностью (например для высокоточного анализа смесей только малого числа компонентов и, возможно, в будущем, после улучшения точности анализа природного газа), может потребоваться более строгий подход, основанный на более точной оценке источников систематической погрешности, перечисленных в a), b) и c).

9.3 Представление результатов

Число значащих цифр, которое следует приводить для значения каждого показателя качества природного газа, должно отражать ожидаемую точность вычисления определяемого показателя. Даже в случае «совершенного» анализа результат вычислений для смесей не следует записывать с числом значащих цифр после запятой, превышающим:

значение молярной теплоты сгорания . . . . . 0,01 кДж · моль$^{-1}$
значение массовой теплоты сгорания . . . . . 0,01 МДж · кг$^{-1}$
значение объемной теплоты сгорания . . . . . 0,01 МДж · м$^{-3}$
относительную плотность 0,0001
плотность . . . . . 0,0001 кг · м$^{-3}$
число Воббе . . . . . 0,01 МДж · м$^{-3}$.

Необходимо, однако, обратить внимание на то, действительно ли аналитические данные подтверждают возможность записи результата в установленных единицах с таким числом значащих цифр после запятой, и, если нет, следует соответственно уменьшить их число.

10 Таблицы рекомендуемых данных

Таблица 1 — Молярные массы компонентов природного газа

Компонент	Значение, кг · кмоль$^{-1}$	Компонент	Значение, кг · кмоль$^{-1}$
1 Метан	16,043	5 2-Метилпропан	58,123
2 Этан	30,070	6 *н*-Пентан	72,150
3 Пропан	44,097	7 2-Метилбутан	72,150
4 *н*-Бутан	58,123	8 2,2-Диметилпропан	72,150

Окончание таблицы 1

Компонент	Значение, кг · кмоль$^{-1}$	Компонент	Значение, кг · кмоль$^{-1}$
9 *н*-Гексан	86,177	35 Бензол	78,114
10 2-Метилпентан	86,177	36 Толуол	92,141
11 3-Метилпентан	86,177	37 Этилбензол	106,167
12 2,2-Диметилбутан	86,177	38 о-Ксилол	106,167
13 2,3-Диметилбутан	86,177		
14 *н*-Гептан	100,204	39 Метанол	32,042
15 *н*-Октан	114,231	40 Метантиол	48,109
16 *н*-Нонан	128,258		
17 *н*-Декан	142,285	41 Водород	2,015 9
		42 Вода	18,015 3
18 Этилен	28,054	43 Сульфид водорода	34,082
19 Пропилен	42,081	44 Аммиак	17,030 6
20 1-Бутен	56,108	45 Цианид водорода	27,026
21 цис-2-Бутен	56,108	46 Монооксид углерода	28,010
22 транс-2-Бутен	56,108	47 Карбонилсульфид	60,076
23 2-Метилпропен	56,108	48 Дисульфид углерода	76,143
24 1-Пентен	70,134		
		49 Гелий	4,002 6
25 Пропадиен	40,065	50 Неон	20,179 7
26 1,2-Бутадиен	54,092	51 Аргон	39,948
27 1,3-Бутадиен	54,092	52 Азот	28,013 5
		53 Кислород	31,998 8
28 Ацетилен	26,038	54 Диоксид углерода	44,010
		55 Диоксид серы	64,065
29 Циклопентан	70,134	56 Монооксид диазота	44,012 9
30 Метилциклопентан	84,161	57 Криптон	83,80
31 Этилциклопентан	98,188	58 Ксенон	131,29
32 Циклогексан	84,161	Воздух	28,962 6
33 Метилциклогексан	98,188		
34 Этилциклогексан	112,215		

Примечание — Значения молярной массы численно равны значениям относительной молекулярной массы, полученной с помощью использования относительных атомных масс для основных входящих элементов, где цифра в скобках является неопределенностью в последней приводимой цифре [2].

C 12,011 (1)
H 1,007 94 (7)
O 15,999 4 (3)
N 14,006 74 (7)
S 32,066 (6)

Для соединений, содержащих C и/или S, приведенная молярная масса была округлена до третьего десятичного знака; для других соединений приводится четвертый десятичный знак. Значение для осушенного воздуха стандартного состава приведено в таблице В.2 (приложение В) также до четвертого десятичного знака.

Таблица 2 — Коэффициенты сжимаемости и коэффициенты суммирования для компонентов природного газа для различных стандартных условий измерений

Все значения, за исключением коэффициентов суммирования для водорода, гелия (пересчитаны) и неона (оценены), взяты из [3].

Компонент	0 °C, 101,325 кПа		15 °C, 101,325 кПа		20 °C, 101,325 кПа	
	Z	$\sqrt{b}$	Z	$\sqrt{b}$	Z	$\sqrt{b}$
1 Метан	0,997 6	0,049 0	0,998 0	0,044 7	0,998 1	0,043 6
2 Этан	0,990 0	0,100 0	0,991 5	0,092 2	0,992 0	0,089 4
3 Пропан	0,978 9	0,145 3	0,982 1	0,133 8	0,983 4	0,128 8
4 *н*-Бутан	0,957 2	0,206 9	0,965 0	0,187 1	0,968 2	0,178 3
5 2-Метилпропан	0,958	0,204 9	0,968	0,178 9	0,971	0,170 3
6 *н*-Пентан	0,918	0,286 4	0,937	0,251 0	0,945	0,234 5
7 2-Метилбутан	0,937	0,251 0	0,948	0,228 0	0,953	0,216 8

Окончание таблицы 2

Компонент	0 °С, 101,325 кПа		15 °С, 101,325 кПа		20 °С, 101,325 кПа	
	Z	$\sqrt{b}$	Z	$\sqrt{b}$	Z	$\sqrt{b}$
8 2,2-Диметилпропан	0,943	0,238 7	0,955	0,212 1	0,959	0,202 5
9 *н*-Гексан	0,892	0,328 6	0,913	0,295 0	0,919	0,284 6
10 2-Метилпентан	0,898	0,319 4	0,914	0,293 3	0,926	0,272 0
11 3-Метилпентан	0,898	0,319 4	0,917	0,288 1	0,928	0,268 3
12 2,2-Диметилбутан	0,916	0,289 8	0,931	0,262 7	0,935	0,255 0
13 2,3-Диметилбутан	0,910	0,300 0	0,925	0,273 9	0,934	0,256 9
14 *н*-Гептан	0,830	0,412 3	0,866	0,366 1	0,876	0,352 1
15 *н*-Октан	0,742	0,507 9	0,802	0,445 0	0,817	0,427 8
16 *н*-Нонан	0,613	0,622 1	0,710	0,538 5	0,735	0,514 8
17 *н*-Декан	0,434	0,752 3	0,584	0,645 0	0,623	0,614 0
18 Этилен	0,992 5	0,086 6	0,993 6	0,080 0	0,994 0	0,077 5
19 Пропилен	0,981	0,137 8	0,984	0,126 5	0,985	0,122 5
20 1-Бутен	0,965	0,187 1	0,970	0,173 2	0,972	0,167 3
21 цис-2-Бутен	0,961	0,197 5	0,967	0,181 7	0,969	0,176 1
22 транс-2-Бутен	0,961	0,197 5	0,968	0,178 9	0,969	0,176 1
23 2-Метилпропен	0,965	0,187 1	0,971	0,170 3	0,972	0,167 3
24 1-Пентен	0,938	0,249 0	0,949	0,225 8	0,952	0,219 1
25 Пропадиен	0,980	0,141 4	0,983	0,130 4	0,984	0,126 5
26 1,2-Бутадиен	0,955	0,212 1	0,963	0,192 4	0,965	0,187 1
27 1,3-Бутадиен	0,966	0,184 4	0,971	0,170 3	0,973	0,164 3
28 Ацетилен	0,991	0,094 9	0,993	0,083 7	0,993	0,083 7
29 Циклопентан	0,935	0,255 0	0,947	0,230 2	0,950	0,223 6
30 Метилциклопентан	0,902	0,313 0	0,921	0,281 1	0,927	0,270 2
31 Этилциклопентан	0,841	0,398 7	0,876	0,352 1	0,885	0,339 1
32 Циклогексан	0,897	0,320 9	0,918	0,286 4	0,924	0,275 7
33 Метилциклогексан	0,855	0,380 8	0,886	0,337 6	0,894	0,325 6
34 Этилциклогексан	0,770	0,479 6	0,824	0,419 5	0,838	0,402 5
35 Бензол	0,909	0,301 7	0,926	0,272 0	0,936	0,253 0
36 Толуол	0,849	0,388 6	0,883	0,342 1	0,892	0,328 6
37 Этилбензол	0,764	0,485 8	0,823	0,420 7	0,837	0,403 7
38 о-Ксилол	0,737	0,512 8	0,804	0,442 7	0,821	0,423 1
39 Метанол	0,773	0,476 4	0,872	0,357 8	0,892	0,328 6
40 Метантиол	0,972	0,167 3	0,977	0,151 7	0,978	0,148 3
41 Водород	1,000 6	–0,004 0	1,000 6	–0,004 8	1,000 6	–0,005 1
42 Вода	0,930	0,264 6	0,945	0,234 5	0,952	0,219 1
43 Сульфид водорода	0,990	0,100 0	0,990	0,100 0	0,990	0,100 0
44 Аммиак	0,985	0,122 5	0,988	0,109 5	0,989	0,104 9
45 Цианид водорода	0,887	0,336 2	0,912	0,296 6	0,920	0,282 8
46 Монооксид углерода	0,999 3	0,026 5	0,999 5	0,022 4	0,999 6	0,020 0
47 Карбонил сульфид	0,985	0,122 5	0,987	0,114 0	0,988	0,109 5
48 Дисульфид углерода	0,954	0,214 5	0,962	0,194 9	0,965	0,187 1
49 Гелий	1,000 5	0,000 6	1,000 5	0,000 2	1,000 5	0,000 0
50 Неон	1,000 5	0,000 6	1,000 5	0,000 2	1,000 5	0,000 0
51 Аргон	0,999 0	0,031 6	0,999 2	0,028 3	0,999 3	0,026 5
52 Азот	0,999 5	0,022 4	0,999 7	0,017 3	0,999 7	0,017 3
53 Кислород	0,999 0	0,031 6	0,999 2	0,028 3	0,999 3	0,026 5
54 Диоксид углерода	0,993 3	0,081 9	0,994 4	0,074 8	0,994 7	0,072 8
55 Диоксид серы	0,976	0,154 9	0,979	0,144 9	0,980	0,141 4
Воздух	0,999 41	—	0,999 58	—	0,999 63	—

Таблица 3 — Значения молярной теплоты сгорания компонентов природных газов при различных стандартных условиях сгорания для идеального газа

Все значения $\overline{H}_s^\circ$(25 °С), за исключением метана (приложение G) взяты из [3]; значения $\overline{H}_s^\circ(t_1 \neq 25\ °C)$ и все значения $\overline{H}_1^\circ(t_1)$ получены из $\overline{H}_s^\circ$(25 °С) с помощью специальных вычислений, приведенных в разделе Е.1 (приложение Е).

Компонент	Значение идеальной молярной теплоты сгорания компонента $\overline{H}^\circ$, кДж · моль$^{-1}$							
	25 °С		20 °С		15 °С		0 °С	
	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее
1 Метан	890,63	802,60	891,09	802,65	891,56	802,69	892,97	802,82
2 Этан	1560,69	1428,64	1561,41	1428,74	1562,14	1428,84	1564,34	1429,12
3 Пропан	2219,17	2043,11	2220,13	2043,23	2221,10	2043,37	2224,01	2043,71
4 *н*-Бутан	2877,40	2657,32	2878,57	2657,45	2879,76	2657,60	2883,82	2658,45
5 2-Метилпропан	2868,20	2648,12	2869,38	2648,26	2870,58	2648,42	2874,20	2648,83
6 *н*-Пентан	3535,77	3271,67	3537,17	3271,83	3538,60	3272,00	3542,89	3272,45
7 2-Метилбутан	3528,83	3264,73	3530,24	3264,89	3531,68	3265,08	3535,98	3265,54
8 2,2-Диметилпропан	3514,61	3250,51	3516,01	3250,67	3517,43	3250,83	3521,72	3251,28
9 *н*-Гексан	4194,95	3886,84	4196,58	3887,01	4198,24	3887,21	4203,23	3887,71
10 2-Метилпентан	4187,32	3879,21	4188,95	3879,38	4190,62	3879,59	4195,61	3880,09
11 3-Метилпентан	4189,90	3881,79	4191,54	3881,97	4193,22	3882,19	4198,24	3882,72
12 2,2-Диметилбутан	4177,52	3869,41	4179,15	3869,59	4180,83	3869,80	4185,84	3870,32
13 2,3-Диметилбутан	4185,28	3877,17	4186,93	3877,36	4188,60	3877,57	4193,63	3878,11
14 *н*-Гептан	4853,43	4501,30	4855,29	4501,49	4857,18	4501,72	4862,87	4502,28
15 *н*-Октан	5511,80	5115,66	5513,88	5115,87	5516,01	5116,11	5522,40	5116,73
16 *н*-Нонан	6171,15	5730,99	6173,46	5731,22	6175,82	5731,49	6182,91	5732,17
17 *н*-Декан	6829,77	6345,59	6832,31	6345,85	6834,90	6346,14	6842,69	6346,88
18 Этилен	1411,18	1323,15	1411,65	1323,20	1412,11	1323,24	1413,51	1323,36
19 Пропилен	2058,02	1925,97	2058,72	1926,05	2059,43	1926,13	2061,57	1926,35
20 1-Бутен	2716,82	2540,76	2717,75	2540,86	2718,70	2540,97	2721,55	2541,25
21 цис-2-Бутен	2710,0	2533,9	2711,0	2534,1	2711,9	2534,2	2714,9	2534,6
22 транс-2-Бутен	2706,4	2530,3	2707,4	2530,5	2708,3	2530,5	2711,1	2530,8
23 2-Метилпропен	700,2	2524,1	2701,1	2524,2	2702,0	2524,3	2704,8	2524,5
24 1-Пентен	3375,42	3155,34	3376,57	3155,45	3377,75	3155,59	3381,29	3155,92
25 Пропадиен	1943,11	1855,08	1943,53	1855,08	1943,96	1855,09	1945,25	1855,10
26 1,2-Бутадиен	2593,79	2461,74	2594,45	2461,78	2595,12	2461,82	2597,13	2461,91
27 1,3-Бутадиен	2540,77	2408,72	2541,43	2408,76	2542,10	2408,80	2544,13	2408,91
28 Ацетилен	1301,05	1257,03	1301,21	1256,98	1301,37	1256,94	1301,86	1256,79
29 Циклопентан	3319,59	3099,51	3320,88	3099,76	3322,19	3100,03	3326,14	3100,77
30 Метилциклопентан	3969,44	3705,34	3970,93	3705,59	3972,46	3705,86	3977,04	3706,60
31 Этилциклопентан	4628,47	4320,36	4630,19	4320,63	4631,95	4320,92	4637,27	4321,75
32 Циклогексан	3952,96	3688,86	3954,47	3689,13	3956,02	3689,42	3960,67	3690,23
33 Метилциклогексан	4600,64	4292,53	4602,35	4292,78	4604,09	4293,06	4609,34	4293,82
34 Этилциклогексан	5263,05	4910,92	5264,98	4911,19	5266,95	4911,49	5272,88	4912,29
35 Бензол	3301,43	3169,38	3302,15	3169,48	3302,86	3169,56	3305,03	3169,81
36 Толуол	3947,89	3771,83	3948,84	3771,95	3949,81	3772,08	3952,72	3772,42
37 Этилбензол	4607,15	4387,07	4608,32	4387,20	4609,53	4387,37	4613,14	4387,77
38 о-Ксилол	4596,31	4376,23	4597,46	4376,34	4598,64	4376,48	4602,17	4376,80
39 Метанол	764,09	676,06	764,59	676,14	765,09	676,22	766,59	676,44
40 Метантиол	1239,39	1151,36	1239,83	1151,39	1240,28	1151,41	1241,63	1151,48
41 Водород	285,83	241,81	285,99	241,76	286,15	241,72	286,63	241,56
42 Вода[1)]	44,016	0	44,224	0	44,433	0	45,074	0
43 Сульфид водорода	562,01	517,99	562,19	517,97	562,38	517,95	562,94	517,87
44 Аммиак	382,81	316,79	383,16	316,82	383,51	316,86	384,57	316,96
45 Цианид водорода	671,5	649,5	671,6	649,5	671,7	649,5	671,9	649,4

Окончание таблицы 3

Компонент	Значение идеальной молярной теплоты сгорания компонента $\overline{H}^{\circ}$, кДж · моль$^{-1}$							
	25 °С		20 °С		15 °С		0 °С	
	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее
46 Монооксид углерода	282,98	282,98	282,95	282,95	282,91	282,91	282,80	282,80
47 Карбонил сульфид	548,23	548,23	548,19	548,19	548,15	548,15	548,01	548,01
48 Дисульфид углерода	1104,49	1104,49	1104,41	1104,41	1104,32	1104,32	1104,06	1104,06

[1] Отличающееся от нуля значение теплоты сгорания паров воды формально выводится из определения значения высшей теплоты сгорания, которое требует конденсации в жидкое состояние всех паров воды в продуктах сгорания. Таким образом, любые пары воды, присутствующие в другом осушенном газе, дают вклад своей скрытой теплоты испарения в значение высшей теплоты сгорания смеси (более полное объяснение — см. приложение F).

Таблица 4 — Значения массовой теплоты сгорания компонентов природного газа при различных стандартных условиях сгорания для идеального газа

Все значения были получены делением соответствующего значения $\overline{H}^{\circ}$ из таблицы 3 на соответствующую молярную массу (перед округлением) из таблицы 1.

Компонент	Значение идеальной массовой теплоты сгорания компонента $\hat{H}^{\circ}$, МДж · кг$^{-1}$							
	25 °С		20 °С		15 °С		0 °С	
	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее
1 Метан	55,516	50,029	55,545	50,032	55,574	50,035	55,662	50,043
2 Этан	51,90	47,51	51,93	47,51	51,95	47,52	52,02	47,53
3 Пропан	50,33	46,33	50,35	46,34	50,37	46,34	50,44	46,35
4 *н*-Бутан	49,51	45,72	49,53	45,72	49,55	45,72	49,62	45,74
5 2-Метилпропан	49,35	45,56	49,37	45,56	49,39	45,57	49,45	45,57
6 *н*-Пентан	49,01	45,35	49,03	45,35	49,04	45,35	49,10	45,36
7 2-Метилбутан	48,91	45,25	48,93	45,25	48,95	45,25	49,01	45,26
8 2,2-Диметилпропан	48,71	45,05	48,73	45,05	48,75	45,06	48,81	45,06
9 *н*-Гексан	48,68	45,10	48,70	45,10	48,72	45,11	48,77	45,11
10 2-Метилпентан	48,59	45,01	48,61	45,02	48,63	45,02	48,69	45,02
11 3-Метилпентан	48,62	45,04	48,64	45,05	48,66	45,05	48,72	45,06
12 2,2-Диметилбутан	48,48	44,90	48,49	44,90	48,51	44,91	48,57	44,91
13 2,3-Диметилбутан	48,57	44,99	48,59	44,99	48,60	45,00	48,66	45,00
14 *н*-Гептан	48,44	44,92	48,45	44,92	48,47	44,93	48,53	44,93
15 *н*-Октан	48,25	44,78	48,27	44,79	48,29	44,79	48,34	44,79
16 *н*-Нонан	48,12	44,68	48,13	44,69	48,15	44,69	48,21	44,69
17 *н*-Декан	48,00	44,60	48,02	44,60	48,04	44,60	48,09	44,61
18 Этилен	50,30	47,16	50,32	47,17	50,34	47,17	50,39	47,17
19 Пропилен	48,91	45,77	48,92	45,77	48,94	45,77	48,99	45,78
20 1-Бутен	48,42	45,28	48,44	45,29	48,46	45,29	48,51	45,29
21 цис-2-Бутен	48,30	45,16	48,32	45,16	48,33	45,17	48,39	45,17
22 транс-2-Бутен	48,24	45,10	48,25	45,10	48,27	45,10	48,32	45,11
23 2-Метилпропен	48,13	44,99	48,14	44,99	48,16	44,99	48,21	44,99
24 1-Пентен	48,13	44,99	48,14	44,99	48,16	44,99	48,21	45,00
25 Пропадиен	48,50	46,30	48,51	46,30	48,52	46,30	48,55	46,30
26 1,2-Бутадиен	47,95	45,51	47,96	45,51	47,98	45,51	48,01	45,51
27 1,3-Бутадиен	46,97	44,53	46,98	44,53	47,00	44,53	47,03	44,53
28 Ацетилен	49,97	48,28	49,97	48,28	49,98	48,27	50,00	48,27

Окончание таблицы 4

Компонент	Значение идеальной массовой теплоты сгорания компонента $\hat{H}^{\circ}$, кДж · моль$^{-1}$							
	25 °C		20 °C		15 °C		0 °C	
	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее
29 Циклопентан	47,33	44,19	47,35	44,20	47,37	44,20	47,43	44,21
30 Метилциклопентан	47,16	44,03	47,18	44,03	47,20	44,03	47,25	44,04
31 Этилциклопентан	47,14	44,00	47,16	44,00	47,17	44,01	47,23	44,01
32 Циклогексан	46,97	43,83	46,99	43,83	47,01	43,84	47,06	43,85
33 Метилциклогексан	46,86	43,72	46,87	43,72	46,89	43,72	46,94	43,73
34 Этилциклогексан	46,90	43,76	46,92	43,77	46,94	43,77	46,99	43,78
35 Бензол	42,26	40,57	42,27	40,58	42,28	40,58	42,31	40,58
36 Толуол	42,85	40,94	42,86	40,94	42,87	40,94	42,90	40,94
37 Этилбензол	43,40	41,32	43,41	41,32	43,42	41,33	43,45	41,33
38 о-Ксилол	43,29	41,22	43,30	41,22	43,31	41,22	43,35	41,23
39 Метанол	23,85	21,10	23,86	21,10	23,88	21,10	23,92	21,11
40 Метантиол	25,76	23,93	25,77	23,93	25,78	23,93	25,81	23,93
41 Водород	141,79	119,95	141,87	119,93	141,95	119,91	142,19	119,83
42 Вода[1)]	2,44	0	2,45	0	2,47	0	2,50	0
43 Сульфид водорода	16,49	15,20	16,50	15,20	16,50	15,20	16,52	15,19
44 Аммиак	22,48	18,60	22,50	18,60	22,52	18,61	22,58	18,61
45 Цианид водорода	24,85	24,03	24,85	24,03	24,85	24,03	24,86	24,03
46 Монооксид углерода	10,10	10,10	10,10	10,10	10,10	10,10	10,10	10,10
47 Карбонил сульфид	9,13	9,13	9,12	9,12	9,12	9,12	9,12	9,12
48 Дисульфид углерода	14,51	14,51	14,50	14,50	14,50	14,50	14,50	14,50

[1)] Отличающееся от нуля значение теплоты сгорания паров воды формально выводится из определения значения высшей теплоты сгорания, которое требует конденсации в жидкое состояние всех паров воды в продуктах сгорания. Таким образом, любые пары воды, присутствующие в другом осушенном газе, дают вклад своей скрытой теплоты испарения в значение высшей теплоты сгорания смеси (более полное объяснение — см. приложение F).

Таблица 5 — Значения объемной теплоты сгорания компонентов природного газа при различных стандартных условиях сгорания и измерений для идеального газа

Все значения были получены умножением соответствующего значения $\overline{H}^{\circ}$ из таблицы 3 на $p_2/(R \cdot T_2)$.

Компонент	Значение идеальной объемной теплоты сгорания компонента $\tilde{H}^{\circ}$, МДж · м$^{-3}$											
	15/15 °C		0/0 °C		15/0 °C		25/0 °C		20/20 °C		25/20 °C	
	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее
1 Метан	37,706	33,948	39,840	35,818	39,777	35,812	39,735	35,808	37,044	33,367	37,024	33,365
2 Этан	66,07	60,43	69,79	63,76	69,69	63,75	69,63	63,74	64,91	59,39	64,88	59,39
3 Пропан	93,94	86,42	99,22	91,18	99,09	91,16	99,01	91,15	92,29	84,94	92,25	84,93
4 *н*-Бутан	121,79	112,40	128,66	118,61	128,48	118,57	128,37	118,56	119,66	110,47	119,62	110,47
5 2-Метилпропан	121,40	112,01	128,23	118,18	128,07	118,16	127,96	118,15	119,28	110,09	119,23	110,08
6 *н*-Пентан	149,66	138,38	158,07	146,00	157,87	145,98	157,75	145,96	147,04	136,01	146,99	136,01
7 2-Метилбутан	149,36	138,09	157,76	145,69	157,57	145,67	157,44	145,66	146,76	135,72	146,70	135,72
8 2,2-Диметилпропан	148,76	137,49	157,12	145,06	156,93	145,04	156,80	145,02	146,16	135,13	146,11	135,13
9 *н*-Гексан	177,55	164,40	187,53	173,45	187,30	173,43	187,16	173,41	174,46	161,59	174,39	161,58
10 2-Метилпентан	177,23	164,08	187,19	173,11	186,96	173,09	186,82	173,07	174,14	161,27	174,07	161,26
11 3-Диметилбутан	177,34	164,19	187,30	173,23	187,08	173,20	186,93	173,19	174,25	161,38	174,18	161,37
12 2,2-Диметилбутан	176,82	163,66	186,75	172,67	186,53	172,65	186,38	172,63	173,73	160,86	173,66	160,86
13 2,3-Диметилбутан	177,15	163,99	187,10	173,02	186,87	173,00	186,73	172,98	174,05	161,19	173,99	161,18
14 *н*-Гептан	205,42	190,39	216,96	200,87	216,70	200,84	216,53	200,82	201,84	187,13	201,76	187,12
15 *н*-Октан	233,28	216,37	246,38	228,28	246,10	228,25	245,91	228,23	229,22	212,67	229,13	212,66
16 *н*-Нонан	261,19	242,40	275,85	255,74	275,53	255,71	275,32	255,69	256,64	238,25	256,54	238,24
17 *н*-Декан	289,06	268,39	305,29	283,16	304,94	283,13	304,71	283,11	284,03	263,80	283,92	263,79
18 Этилен	59,72	55,96	63,06	59,04	63,00	59,04	62,96	59,03	58,68	55,01	58,66	55,00
19 Пропилен	87,10	81,46	91,98	85,94	91,88	85,93	91,82	85,93	85,58	80,07	85,55	80,06
20 1-Бутен	114,98	107,46	121,42	113,38	121,29	113,36	121,21	113,36	112,98	105,63	112,94	105,62
21 цис-2-Бутен	114,69	107,18	121,12	113,08	120,99	113,06	120,91	113,05	112,70	105,34	112,66	105,34
22 транс-2-Бутен	114,54	107,02	120,96	112,91	120,83	112,90	120,75	112,89	112,55	105,19	112,51	105,19
23 2-Метилпропен	114,27	106,76	120,67	112,63	120,55	112,62	120,47	112,61	112,29	104,93	112,25	104,93
24 1-Пентен	142,85	133,46	150,86	140,80	150,70	140,79	150,59	140,77	140,37	131,18	140,32	131,17
25 Пропадиен	82,21	78,46	86,79	82,76	86,73	82,76	86,69	82,76	80,79	77,12	80,78	77,12
26 1,2-Бутадиен	109,75	104,12	115,87	109,84	115,78	109,83	115,72	109,83	107,85	102,34	107,83	102,34
27 1,3-Бутадиен	107,51	101,87	113,51	107,47	113,42	107,47	113,36	107,46	105,65	100,13	105,62	100,13
28 Ацетилен	55,04	53,16	58,08	56,07	58,06	56,08	58,05	56,08	54,09	52,25	54,09	52,26
29 Циклопентан	140,50	131,11	148,40	138,34	148,22	138,31	148,10	138,28	138,05	128,86	138,00	128,85
30 Метилциклопентан	168,00	156,73	177,43	165,37	177,23	165,34	177,10	165,31	165,08	154,04	165,01	154,03
31 Этилциклопентан	195,90	182,74	206,89	192,81	206,65	192,78	206,50	192,75	192,48	179,61	192,41	179,60

Окончание таблицы 5

Компонент	Значение идеальной объемной теплоты сгорания компонента $\tilde{H}^{\circ}$, МДж · м$^{-3}$											
	15/15 °C		0/0 °C		15/0 °C		25/0 °C		20/20 °C		25/20 °C	
	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее	Высшее	Низшее
32 Циклогексан	167,31	156,03	176,70	164,64	176,50	164,60	176,36	164,58	164,39	153,36	164,33	153,35
33 Метилциклогексан	194,72	181,56	205,64	191,57	205,41	191,53	205,26	191,51	191,32	178,45	191,25	178,44
34 Этилциклогексан	222,75	207,72	235,25	219,16	234,98	219,13	234,81	219,10	218,87	204,16	218,79	204,15
35 Бензол	139,69	134,05	147,45	141,42	147,36	141,41	147,29	141,40	137,27	131,76	137,24	131,75
36 Толуол	167,05	159,53	176,35	168,31	176,22	168,29	176,13	168,28	164,16	156,80	164,12	156,80
37 Этилбензол	194,95	185,55	205,81	195,76	205,65	195,74	205,55	195,73	191,57	182,38	191,52	182,37
38 о-Ксилол	194,49	185,09	205,32	195,27	205,17	195,26	205,06	195,24	191,12	181,93	191,07	181,92
39 Метанол	32,36	28,60	34,20	30,18	34,13	30,17	34,09	30,16	31,78	28,11	31,76	28,10
40 Метантиол	52,45	48,70	55,40	51,37	55,33	51,37	55,30	51,37	51,54	47,86	51,52	47,86
41 Водород	12,102	10,223	12,788	10,777	12,767	10,784	12,752	10,788	11,889	10,050	11,882	10,052
42 Вода[1)]	1,88	0	2,01	0	1,98	0	1,96	0	1,84	0	1,83	0
43 Сульфид водорода	23,78	21,91	25,12	23,10	25,09	23,11	25,07	23,11	23,37	21,53	23,36	21,53
44 Аммиак	16,22	13,40	17,16	14,14	17,11	14,14	17,08	14,13	15,93	13,17	15,91	13,17
45 Цианид водорода	28,41	27,47	29,98	28,97	29,97	28,98	29,96	28,98	27,92	27,00	27,91	27,00
46 Монооксид углерода	11,96	11,96	12,62	12,62	12,62	12,62	12,63	12,63	11,76	11,76	11,76	11,76
47 Карбонил сульфид	23,18	23,18	24,45	24,45	24,46	24,46	24,46	24,46	22,79	22,79	22,79	22,79
48 Дисульфид углерода	46,70	46,70	49,26	49,26	49,27	49,27	49,28	49,28	45,91	45,91	45,91	45,91

[1)] Отличающееся от нуля значение теплоты сгорания паров воды формально выводится из определения значения высшей теплоты сгорания, которое требует конденсации в жидкое состояние всех паров воды в продуктах сгорания. Таким образом, любые пары воды, присутствующие в другом осушенном газе, дают вклад своей скрытой теплоты испарения в значение высшей теплоты сгорания смеси (более полное объяснение — см. приложение F).

Примечание 1 — Стандартное давление как для сгорания, так и для измерений во всех случаях равно 101,325 кПа.

Примечание 2 — Наименования граф «t_1/t_2 °C» относятся к стандартным температурам для сгорания и измерений, соответственно.

Приложение А
(обязательное)

Обозначения, единицы измерения, индексы

Обозначения и единицы измерения

a, b, c, d, e — число атомов в молекулярной формуле $C_aH_bO_cN_dS_e$;
b — коэффициент отклонения от газового закона ($b = 1 - Z$);
$\sqrt{b}$ — коэффициент суммирования;
B — второй вириальный коэффициент, $м^3 \cdot моль^{-1}$;
C — третий вириальный коэффициент, $м^6 \cdot моль^{-2}$;
c_p — молярная изобарическая теплоемкость, $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$;
d — относительная плотность;
h — молярная энтальпия, $Дж \cdot моль^{-1}$;
$\overline{H}$ — молярная теплота сгорания, $кДж \cdot моль^{-1}$;
$\hat{H}$ — массовая теплота сгорания, $МДж \cdot кг^{-1}$;
$\tilde{H}$ — объемная теплота сгорания, $МДж \cdot м^{-3}$;
K — $\sum_{j=1}^{N}(x_j^*)$;
L — молярная энтальпия испарения воды, $кДж \cdot моль^{-1}$;
M — молярная масса, $кг \cdot кмоль^{-1}$;
n — число измерений;
N — число компонентов в смеси;
p — давление (абсолютное), кПа;
Q — q-й вириальный коэффициент, $м^{3(q-1)} \cdot моль^{-(q-1)}$;
R — универсальная газовая постоянная, $Дж \cdot моль^{-1} \cdot К^{-1}$;
t — температура в градусах Цельсия, °С;
T — термодинамическая (абсолютная) температура, К;
V — объем, $м^3$;
W — число Воббе, $МДж \cdot м^{-3}$;
x — молярная доля;
y — объемная доля;
Y — общее (не определенное) физическое свойство;
Z — коэффициент сжимаемости;
ρ — плотность, $кг \cdot м^{-3}$;
ν — стехиометрический коэффициент;
ω — коэффициент ацентричности;
U — *абсолютная расширенная неопределенность (выражается в единицах определяемой величины).*

Нижние индексы

c — значение критической точки газ-жидкость;
i — определитель конкретного значения в наборе;
I — низшая (теплота сгорания);
j — определитель компонента;
k — определитель компонента;
m — величина, относящаяся к одному молю газа;
r — величина, деленная на ее значение в критической точке;
s — при насыщении;
S — высшая (теплота сгорания);
w — для паров воды;
air — для воздуха;
mix — для смеси;
1 — стандартное состояние для горения;
2 — стандартное состояние для измерений.

Верхние индексы

° — для состояния идеального газа;
* — ненормализованное значение.

Префикс

Δ — обозначает сходимость или воспроизводимость физического свойства, перед обозначением которого стоит префикс.

Приложение В
(обязательное)

Значения вспомогательных констант

В.1 Универсальная газовая постоянная

В настоящее время для универсальной газовой постоянной R в [4] рекомендовано значение

$$R = (8{,}314510 \pm 0{,}000070)\ \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (\text{В.1})$$

В.2 Критические константы и коэффициент ацентричности

В таблице В.1 приведены выборочные значения критической температуры T_c, критического давления p_c и коэффициента ацентричности ω, которые использовались для получения с помощью формулы Питцера-Керла, раздел Е.2 (приложение Е), значений коэффициентов сжимаемости Z, приведенных в таблице 2. Все значения взяты из [3].

В.3 Свойства сухого воздуха

Рекомендуемый молярный состав сухого воздуха приведен в таблице В.2. Количественный состав определен в работах [5], [6] и такой же как в [3]. Отметим, что во многих других альтернативных источниках, включая [7], приведен объемный состав воздуха, а не молярный; последний больше подходит для прямого вычисления средней молярной массы (молекулярной массы).

Значение молярной массы сухого воздуха, округленное до четвертого десятичного знака, равно

$$M_{air} = 28{,}9626\ \text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}. \quad (\text{В.2})$$

Значения коэффициентов сжимаемости сухого воздуха стандартного состава при каждом из трех обычно применяемых стандартных условий измерений следует принимать по [3] следующими:

$$Z_{air}\ (273{,}15\ \text{К},\ 101{,}325\ \text{кПа}) = 0{,}99941; \quad (\text{В.3})$$

$$Z_{air}\ (288{,}15\ \text{К},\ 101{,}325\ \text{кПа}) = 0{,}99958; \quad (\text{В.4})$$

$$Z_{air}\ (293{,}15\ \text{К},\ 101{,}325\ \text{кПа}) = 0{,}99963. \quad (\text{В.5})$$

Плотность реального воздуха стандартного состава с учетом этих значений возрастает и равна:

$$\rho_{air}\ (273{,}15\ \text{К},\ 101{,}325\ \text{кПа}) = 1{,}292923\ \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}; \quad (\text{В.6})$$

$$\rho_{air}\ (288{,}15\ \text{К},\ 101{,}325\ \text{кПа}) = 1{,}225410\ \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}; \quad (\text{В.7})$$

$$\rho_{air}\ (293{,}15\ \text{К},\ 101{,}325\ \text{кПа}) = 1{,}204449\ \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}. \quad (\text{В.8})$$

В.4 Энтальпия испарения воды

Стандартная молярная энтальпия испарения воды необходима при каждом из четырех обычно применяемых стандартных условий сгорания для того, чтобы облегчить вычисления разности между значением высшей теплоты сгорания идеального газа и значением низшей теплоты сгорания (на основе значений молярной доли) для каждого компонента. При расчете значений низшей теплоты сгорания, приведенных в таблице 3, использовались следующие значения по [3]:

$$L^\circ\ (273{,}15\ \text{К}) = 45{,}074\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad (\text{В.9})$$

$$L^\circ\ (288{,}15\ \text{К}) = 44{,}433\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad (\text{В.10})$$

$$L^\circ\ (293{,}15\ \text{К}) = 44{,}224\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad (\text{В.11})$$

$$L^\circ\ (298{,}15\ \text{К}) = 44{,}016\ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (\text{В.12})$$

Таблица В.1 — Критические параметры

Компонент	Критическая температура, К	Критическое давление, кПа	Коэффициент ацентричности
1 Метан	190,555	4598,8	0,0115
2 Этан	305,83	4880	0,0908
3 Пропан	369,82	4250	0,1454
4 *н*-Бутан	425,14	3784	0,1928

Окончание таблицы В.1

Компонент	Критическая температура, К	Критическое давление, кПа	Коэффициент ацентричности
5 2-Метилпропан	408,13	3648	0,1756
6 *н*-Пентан	469,69	3364	0,2510
7 2-Метилбутан	460,39	3381	0,2273
8 2,2-Диметилпропан	433,75	3199	0,1970
9 *н*-Гексан	506,4	3030	0,2957
10 2-Метилпентан	497,5	3010	0,2791
11 3-Метилпентан	504,4	3120	0,2750
12 2,2-Диметилбутан	488,7	3080	0,2310
13 2,3-Диметилбутан	499,9	3130	0,2473
14 *н*-Гептан	539,2	2740	0,3506
15 *н*-Октан	568,4	2490	0,3942
16 *н*-Нонан	594,4	2280	0,4437
17 *н*-Декан	617,8	2090	0,4902
18 Этилен	282,35	5042	0,0856
19 Пропилен	364,85	4601	0,1477
20 1-Бутен	419,53	4023	0,1874
21 цис-2-Бутен	435,58	4220	0,2044
22 транс-2-Бутен	428,63	4050	0,2138
23 2-Метилпропен	417,90	4000	0,1898
24 1-Пентен	464,78	3526	0,2450
25 Пропадиен	393	5470	0,149
26 1,2-Бутадиен	443,7	4500	0,3394
27 1,3-Бутадиен	425	4330	0,1814
28 Ацетилен	308,33	6139	0,1841
29 Циклопентан	511,61	4502	0,1923
30 Метилциклопентан	532,73	3784	0,2395
31 Этилциклопентан	569,46	3397	0,2826
32 Циклогексан	553,5	4074	0,2144
33 Метилциклогексан	572,12	3471	0,2333
34 Этилциклогексан	609	3040	0,2426
35 Бензол	562,16	4898	0,2100
36 Толуол	591,80	4106	0,2566
37 Этилбензол	617,20	3606	0,3011
38 о-Ксилол	630,33	3734	0,3136
39 Метанол	512,64	8092	0,556
40 Метантиол	470,0	7230	0,153
41 Водород	33,2	1297	–0,218
42 Вода	647,14	22064	0,328
43 Сульфид водорода	373,2	8940	0,109
44 Аммиак	405,5	11350	0,250
45 Цианид водорода	456,7	5390	0,388
46 Монооксид углерода	132,85	3494	0,053
47 Карбонил сульфид	378,8	6349	0,096
48 Дисульфид углерода	552	7900	0,109
49 Гелий	5,19	227	–0,365
50 Неон	44,40	2760	–0,029
51 Аргон	150,65	4866	0,001
52 Азот	126,2	3390	0,039
53 Кислород	154,58	5043	0,025
54 Диоксид углерода	304,20	7386	0,239
55 Диоксид серы	430,8	7884	0,256

Т а б л и ц а В.2 — Молярный состав сухого воздуха

Компонент	Молярная доля
Азот	0,781 02
Кислород	0,209 46
Аргон	0,009 16
Диоксид углерода	0,000 33
Неон	0,000 018 2
Гелий	0,000 005 2
Метан	0,000 001 5
Криптон	0,000 001 1
Водород	0,000 000 5
Монооксид диазота	0,000 000 3
Монооксид углерода	0,000 000 2
Ксенон	0,000 000 1

Приложение С
(справочное)

Пересчет значения объемной доли в значение молярной доли

Если состав газа известен в значениях объемной доли при стандартных условиях измерений (t_2, p_2), то пересчет в значения молярной доли можно провести по формуле

$$x_j = \frac{\dfrac{y_j}{Z_j(t_2, p_2)}}{\sum_{j=1}^{N}\left[\dfrac{y_i}{Z_j(t_2, p_2)}\right]} \qquad \text{(С.1)}$$

для всех j.

Приложение D
(справочное)

Примеры вычислений

В таблице D.1 приведен пример, представленный в простом табличном виде, вычислений значений относительной молярной массы, высшей идеальной молярной теплоты сгорания и коэффициента сжимаемости природного газа конкретного состава по данным основных физических свойств для стандартных условий «15/15 °С» (стандартные условия ИСО). В приведенных вычислениях числовые значения всех используемых величин были округлены до пяти значащих цифр и в таком виде использовались во всех последующих вычислениях. В действительности, все вычисления следует выполнять, используя все доступные на калькуляторе или компьютере цифры, проводя округление только на последнем этапе, чтобы правильно представить результат с соответствующим числом значащих цифр (9.3). Другие физические свойства природного газа вычисляют в соответствии с методами, описанными в настоящем стандарте, следующим образом.

Примечание 20 — Полная процедура вычислений значения теплоты сгорания, приведенная в настоящем приложении, относится только к значению высшей теплоты сгорания. Вычисление значения низшей теплоты сгорания проводят аналогичным способом.

D.1 Молярная теплота сгорания (раздел 5)

Из таблицы D.1 видно, что значение высшей теплоты сгорания на основе значений молярной доли компонентов $\overline{H}_s^\circ$ идеального газа при 15 °С после округления равно 919,09 кДж · моль$^{-1}$.

Оно также принимается как значение $\overline{H}_s$ теплоты сгорания реального газа, так как поправка на энтальпию при переходе от идеального на реальный газ является достаточно маленькой, чтобы ею можно было пренебречь (примечание 13 к 5.2).

D.2 Массовая теплота сгорания (раздел 6)

В соответствии с разделом 6 значение высшей массовой теплоты сгорания $\hat{H}_s^\circ$ идеального газа вычисляют по формуле (5)

$$\hat{H}_s^\circ(t_1) = \frac{\overline{H}_s^\circ(t_1)}{M}, \tag{D.1}$$

где из таблицы D.1:

$\hat{H}_s^\circ$(15 °С) = 919,09 кДж · моль$^{-1}$;

M = 17,478 кг · кмоль$^{-1}$.

Таким образом,

$$\hat{H}_s^\circ(15\ °C) = \frac{919{,}09}{17{,}478} = 52{,}586\ \text{МДж} \cdot \text{кг}^{-1},$$

результат представляют как 52,59 МДж · кг$^{-1}$.

$\hat{H}_s^\circ$ также можно вычислить по формуле (7)

$$\hat{H}_s^\circ(t_1) = \sum_{j=1}^{N}\left(x_j \cdot \frac{\hat{M}_j}{M}\right)(\hat{H}_s^\circ)_j(t_1). \tag{D.2}$$

Это вычисление также дает значение теплоты сгорания 52,59 МДж · кг$^{-1}$.

D.3 Объемная теплота сгорания (раздел 7)

В соответствии с 7.1 значение высшей объемной теплоты сгорания идеального газа $\tilde{H}_s^\circ$ вычисляют по формуле (8)

$$\tilde{H}_s^\circ\,[t_1,\ V\,(t_2, p_2)] = \overline{H}_s^\circ(t_1) \cdot \frac{p_2}{R \cdot T_2}, \tag{D.3}$$

где из таблицы D.1:

$\overline{H}_s^\circ$(15 °С) = 919,09 кДж · моль$^{-1}$;

p_2 = 101,325 кПа;

T_2 = 288,15 К;

R = 8,314510 Дж · моль$^{-1}$ · К$^{-1}$ — универсальная газовая постоянная.

Таким образом:

$$\tilde{H}_s^\circ[15\ °C,\ V(15\ °C,\ 101{,}325\ кПа)] = \frac{919{,}09 \cdot 101{,}325}{8{,}314510 \cdot 288{,}15} = 38{,}870\ МДж \cdot м^{-3},$$

и результат представляют как 38,87 МДж · м$^{-3}$.

$\tilde{H}_s^\circ$ также можно вычислить по формуле (9)

$$\tilde{H}_s^\circ\ [t_1,\ V\ (t_2,\ p_2)] = \sum_{j=1}^{N} x_j \cdot \tilde{H}_j^\circ\ [t_1,\ V_j\ (t_2,\ p_2)], \qquad (D.4)$$

которая также дает значение 38,87 МДж · м$^{-3}$.

При переходе от идеального к реальному газу вычисления проводят в соответствии с методикой, описанной в 7.2

$$\tilde{H}_s[t_1,\ V\ (t_2,\ p_2)] = \frac{\tilde{H}_s^\circ[t_1, V(t_2, p_2)]}{Z_{mix}(t_2, p_2)}, \qquad (D.5)$$

где Z_{mix} — коэффициент сжимаемости газовой смеси, вычисляемый по формуле (3)

$$Z_{mix}\ (t_2,\ p_2) = 1 - \left[\sum_{j=1}^{N} (x_j \cdot \sqrt{b_j})\right]^2. \qquad (D.6)$$

Из таблицы D.1 видно, что значение суммы коэффициентов суммирования молярных долей равно 0,04785, следовательно,

Z_{mix} (15 °C, 101,325 кПа) = 1 – (0,04785)^2 = 0,99771, записывается как 0,9977, и значение высшей теплоты сгорания реального газа равно

$\tilde{H}_s$[15 °C, V(15 °C, 101,325 кПа)] = $\frac{38{,}87}{0{,}99771}$ = 38,959 МДж · м$^{-3}$, результат представляют как 38,96 МДж · м$^{-3}$.

D.4 Относительная плотность, плотность и число Воббе (раздел 8)

D.4.1 Относительная плотность

В соответствии с 8.1 относительную плотность идеального газа вычисляют по формуле (11)

$$d^\circ = \sum_{j=1}^{N} x_j \cdot \frac{M_j}{M_{air}}. \qquad (D.7)$$

Используя данные из таблицы D.1 и значение M_{air} = 28,9626 кг · кмоль$^{-1}$, получают

d° = $\frac{17{,}478}{28{,}9626}$ = 0,60347, результат представляют как 0,6035.

В соответствии с 8.2 относительную плотность реального газа вычисляют по формуле (14)

$$d\ (t_2,\ p_2) = \frac{d^\circ \cdot Z_{air}(t_2, p_2)}{Z_{mix}(t_2, p_2)}, \qquad (D.8)$$

где Z_{air}(15 °C, 101,325 кПа) равен 0,99958 (см. таблицу 2);

Z_{mix} равен 0,99771 (раздел D.3).

Таким образом,

d (15 °C, 101,325 кПа) = $\frac{0{,}60347 \cdot 0{,}99958}{0{,}99771}$ = 0,60460, результат представляют как 0,6046.

D.4.2 Плотность

В соответствии с 8.1 плотность идеального газа вычисляют по формуле (12)

$$\rho^\circ\ (t_2,\ p_2) = \frac{p_2}{R \cdot T_2} \sum_{j=1}^{N} (x_j \cdot M_j). \qquad (D.9)$$

Таким образом,

ρ° (15 °C, 101,325 кПа) = $\frac{17{,}478 \cdot 101{,}325}{8{,}314510 \cdot 288{,}15}$ = 0,73918 кг · м$^{-3}$, результат представляют как 0,7392 кг · м$^{-3}$.

Согласно 8.2 плотность реального газа вычисляют по формуле (15)

$$\rho\,(t_2,\,p_2) = \frac{\rho^{\circ}(t_2,p_2)}{Z_{\text{mix}}(t_2,p_2)}.$$

Таким образом,

ρ (15 °С, 101,325 кПа) = $\dfrac{0{,}73918}{0{,}99771}$ = 0,74088 кг · м$^{-3}$, результат представляют как 0,7409 кг · м$^{-3}$.

D.4.3 Число Воббе

В соответствии с 8.1 число Воббе для идеального газа вычисляют по формуле (13)

$$W^{\circ}[t_1,\,V\,(t_2,\,p_2)] = \frac{\tilde{H}^{\circ}_{\text{s}}[t_1,\,V(t_2,\,p_2)]}{\sqrt{d^{\circ}}}. \qquad \text{(D.10)}$$

Таким образом,

$$W^{\circ}[15\ ^{\circ}\text{C},\,V(15\ ^{\circ}\text{C},\,01{,}325\ \text{кПа})] = \frac{38{,}870}{\sqrt{0{,}60347}} = 0{,}036\ \text{МДж} \cdot \text{м}^{-3},$$

результат представляют как 50,04 МДж · м$^{-3}$.

Согласно 8.2 число Воббе для реального газа вычисляют по формуле (16)

$$W\,[t_1,\,V(t_2,\,p_2)] = \frac{\tilde{H}_{\text{s}}[t_1,\,V(t_2,\,p_2)]}{\sqrt{d(t_2,p_2)}}. \qquad \text{(D.11)}$$

Таким образом,

$$W^{\circ}[15\ ^{\circ}\text{C},\,V\,(15\ ^{\circ}\text{C},\,101{,}325\ \text{кПа})] = \frac{38{,}959}{\sqrt{0{,}6046}} = 50{,}104\ \text{МДж} \cdot \text{м}^{-3},$$

результат представляют как 50,10 МДж · м$^{-3}$.

Отметим, что все значения, вычисленные в настоящем приложении, идентичны значениям, которые дает компьютерная программа, описанная в приложении К, за исключением значения *W*. Однако если полное число цифр сохраняют без округления во всех вычислениях в примере, касающемся расчета значения *W*, то получают правильное значение 50,11 МДж · м$^{-3}$, как в приложении К.

D.5 Прецизионность (раздел 9)

В таблице D.2 приведен пример вычислений сходимости, представленный в формате, аналогичном таблице D.1 для такой же газовой смеси. Рассматривается случай, когда содержание метана измеряется (а не вычисляется по разности). Для выполнения этих вычислений необходимо знать оценку сходимости ненормализованных значений молярной доли каждого индивидуального компонента. Используемые значения приведены в таблицы D.2, графа «Сходимость ненормализованной молярной доли Δx_i^*».

D.5.1 Сходимость результатов измерений молярной теплоты сгорания

Из таблицы D.2 для значения высшей теплоты сгорания идеального газа 919,09 кДж · моль$^{-3}$ сходимость $\Delta\overline{H}^{\circ}_{\text{mix}}$ равна ± 0,11 кДж · моль$^{-1}$ [см. формулу (19)].

D.5.2 Сходимость результатов измерений массовой теплоты сгорания

Чтобы получить оценку сходимости для идеального газа (на основе значений массовой концентрации компонентов), сходимость, рассчитанную на основе молярной доли, делят на значение молярной массы газа 17,478 кг · кмоль$^{-1}$.

$\Delta\hat{H}^{\circ}_{\text{mix}} = \dfrac{0{,}11}{17{,}478}$ = 0,006 МДж · кг$^{-1}$, результат представляют как ± 0,01 МДж · кг$^{-1}$.

Оценка сходимости для значения высшей теплоты сгорания 52,59 МДж · кг$^{-1}$, рассчитанная на основе значений массовой доли компонентов, равна ± 0,01 МДж · кг$^{-1}$.

D.5.3 Сходимость результатов измерений объемной теплоты сгорания

Чтобы получить оценку сходимости для идеального газа (на основе значений объемной доли компонентов), сходимость, рассчитанную на основе молярной доли, умножают на $p_2/(R \cdot T_2)$.

$\Delta\tilde{H}^{\circ}_{\text{mix}} = \dfrac{0{,}11 \cdot 101{,}325}{8{,}314510 \cdot 288{,}15}$ = 0,005 МДж · м$^{-3}$, результат представляют как ± 0,01 МДж · м$^{-3}$

Оценка сходимости для значения высшей теплоты сгорания идеального газа 38,87 МДж · м$^{-3}$, рассчитанной на основе значений объемной доли компонентов, равна ± 0,01 МДж · м$^{-3}$.

D.5.4 Сходимость относительной плотности, плотности и числа Воббе

D.5.4.1 Относительная плотность

Оценку сходимости результатов измерений относительной плотности (идеального или реального газа) вычисляют по формуле (20)

$$\Delta d = \frac{\Delta M}{M_{air}},$$

где ΔM из таблицы D.2 [см. формулу (23)] равно ± 0,0031 кг · моль$^{-1}$;

M_{air} равна 28,9626 кг · кмоль$^{-1}$.

Таким образом,

$$\Delta d = \frac{0{,}0031}{28{,}9626} = 0{,}00011,$$ результат представляют как ± 0,0001.

Сходимость результатов измерений для относительной плотности идеального газа 0,6035 и относительной плотности реального газа 0,6046 равна ± 0,0001.

D.5.4.2 Плотность

Оценку сходимости результатов измерений плотности (идеального или реального газа) вычисляют по формуле (21)

$$\Delta\rho = \frac{\Delta M \cdot p}{R \cdot T} = \frac{0{,}003 \cdot 101{,}325}{8{,}314510 \cdot 288{,}15} = 0{,}00013,$$ результат представляют как ± 0,0001 кг/м$^{-3}$.

Сходимость результатов измерений для плотности идеального газа 0,7392 кг · м$^{-3}$ и плотности реального газа 0,7409 кг · м$^{-3}$ равна ± 0,0001 кг · м$^{-3}$.

D.5.4.3 Число Воббе

Оценку сходимости результатов измерений числа Воббе для идеального газа вычисляют по формуле (24)

$$\Delta W^{\circ} = W^{\circ}\left[\left(\frac{\Delta\tilde{H}^{\circ}}{\tilde{H}^{\circ}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d^{\circ}}{2d^{\circ}}\right)^2\right]^{1/2} = 50{,}04\left[\left(\frac{0{,}01}{38{,}87}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0001}{2 \cdot 0{,}6035}\right)^2\right]^{1/2} = 0{,}013 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3},$$

результат представляют как ± 0,01 МДж · м$^{-3}$.

Сходимость результатов измерений для числа Воббе идеального газа 50,04 МДж · м$^{-3}$ равна ± 0,01 МДж · м$^{-3}$.

Таблица D.1 — Примеры вычисления свойства

Компонент (j-й)	Молярная масса M_j, кг · кмоль$^{-1}$	Значение высшей теплоты сгорания $(\overline{H}_s^{\circ})_j$ (15 °С), кДж · моль$^{-1}$	Коэффициент суммирования $\sqrt{b_j}$ (15 °С, 101,325 кПа)	Молярная доля x_j	Молярная доля × молярная масса на моль $x_j \cdot M_j$ кг · кмоль$^{-1}$	Молярная доля × значение теплоты сгорания $x_j \cdot (\overline{H}_s^{\circ})_j$, кДж · моль$^{-1}$	Молярная доля × коэффициент суммирования $x_j \cdot \sqrt{b_j}$
Метан	16,043	891,56	0,0447	0,9247	14,8350	824,43	0,04133
Этан	30,070	1562,14	0,0922	0,0350	1,0525	54,67	0,00323
Пропан	44,097	2221,10	0,1338	0,0098	0,4322	21,77	0,00131
н-Бутан	58,123	2879,76	0,1871	0,0022	0,1279	6,34	0,00041
2-Метилпропан	58,123	2870,58	0,1789	0,0034	0,1976	9,76	0,00061
н-Пентан	72,150	3538,60	0,2510	0,0006	0,0433	2,12	0,00015
Азот	28,0135	0	0,0173	0,0175	0,4902	0	0,00030
Диоксид углерода	44,010	0	0,0748	0,0068	0,2993	0	0,00051
Общие				1,0000	17,478	919,09	0,04785

Таблица D.2 — Примеры вычисления оценки прецизионности

Компонент (j-й)	Молярная масса M_j, кг · кмоль$^{-1}$	Значение высшей теплоты сгорания $(\overline{H}_s^\circ)_j$ (15 °С) кДж · моль$^{-1}$	Молярная доля x_j	Сходимость ненормализованной молярной доли Δx_j^*	$\{\Delta x_j^* \cdot [(\overline{H}_s^\circ)_j - (\overline{H}_s^\circ)_{mix}]\}^2$	$[\Delta x_j^* \cdot (M_j - M)]^2$
Метан	16,043	891,56	0,9247	0,001532	0,001779	0,00000483
Этан	30,070	1562,14	0,0350	0,000086	0,003058	0,00000117
Пропан	44,097	2221,10	0,0098	0,000032	0,001736	0,00000073
н-Бутан	58,123	2879,76	0,0022	0,000010	0,000384	0,00000017
2-Метил-пропан	58,123	2870,58	0,0034	0,000006	0,000137	0,00000006
н-Пентан	72,150	3538,60	0,0006	0,000004	0,000110	0,00000005
Азот	28,0135	0	0,01750	0,000064	0,003460	0,00000045
Диоксид	44,010	0	0,0068	0,000052	0,002284	0,00000190
Сумма			1,0000		0,012948	0,00000936
Корень квадратный из суммы					0,1138	0,00306

Приложение Е
(справочное)

Поведение идеального и реального газов

Е.1 Изменение энтальпии сгорания идеального газа при изменении температуры

В 4.1 указано, что (стандартная) энтальпия сгорания ($-\overline{H}_s^\circ$) любого идеального газа или смеси изменяется в соответствии с температурой, при которой, как полагают, происходит сгорание (т.е. со стандартной температурой сгорания). Наблюдаемое изменение, хотя и относительно мало, но является значимым и им не следует пренебрегать. Однако это изменение, в общем, является сложным и, как следствие, не имеет смысла представлять способы вычисления, которые могли бы дать возможность пользователю определять $\overline{H}_s^\circ$ при любой произвольной стандартной температуре сгорания. Вместо этого значения $\overline{H}_s^\circ$ для каждого отдельного химического компонента, перечисленного в настоящем стандарте, приведены в таблице 3 настоящего стандарта для каждой из обычно применяемых стандартных температур сгорания: 298,15 К, 293,15 К, 288,15 К и 273,15 К (25 °С, 20 °С, 15 °С и 0 °С соответственно).

Приведенные в таблице 3 значения были получены следующим образом. Рассмотрим обобщенную реакцию сгорания для чистого, предположительно газообразного химического компонента ($C_aH_bO_cN_dS_e$), в котором числа атомов от *a* до *e* являются положительными целыми числами (включая ноль), значения которых определяют конкретный исследуемый компонент (например, для $a = 1$, $b = 4$, $c = d = e = 0$, означающий метан), а именно:

$$C_aH_bO_cN_dS_e(g) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + e\right)O_2(g) = aCO_2(g) + \frac{b}{2}H_2O(l) + \frac{d}{2}N_2(g) + eSO_2(g). \qquad (E.1)$$

Допустим, что информация о стандартной энтальпии сгорания при 25 °С [$-\overline{H}_s^\circ(25\ °C)$] для этой реакции имеется в авторитетных публикациях (это реальная ситуация для всех рассматриваемых здесь компонентов). Значение $\overline{H}_s^\circ(t)$ при некоторой другой температуре *t* для того же самого *j*-го компонента тогда выражается формулой

$$[-\overline{H}_s^\circ(t)]_j = -\overline{H}_s^\circ(t_0)_j + \sum_k \nu_k \cdot [h_k^\circ(t_0) - h_k^\circ(t)], \qquad (E.2)$$

или, что то же:

$$[-\overline{H}_s^\circ(t)]_j = [-\overline{H}_s^\circ(t_0)]_j + \sum_k \int_t^{t_0} \nu_k (c_p^\circ)_k \, dt, \qquad (E.3)$$

где $t_0 = 25$ °С;

$h_k^\circ(t)$ — молярная энтальпия идеального газа;

$(c_p^\circ)_k$ — изобарическая молярная теплоемкость *k*-го компонента (исключая образовавшуюся воду, которая рассматривается как жидкость). Суммирование проводится по всем компонентам *k*, которые появляются в реакции сгорания (максимум 6 в самом общем случае);

ν_k — стехиометрический коэффициент для *k*-го компонента, рассматриваемый как положительный для реагентов (единица для «целевого» *j*-го компонента) и отрицательный для продуктов сгорания.

Таким образом, вычисление сводится к получению информации о $h°$ или c_p° как функциях температуры для «целевого» *j*-го компонента и пяти «дополнительных» компонентов O_2, CO_2, N_2 и SO_2 (в газовой фазе) и жидкой воды. Величины $h°$ и c_p° являются сложными функциями температуры, чаще всего выражаемыми в виде полинома для всех компонентов.

Для описания изменений $h°$ и c_p° в зависимости от температуры в течение многих лет использовалось несколько типов полиномиальных выражений. Для рассматриваемых здесь задач диапазон изменения температуры мал (максимум 25 К). В частности, как следствие этого, весь второй член в правой части формул (Е.2) и (Е.3) мал по сравнению с первым членом и, независимо от типа интерполяции, должны получаться существенно идентичные результаты для $\overline{H}_s^\circ(t)$. Соответствующие данные для вычисления $\overline{H}_s^\circ(t)$ при конкретных значениях температуры можно найти для нескольких компонентов природного газа (не обращаясь к полиномиальным выражениям) в работах Армстронга и Джоба [8] и Гарвина и др. [9], [10]. Соответствующие полиномиальные выражения, приведенные в работе Пассута и Даннера [6], или в модифицированном виде Уилхойта-Харменса [11] — [13], также могут оказаться полезными. Там, где это возможно, вычисления $\overline{H}_s^\circ(t)$ выполнялись разными способами для того, чтобы подтвердить их эквивалентность. Не было обнаружено значительных расхождений (т.е. различия, как правило, были во

втором десятичном знаке, который обычно незначим для точности измерений, и он представлен в таблице 3 только для интерполяции).

С целью вывода окончательных значений $\overline{H}_s^\circ$(20 °С), $\overline{H}_s^\circ$(15 °С) и $\overline{H}_s^\circ$(0 °С) из $\overline{H}_s^\circ$(25 °С) для включения их в таблицу 3 в принятых методах вычисления использовали данные работ Гарвина и др. [9], [10], Армстронга и Джоба [8] или модифицированный полином Уилхойта-Харменса [13] в таком порядке предпочтения. Дополнительные детали этих вычислений приведены в [3].

Е.2 Поправки на неидеальность: объемные эффекты

Объем V_m (идеальный), занимаемый при стандартных условиях измерений (t_2, p_2) одним молем газа, который ведет себя в соответствии с так называемым законом идеального газа (2.7), определяют по формуле

$$V_m \text{ (идеальный)} = \frac{R \cdot T_2}{p_2}, \tag{Е.4}$$

где T_2 — абсолютная температура, К, которая соответствует температуре t_2, °С.

Для реальных газов, к которым относится и природный газ, объем V_m (реальный), занимаемый одним молем реального газа, связан с V_m (идеальный) с помощью коэффициента сжимаемости Z, так что:

$$V_m(\text{реальный}) = Z(T_2,p_2) \cdot V_m(\text{идеальный}); \tag{Е.5}$$

$$V_m(\text{реальный}) = \frac{Z(T_2, p_2) \cdot R \cdot T_2}{p_2}. \tag{Е.6}$$

Значение коэффициента сжимаемости, в общем случае, зависит от температуры, давления и состава газа; он может быть больше или (чаще) меньше единицы, но обычно близок к единице для «постоянных» газообразных веществ.

Статистическая физика обеспечивает как понимание общей зависимости Z от температуры, давления и состава, так и способ вычисления его для смеси произвольного состава, исходя из известных свойств компонентов смеси.

Согласно теории основное выражение для Z

$$Z(T, p) = \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T}, \tag{Е.7}$$

может быть представлено в виде ряда

$$Z(T, p) = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \ldots + \frac{Q(T)}{V_m^{(q-1)}}, \tag{Е.8}$$

где V_m (реальный) для краткости сокращен до V_m. В этом выражении $B(T)$, $C(T)$, ..., $Q(T)$ представляют собой второй, третий, ..., q-й вириальные коэффициенты, соответственно. Каждый из них является функцией температуры и состава, но не зависит от давления. Член, содержащий второй вириальный коэффициент, учитывает влияние на Z молекулярных взаимодействий двух частиц (как одинаковых молекул, так и разных); аналогичным образом член, содержащий третий вириальный коэффициент, учитывает влияние взаимодействия трех частиц и так далее. При интересующих нас в настоящем стандарте давлениях взаимодействия трех и более частиц не являются важными, поэтому вириальное разложение можно сократить до второго члена без потери точности.

Таким образом,

$$Z_{mix} = Z(T, p) = 1 + \frac{B_{mix}(T)}{V_m}, \tag{Е.9}$$

$$Z_{mix} = 1 + \frac{p \cdot B_{mix}(T)}{Z_{mix} \cdot R \cdot T}. \tag{Е.10}$$

Уравнение (Е.10) можно решить как квадратичное относительно Z_{mix}, если известен вириальный коэффициент смеси $B_{mix}(T)$. Предыдущий текст этого подраздела одинаково применим к чистым газам и смесям.

Статистическая физика также дает следующее выражение для B_{mix} многокомпонентной смеси произвольного состава

$$B_{mix}(T) = \sum_j^N \sum_k^N x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}(T), \tag{Е.11}$$

где суммирование проводят по всем N компонентам смеси.

В этом выражении есть N членов вида $x_j^2 \cdot B_{jj}$ взаимодействий одинаковых молекул (чистый компонент) и $N \cdot (N–1)/2$ членов вида $2x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}$, взаимодействий разных молекул (поскольку нижние индексы теоретически обратимы).

Не имеет смысла в настоящем стандарте приводить числовые значения для всех B_{jj} (или, что равносильно Z_j) и для всех B_{jk} для каждой температуры, при которой проводятся измерения; это могло бы потребовать около 4620 значений, довольно высокая доля которых могла бы быть основана на некоторой оценочной или корреляционной методике.

Примечание 21 — Вычисляется как $\left[N + \frac{N \cdot (N-1)}{2}\right] \cdot 3$ при $N = 55$, здесь обычно используют три значения для T_2.

Ясно, что необходимо существенное уменьшение требований к данным в соответствии с точно понятым (и удобным для анализа) конкретным приближением, если Z_{mix} и, следовательно, V_m(реальный) должны легко вычисляться по формулам (Е.10) и (Е.6). Это особенно важно в случае, если метод следует модифицировать для ручного вычисления.

Одна такая конкретная схема приближения, рекомендуемая авторами [7], состоит в сохранении только N членов взаимодействия одинаковых молекул и (N–1) членов взаимодействия разных молекул, включая метан как один из компонентов (т.е. членов вида $2x_1 \cdot x_k \cdot B_{1k}$, где нижний индекс 1 относится к метану). Ценность этого приближения состоит в резком уменьшении числа подлежащих оценке членов, а также вириальных коэффициентов в тех членах, сохранение которых обычно допустимо; более того, исключенные члены (т.е. все другие члены $2x_j \cdot x_k \cdot B_{jk}$ для j, $k \neq 1$) можно рассматривать пренебрежимо малыми во многих вычислениях, поскольку x_j, $x_k << x_1$ для всех j, k.

Однако в настоящем стандарте предпочтение было отдано другой схеме упрощения, которая имеет преимущество в сохранении всех членов, члены взаимодействия одинаковых молекул представляются корректно, а члены взаимодействия разных молекул представляются в соответствии с обсуждаемым приближением. Введенное упрощение можно понять, объединяя формулы (Е.9) и (Е.11) (записывая $B(T)$ как B), следующим образом:

$$Z_{mix} = 1 + \frac{B_{mix}}{V_m}; \tag{Е.12}$$

$$Z_{mix} = 1 + \sum_j^N \sum_k^N x_j \cdot x_k \cdot \frac{B_{jk}}{V_m}, \tag{Е.13}$$

затем (для всех j, k) в качестве $\frac{B_{jk}}{V_m}$ использовано приближенное выражение — среднее геометрическое величин $\frac{B_{jj}}{(V_m)_j}$ и $\frac{B_{kk}}{(V_m)_k}$, относящихся к одинаковым молекулам

$$\frac{B_{jk}}{V_m} \approx \sqrt{\frac{B_{jj} \cdot B_{kk}}{(V_m)_j \cdot (V_m)_k}}. \tag{Е.14}$$

Хотя в рамках статистической физики нет ее формального обоснования, оно обычно используется для смесей, состоящих из молекул, которые не слишком отличаются по размерам, форме и полярности.

Тогда формула (Е.13) принимает вид:

$$Z_{mix} = 1 + \sum_j^N \sum_k^N x_j \cdot x_k \cdot \sqrt{\frac{B_{jj} \cdot B_{kk}}{(V_m)_j \cdot (V_m)_k}}; \tag{Е.15}$$

$$Z_{mix} = 1 - \sum_j^N \sum_k^N x_j \cdot x_k \cdot \sqrt{(1 - Z_j) \cdot (1 - Z_k)}; \tag{Е.16}$$

$$Z_{mix} = 1 - \left[\sum_j^N x_j \cdot \sqrt{b_j}\right]^2, \tag{Е.17}$$

где $b_j = 1 - Z_j$.

В этом выражении сохранены, таким образом, все члены исходной формулы для Z_{mix}, однако, использованы только значения коэффициентов сжимаемости чистых компонентов Z_j. Формула (Е.17) создает основу для введения поправок на объем, обусловленный неидеальностью газа, что удобно как для ручных вычислений, так и для получения результата с достаточной точностью.

Однако формулу (Е.17) нельзя использовать некритически. Известно, что существуют ограничения для смесей, содержащих один из трех компонентов, а именно, водород, гелий и диоксид углерода [14]. В первых двух случаях это возникает из-за того, что $Z_j > 1$ при стандартных условиях измерений, так что $\sqrt{b}$ является комплексным числом (то же и в случае неона). Чтобы преодолеть это, водороду, гелию, диоксиду углерода и неону приписаны «псевдо» значения $\sqrt{b}$ и, таким образом, формально формула (Е.17) остается неизменной. Для диоксида углерода нет необходимости делать такие оговорки, если его молярная доля не превышает 0,15 (см. раздел 1).

Примечание 22 — В [14] была создана основа большинства последующих стандартов в рассматриваемой области; используется индивидуальное рассмотрение при любом содержании водорода. В частности, водород удаляется из суммы, и добавляется к общему выражению дополнительный член. Однако можно показать, что этого можно не делать при условии, что молярная доля водорода в газе не превышает 0,05.

Значения всех Z_j и $\sqrt{b}$ при трех стандартных значениях температуры измерений приведены в таблице 2 (раздел 10). Использована следующая иерархия способов получения этих значений:

a) для постоянных газов наиболее предпочтительно применять коэффициенты сжимаемости, полученные непосредственно из эксперимента или, по крайней мере, оценки коэффициентов сжимаемости, используя хорошее интерполяционное уравнение состояния и высокоточные данные зависимостей от давления, объема и температуры. Значения, приведенные в таблице 2 для таких газов, обычно брались из вторичных публикаций (указанных в [3]), которые удовлетворяют этому критерию;

b) для компонентов, которые не являются газами при стандартных условиях измерений, требуется иной подход. В этом случае обычно принято оценивать значения $B(T)$ с помощью корреляции Питцера-Керла [15] и пересчитывать это значение в «гипотетическое» значение $Z(T, p)$ с помощью аналога уравнения (Е.10) для чистого газа. Корреляционную формулу Питцера-Керла можно записать следующим образом

$$\frac{B(T)\cdot p_c}{R\cdot T_c} = (0{,}1445+0{,}073\omega) - \frac{0{,}330-0{,}46\omega}{T_r} - \frac{0{,}1385+0{,}50\omega}{T_r^2} - \frac{0{,}0121+0{,}097\omega}{T_r^3} - \frac{0{,}0073\omega}{T_r^8}. \qquad (E.18)$$

В этой формуле нижний индекс c указывает на значение параметра в критической точке газ-жидкость, нижний индекс r указывает на значение параметра, деленное на значение этого параметра в критической точке (т.е. безразмерное «уменьшенное» значение), а ω — это так называемый коэффициент ацентричности. Значения, используемые для T_c, p_c и ω, приведены в разделе В.2 (приложение В). При пересчете значений B в значения Z второй член в правой части уравнения (Е.10) был аппроксимирован как $p \cdot B(T)/(R \cdot T)$;

c) имеется несколько компонентов, которые выходят за область применимости методов, приведенных в перечислении a) или b). В частности, исходная корреляция Питцера-Керла была разработана для применения, в основном, к углеводородам и простым неполярным соединениям. Поэтому она не должна применяться к таким компонентам, как вода, метанол, карбонилсульфид и др. Разнообразие методов, которые здесь подробно не рассматриваются (но которые обсуждаются в [3]), были использованы для оценки гипотетических коэффициентов сжимаемости для таких компонентов. На практике ни один из рассмотренных компонентов не будет присутствовать в природном газе или имитаторе природного газа в значительных количествах, так что любая погрешность определения Z не будет существенно влиять на Z_{mix};

d) наконец, в таблице 2 приведены значения коэффициентов сжимаемости и $\sqrt{b}$ для многих веществ, которые являются истинными значениями, за исключением значений $\sqrt{b}$ для водорода, гелия и неона, уже упоминавшихся в примечании 22, которые являются псевдозначениями.

Примечание 23 — В настоящее время в США, как это подтверждено на примере стандарта [16], коэффициент суммирования $\sqrt{b}$ четко определен как $\sqrt{(1-Z)/p}$. Исходное определение $\sqrt{b}$ как $\sqrt{(1-Z)}$ является предпочтительным и сохраняется в настоящем стандарте.

Е.3 Поправки на неидеальность: эффекты энтальпии

Значение высшей теплоты сгорания идеального газа $\overline{H}_s^\circ$ для $C_aH_bO_cN_dS_e$, рассчитанное на основе значений молярной доли компонентов, определяемое в разделе 2 как отрицательное значение стандартной энтальпии сгорания обобщенной реакции сгорания [уравнение (Е.1)], в частности, относится к идеальной реакции; т.е. не только к горючему компоненту, присутствие которого предполагается в состоянии идеального газа, но, следовательно, также и к реагирующему кислороду и всем продуктам (за исключением жидкой воды). Поэтому поправка к энтальпии сгорания, в принципе, необходима, принимая во внимание тот факт, что реакции сгорания в действительности не могут происходить таким образом, чтобы все компоненты находились в состоянии идеального газа. Для смеси, какой является природной газ, весь процесс сгорания описывается набором уравнений типа (Е.1) для положительных чисел *a, b, c, d, e.*

Для такой смеси природного газа, для (первоначально отделенного) кислорода и гомогенного продукта реакции, разница между действительным значением энтальпии одного моля [$h(T, p) - h°(T)$] и значением $h°(t)$ для идеального газа при той же температуре может быть вычислена с помощью соответствующего уравнения состояния. Для бинарного молекулярного взаимодействия (низкое давление) можно показать [8], что в каждом случае разница в энтальпии может быть представлена формулой

$$\frac{h(T,p,x)-h^{\circ}(T,x)}{R\cdot T}=\frac{B(T,x)-T\left(\frac{dB}{dT}\right)_x}{V_m(T,p,x)}, \qquad \text{(E.19)}$$

где $B(T, x)$ — второй вириальный коэффициент для смеси x;

$V_m(T,p,x)$ — объем моля газа, получаемый как положительный результат решения уравнения

$$V_m(T, p, x) = \frac{R\cdot T}{p}\left[1+\frac{B(T,x)}{V_m(T,p,x)}\right]. \qquad \text{(E.20)}$$

После этого общая энтальпийная поправка может быть получена как сумма членов с соответствующими весами (т.е. в соответствии со стехиометрией) трех таких членов; вклады от компонентов топлива следует применять с противоположным знаком относительно вкладов от продуктов сгорания.

Вычисления такого рода невозможно выполнить без соответствующего программного обеспечения. Даже при имеющихся компьютерных возможностях это не тривиальная задача, в основном, из-за требований к данным для общей оценки коэффициента B и его температурной производной. К счастью, с помощью модельного вычисления можно показать [8], что для смесей типа природного газа в представляющих интерес условиях общая поправка пренебрежимо мала, обычно она составляет не более 50 Дж · моль$^{-1}$ (примерно 0,005 %). Влияние энтальпийной поправки в настоящем стандарте далее не рассматривается.

Приложение F
(справочное)

Влияния паров воды на значение теплоты сгорания

F.1 Общая часть

В некоторых калориметрах, используемых для прямого метода измерений объемной теплоты сгорания, перед сжиганием насыщают (во время измерений) горючий газ парами воды, и поэтому будут измерены и, вероятно (но не обязательно) представлены значения теплоты сгорания на (предполагаемой) насыщенной основе. Такие значения будут ниже значений ненасыщенного (сухого или частично насыщенного) газа из-за замещения горючего газа парами воды в измеряемой системе.

Работа других приборов, используемых для прямого или для косвенного определения значения теплоты сгорания, базируется на других принципах. Например,

- в некоторых калориметрах сгорания газ непосредственно сжигают без предварительной обработки (т.е. с существующим в нем содержанием воды), и результат представляют как истинное значение теплоты сгорания, но приписывают это значение как полученное для сухого газа;

- в некоторых приборах газ высушивают перед определением значения теплоты сгорания; и, таким образом, измеряют и представляют значение для сухого газа, даже если первоначально газ содержал пары воды;

- в приборах, применяемых для определения компонентного состава газов (в частности, газовых хроматографах) обычно анализируются все важные компоненты, за исключением воды, и поэтому вычисленное значение теплоты сгорания относится к осушенному газу, даже если газ в действительности может содержать пары воды.

Поэтому для того, чтобы сделать правильные сравнения значений теплоты сгорания газов, определенных разными методами, необходимо учитывать:

- степень насыщения газа водяным паром в исходном состоянии;

- степень насыщения газа водяным паром в течение процедуры измерения (т.е. после измерения);

- характеристики средства измерений или методики выполнения измерений;

- степень насыщения газа водяным паром, относящуюся к представленному значению теплоты сгорания.

Если все эти факторы известны, можно рассматривать все значения теплоты сгорания, приводя их к одинаковой и согласованной основе.

Хотя основной текст настоящего стандарта относится к вычислениям для осушенного газа, предполагается, что самое логичное основание, в целом, является «общепринятым» основанием, при котором значение теплоты сгорания определяется и регистрируется с любым содержанием паров воды, рассматриваемым просто как один из компонентов смеси с определенной молярной долей. Существует три соображения (F.2 — F.4), которые следует учитывать при проведении вычислений, если принят этот подход, особенно, если анализ паров воды не является частью первичной аналитической процедуры (т.е. если о его количестве делают вывод на основе вторичных средств, таких как гигрометрические измерения или измерения точки росы).

F.2 Влияние исключенного объема

Парциальное давление воды p_w в природном газе может достигать давления насыщения p_s при стандартных условиях измерения состава газа. Традиционным способом оценки влияния паров воды является исключение ее доли p_w/p_s из объема действительно сухого горючего газа, тем самым, уменьшая определенное значение теплоты сгорания на эту долю до значения

$$\tilde{H} = \tilde{H}\,(\textit{сухого газа}) \cdot \frac{p_2 - p_w}{p_2}, \qquad \text{(F.1)}$$

где $\tilde{H}$ — значение (высшее или низшее) объемной теплоты сгорания.

Полностью эквивалентный способ контроля этого влияния (скорее с целью вычисления, а не с целью измерения), но более предпочтительный, поскольку очевидно, что H может быть представлена в виде значений молярной, массовой или объемной теплоты сгорания, это перейти к оценке компонентного состава в единицах молярной доли. Допустим, что результат анализа компонентного состава газа, выраженный в единицах молярной доли, исключающий пары воды, известен (поскольку такое допущение сделано в основном тексте настоящего стандарта). Если парциальное давление паров воды в пробе теперь как-то определено, то их молярная доля может приниматься за p_w/p_2. Для того, чтобы сохранить сумму молярных долей всей смеси, равной единице, молярная доля каждого компонента должна быть нормализована умножением на коэффициент $(p_2 - p_w)/p_2$. Таким образом, поскольку вычисленное значение теплоты сгорания является суммой членов, пропорциональных молярным долям компонентов, то вычисленное значение теплоты сгорания просто сокращается на эту долю (кроме вторичных эффектов, рассмотренных в разделах F.3 и F.4), как это видно из предыдущих рассуждений.

Как видно из следующего примера, это первичное влияние может быть важным. Допустим, мы хотим вычислить значение теплоты сгорания на основе насыщенного газа, исходя из анализа осушенного газа, вероятно, для того, чтобы сделать осмысленное сравнение между аналитически полученным значением теплоты сгорания и значением, определенным с помощью калориметра, в котором тот же газ насыщается во время измерения. Также допустим, что значение объемной теплоты сгорания осушенного газа равно 38,00 МДж · м$^{-3}$ при стандартных условиях сгорания и измерений: 15 °С, 101,325 кПа. При 15 °С давление насыщенного пара воды равно 1,705 кПа, и тогда молярная доля воды в природном газе, насыщенном водой при стандартных условиях, равна

$$x_w = \frac{1{,}705}{101{,}325} = 0{,}01683. \qquad \text{(F.2)}$$

Таким образом, значение теплоты сгорания насыщенного газа (пренебрегая вторичными эффектами, обсуждаемыми в разделах F.3 и F.4) меньше, чем значение теплоты сгорания сухого газа на (1 – 0,01683), т.е.

$$\tilde{H}_s = 38{,}00 \cdot 0{,}98317 = 37{,}36 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}. \qquad \text{(F.3)}$$

При разнице в значениях теплоты сгорания вплоть до 1,68 %, в зависимости от количества присутствующего водяного пара, обычно очень важно рассматривать способ, с помощью которого пары воды учитывались путем прямого измерения или анализа компонентов. Особенно сложная ситуация может возникнуть для газа, содержащего пары воды в качестве известного компонента при давлении ниже давления насыщенного пара. В этом случае все «общепринятые» значения теплоты сгорания сухого газа и насыщенного газа могут быть рассчитаны, являются разными и могут быть перепутаны друг с другом.

Примечание — Влагосодержание природного газа, подаваемого в магистральные газопроводы, транспортируемого по ним и поставляемого потребителю, ограничивается требованиями соответствующих нормативных документов, действующих в стране, или условиями контракта.

F.3 Влияние скрытой теплоты (энтальпийный эффект)

Вторичное влияние присутствия паров воды в пробе газа в разделе F.2 не рассматривается. Скрытая теплота испарения воды, образующейся при сгорании углеводородов, является значимым фактором при определении значения теплоты сгорания этих углеводородов и, следовательно, состояние воды точно соответствует определениям, приведенным в 2.1 и 2.2.

В случае высшей теплоты сгорания (2.1) необходимо, чтобы вся вода, образовавшаяся в реакции сгорания, конденсировалась в жидкое состояние при стандартной температуре сгорания t_1. Это требование может быть не реализуемым на практике, но оно действительно обеспечивает теоретическую основу вычисления значения высшей теплоты сгорания сухого природного газа. Однако присутствие паров воды в объеме газа до сгорания представляет проблему, как рассматривать состояние воды после сгорания:

a) можно предположить, хотя это не реализуется на практике, что эта вода после сгорания остается в газообразном состоянии, и, таким образом, не оказывает влияния на теплоту сгорания; или

b) можно предположить, что эта вода конденсируется в жидкость при стандартной температуре сгорания t_1 и, тем самым повышает теплоту сгорания за счет выделившейся скрытой теплоты испарения воды.

Предполагается, что самая логически непротиворечивая трактовка значения высшей теплоты сгорания состоит в допущении того, что вся вода, как находящаяся в объеме газа до сгорания, так и образующаяся при сгорании, конденсируется в жидкость при стандартной температуре сгорания t_1. Поэтому пары воды, содержащиеся в объеме газа, должны рассматриваться как компонент природного газа с конкретным значением молярной доли и имеющий значение теплоты сгорания, полученное из скрытой теплоты испарения воды; другими словами, в суммировании есть другой член $x_j \cdot H_j$ для воды. Вот почему значения высшей теплоты сгорания для паров воды, приведенные в таблицах 3 — 5, не равны нулю. Такая трактовка приводит только к небольшому повышению значения теплоты сгорания; при допущении о насыщении парами воды это повышение не зависит от состава газа и зависит только от измеренной температуры газа. Повышение теплоты сгорания, рассчитанное на основе значений объемной доли компонентов, для насыщенного газа составит:

для измерений при 0 °С — 0,01 МДж · м$^{-3}$;

для измерений при 15 °С — 0,03 МДж · м$^{-3}$;

для измерений при 20 °С — 0,045 МДж · м$^{-3}$.

Для значения низшей теплоты сгорания весь водяной пар остается в газовой фазе и поэтому энтальпийный эффект такого рода не рассматривается.

F.4 Влияние коэффициента сжимаемости

Существует третий эффект, влияние которого еще меньше, но, тем не менее, он должен учитываться. Присутствие паров воды влияет на коэффициент сжимаемости смеси и, таким образом, изменяет значение объемной теплоты сгорания реального газа. При 15 °С для типичного природного газа значение Z при переходе от осушенного к насыщенному состоянию меняется только на 0,0004 (от 0,9981 до 0,9977).

Основной текст настоящего стандарта относится только к сухому природному газу, поскольку такое состояние рекомендуется как предпочтительное. В случае необходимости выполнения вычислений для природного газа, содержащего пары воды, следует, однако, учитывать упомянутые выше эффекты при принятии решения о соответствующем подходе.

F.5 Пересчет различных единиц влагосодержания природного газа

В тех случаях, когда содержание водяного пара в природном газе известно в единицах температуры точки росы влаги или в единицах массовой концентрации, проводят пересчет этих значений в значение влагосодержания, выраженное в единицах молярной доли.

Значение молярной доли водяного пара (x_{H_2O}, %) устанавливают путем пересчета значения температуры точки росы влаги, измеренной при конкретных условиях, сначала в значение массовой концентрации водяного пара в граммах на кубический дециметр при давлении 101,325 кПа и температуре 0 или 20 °С и затем в значение молярной доли водяного пара x_{H_2O} в процентах.

Для пересчета значения температуры точки росы влаги природного газа, измеренного при конкретных условиях, в значение массовой концентрации водяного пара C_{H_2O}, выраженной в граммах на кубический дециметр, используют данные ГОСТ 20060 [17].

Пересчет значения массовой концентрации водяного пара (C_{H_2O}, г/м^3) в значение молярной доли (x_{H_2O}, %), проводят в соответствии с формулами:

для стандартных условий 20 °С и 101,325 кПа

$$x_{H_2O} = \frac{24{,}056 \cdot C_{H_2O}}{10 \cdot M_{H_2O} \cdot Z_{H_2O}} = 0{,}1403 \cdot C_{H_2O} \qquad (F.4)$$

и для стандартных условий 0 °С и 101,325 кПа

$$x_{H_2O} = \frac{22{,}415 \cdot C_{H_2O}}{10 \cdot M_{H_2O} \cdot Z_{H_2O}} = 0{,}1338 \cdot C_{H_2O}. \qquad (F.5)$$

Приложение G
(справочное)

Обобщение, обсуждение и выбор значения теплоты сгорания метана

Энтальпия сгорания метана безусловно является самым важным значением физического свойства, используемого при определении значения теплоты сгорания природного газа. Метан не только является основным компонентом природного газа, но метан особой чистоты часто используют в качестве градуировочного газа для калориметров непрерывного принципа действия, обычно применяемых для измерений значения теплоты сгорания природного газа.

Теплота сгорания метана была впервые определена в 1848 г., и с тех пор было опубликовано 8 исследований. Однако, в научной литературе имеется только два набора значений стандартной молярной энтальпии сгорания при 25 °С для метана нормального изотопного состава, измеренные с уровнем точности и прецизионности, соответствующим возможностям современной измерительной техники, которые можно было бы применить для настоящего стандарта.

Это — исследования Россини (1931) [18] и Питтама и Пилчера (1972) [19].

Значения, полученные при этих двух исследованиях, приведены ниже (значения Россини были пересмотрены в работе Армстронга и Джоба [8] в соответствии с установленной на сегодняшний день молярной массой, температурной шкалой и др.).

Россини [18], кДж · моль$^{-1}$:	Питтам и Пилчер [19], кДж · моль$^{-1}$:
- 891,823	- 890,36
- 890,633	- 891,23
- 890,013	- 890,62
- 890,503	- 890,24
- 890,340	- 890,61
- 890,061	- 891,17

При анализе своих собственных данных Россини [18] отбросил самое высокое (первое) значение как выброс и на основании оставшихся пяти точек получил среднее значение (–890,31 ± 0,27) кДж · моль$^{-1}$. Питам и Пилчер [19] использовали все шесть точек данных для вычисления среднего значения (–890,71 ± 0,41) кДж · моль$^{-1}$. (Неопределенность приведенных значений представляет одно стандартное отклонение).

При пересмотре этих двух исследований Армстронг и Джоб [8] сделали вывод, что хотя они и согласились с обработкой Россини [18] его собственных данных, приведших к отбрасыванию одной точки как выброса, но если взять вместе все точки данных как единый ряд, то после этого нет явного статистического доказательства того, что следует отказаться от любой другой точки. Армстронг и Джоб [8] также рассмотрели некоторые технические и расчетные аспекты, которые остаются правильными; они, наряду с некоторыми дополнительными аспектами, таковы:

a) уровни примеси в пробе метана: использовавшийся Россини [18] метан содержал 1210 *ppm* оксида углерода, на которую была внесена поправка, тогда как Питтам и Пилчер [19] использовали пробу, содержащую менее 5 *ppm* примесей;

b) определение полноты реакции: Россини [18] измерял количество образовавшейся воды стандартным методом, в то время как Питтам и Пилчер измеряли количество образовавшегося диоксида углерода, что в настоящее время считается предпочтительным;

c) методы калибровки и прослеживаемости: Россини [18] калибровал свой калориметр с помощью метода электронагрева с прослеживаемостью к эталонам Национального бюро стандартов, тогда как Питтам и Пилчер [19] для калибровки использовали сгорание водорода с прослеживаемостью к более ранней работе Россини по сгоранию водорода;

d) корреляция значений теплоты образования серии алканов: анализ нескольких значений теплоты образования (полученных из значений теплоты сгорания) гомологической серии н-алканов более низкой молекулярной массы благоприятствует получению более однородных значений в отношении прироста групп CH_2, полученных Питтамом и Пилчером, и можно предположить, что это значение для метана находится между значениями, полученными при этих двух исследованиях;

e) «изолирование» калориметров: Россини [18] использовал масляные пленки для «изоляции» калориметра в каждом отдельном эксперименте (повторную сборку калориметра каждый раз), а Питтам и Пилчер [19] заявляли, что калориметр был «изолирован» в течение серии испытаний, но на самом деле после каждого эксперимента удаляли платиновый термометр сопротивления и заменяли его ртутным терморегулятором, что приводило к возможной потере воды;

f) повторная сборка калориметра: Россини [18] заново собирал калориметр перед каждым экспериментом, заполняя его взвешенным количеством воды и относя его калибровку и сгорание к стандартной массе воды, тогда как Питтам и Пилчер [19] калибровали свой калориметр во время серии экспериментов, а затем использовали этот энергетический эквивалент в течение всей работы, даже после разборки, внесения изменений и повторной сборки калориметра, обоснованием для использования одного и того же энергетического эквивалента, вероятно, является, одинаковая масса воды, используемая для повторного заполнения калориметра.

В конечном счете трудно или даже невозможно проанализировать эти различные аспекты и количественно оценить их влияние на совокупности данных для того, чтобы решить, какой из двух наборов данных следует использовать или, если следует использовать оба набора, то с какими весовыми коэффициентами для отдельных данных.

Поэтому в настоящем стандарте было решено каждому набору данных приписать равную весовую значимость, что приводит к стандартной энтальпии сгорания метана при 25 °С, равной (–890,63 ± 0,53) кДж · моль$^{-1}$ с только одной экспериментальной точкой, вышедшей за пределы двух стандартных отклонений от среднего значения. Эта точка зрения находится в соответствии с выводом, полученным в окончательном отчете Гарвина [20] по проекту, для которого более ранний отчет Армстронга и Джоба [8] был промежуточной публикацией.

Примечание 24 — Четвертая точка в данных Питтама и Пилчера [19], к сожалению, неправильно напечатана как «–890,34» в [8]: следовательно, общее среднее значение, приведенное в работах [8] и [3], имеет погрешность 0,02 кДж · моль$^{-1}$.

Для удобства непротиворечивый набор результатов значений теплоты сгорания для метана для всех условий, рассмотренных в настоящем стандарте, приведен в таблицах G.1 — G.3.

Таблица G.1 — Значение удельной молярной теплоты сгорания метана (неопределенность ± 1,0 кДж · моль$^{-1}$ при доверительной вероятности 95 %)

Теплота сгорания	°С	кДж · моль$^{-1}$
Высшая	25	890,63
Высшая	20	891,09
Высшая	15	891,56
Высшая	0	892,97
Низшая	25	802,60
Низшая	20	802,65
Низшая	15	802,69
Низшая	0	802,82

Таблица G.2 ——Значение удельной массовой теплоты сгорания метана (неопределенность ± 0,06 МДж · кг$^{-1}$ при доверительной вероятности 95 %)

Теплота сгорания	°С	МДж · кг$^{-1}$
Высшая	25	55,516
Высшая	20	55,545
Высшая	15	55,574
Высшая	0	55,662
Низшая	25	50,029
Низшая	20	50,032
Низшая	15	50,035
Низшая	0	50,043

Таблица G.3 — Значение удельной объемной теплоты сгорания метана (неопределенность ± 0,05 МДж · м$^{-3}$ при доверительной вероятности 95 %)

Описание	МДж · м$^{-3}$
Идеальный газ, высшая, сгорание при 25 °С, измерение при 0 °С	39,735
Идеальный газ, высшая, сгорание при 15 °С, измерение при 0 °С	39,777
Идеальный газ, высшая, сгорание при 15 °С, измерение при 15 °С	37,706
Идеальный газ, высшая, сгорание при 0 °С, измерение при 0 °С	39,840
Идеальный газ, высшая , сгорание при 20 °С, измерение при 20 °С	37,044

Окончание таблицы G.3

Описание	МДж · м$^{-3}$
Идеальный газ, высшая, сгорание при 25 °С, измерение при 20 °С	37,024
Идеальный газ, низшая, сгорание при 25 °С, измерение при 0 °С	35,808
Идеальный газ, низшая, сгорание при 15 °С, измерение при 0 °С	35,812
Идеальный газ, низшая, сгорание при 15 °С, измерение при 15 °С	33,948
Идеальный газ, низшая, сгорание при 0 °С, измерение при 0 °С	35,818
Идеальный газ, низшая, сгорание при 20 °С, измерение при 20 °С	33,367
Идеальный газ, низшая, сгорание при 25 °С, измерение при 20 °С	33,365
Реальный газ, высшая, сгорание при 25 °С, измерение при 0 °С	39,831
Реальный газ, высшая, сгорание при 15 °С, измерение при 0 °С	39,872
Реальный газ, высшая, сгорание при 15 °С, измерение при 15 °С	37,782
Реальный газ, высшая, сгорание при 0 °С, измерение при 0 °С	39,936
Реальный газ, высшая, сгорание при 20 °С, измерение при 20 °С	37,115
Реальный газ, высшая, сгорание при 25 °С, измерение при 20 °С	37,095
Реальный газ, низшая, сгорание при 25 °С, измерение при 0 °С	35,894
Реальный газ, низшая, сгорание при 15 °С, измерение при 0 °С	35,898
Реальный газ, низшая, сгорание при 15 °С, измерение при 15 °С	34,016
Реальный газ, низшая, сгорание при 0 °С, измерение при 0 °С	35,904
Реальный газ, низшая, сгорание при 20 °С, измерение при 20 °С	33,431
Реальный газ, низшая, сгорание при 25 °С, измерение при 20 °С	33,428

Приложение Н
(справочное)

Вывод формул, связанных с прецизионностью

Формулы (6, 11, 15, 17, 18) были выведены следующим образом.

Н.1 Метан по разности

Фундаментальная формула, приведенная в основном тексте настоящего стандарта для вычисления идеального значения теплоты сгорания, исходя из компонентного состава, выраженного в молярных долях, будет иметь вид

$$H^{\circ}_{\text{mix}} = \sum_{j=1}^{N} (x_j \cdot H^{\circ}_j). \qquad \text{(Н.1)}$$

В том случае, если анализируются все компоненты, за исключением метана, содержание которого вычисляют по разности, действительно имеются N-1 независимых переменных состава x_j, а формулу (Н.1) можно переписать следующим образом

$$H^{\circ}_{\text{mix}} = x_1 \cdot H^{\circ}_1 + \sum_{j=2}^{N} (x_j \cdot H^{\circ}_j), \qquad \text{(Н.2)}$$

где H°_{mix} — идеальное значение теплоты сгорания смеси;

x_1 — молярная доля метана, вычисляемая по формуле $x_1 = 1 - \sum_{j=2}^{N} x_j$,

где x_j — молярная доля j-го компонента;

H°_1 — идеальное значение теплоты сгорания метана;

H°_j — идеальное значение теплоты сгорания j-го компонента.

Формула (Н.2) может быть преобразована путем подстановки выражения для переменной следующим образом

$$H^{\circ}_{\text{mix}} = \left(1 - \sum_{j=2}^{N} x_j\right) \cdot H^{\circ}_1 + \sum_{j=2}^{N} (x_j \cdot H^{\circ}_j), \qquad \text{(Н.3)}$$

$$H^{\circ}_{\text{mix}} = H^{\circ}_1 + \sum_{j=2}^{N} [x_j \cdot (H^{\circ}_j - H^{\circ}_1)]. \qquad \text{(Н.4)}$$

Для каждого члена в сумме можно образовать частную производную следующим образом

$$\left(\frac{\partial H^{\circ}_{\text{mix}}}{\partial x_j}\right)_{x_k \neq x_j} = H^{\circ}_j - H^{\circ}_1. \qquad \text{(Н.5)}$$

Поэтому вклад сходимости Δx_j от переменной x_j в сходимость H°_{mix} будет равен

$$\Delta(H^{\circ}_{\text{mix}})_j = \Delta x_j \cdot (H^{\circ}_j - H^{\circ}_1). \qquad \text{(Н.6)}$$

Если все N-1 таких членов объединяются в квадратичной форме, мы получим формулу (18)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{mix}} = \left\{ \sum_{j=2}^{N} [\Delta x_j \cdot (H^{\circ}_j - H^{\circ}_1)]^2 \right\}^{1/2}. \qquad \text{(Н.7)}$$

Н.2 Метан по анализу

Если анализируют все компоненты, включая метан, то получают N независимых переменных компонентов смеси x^*_j, но они не входят в общую сумму до единицы, как это требуется для ввода в формулу (Н.1). В этом случае формулу можно переписать следующим образом

$$H^{\circ}_{\text{mix}} = \frac{\sum_{j=1}^{N}(x^{*}_{j} \cdot H^{\circ}_{j})}{\sum_{j=1}^{N} x^{*}_{j}}, \qquad \text{(Н.8)}$$

где

$$x_j = \frac{x^{*}_{j}}{\sum_{j=1}^{N} x^{*}_{j}} \text{ для всех } j. \qquad \text{(Н.9)}$$

Для каждого члена в формуле (Н.8) можно образовать частную производную следующим образом

$$\left(\frac{\partial H^{\circ}_{\text{mix}}}{\partial x_j}\right)_{x^{*}_{k} \neq x^{*}_{j}} = \frac{H^{\circ}_{j}}{\sum_{j=1}^{N} x^{*}_{j}} - \frac{\sum_{j=1}^{N} x^{*}_{j} \cdot H^{\circ}_{j}}{\left(\sum_{j=1}^{N} x^{*}_{j}\right)^{2}} \qquad \text{(Н.10)}$$

или

$$\left(\frac{\partial H^{\circ}_{\text{mix}}}{\partial x_j}\right)_{x^{*}_{k} \neq x^{*}_{j}} = \frac{H^{\circ}_{j} - H^{\circ}_{\text{mix}}}{K}, \qquad \text{(Н.11)}$$

где

$$K = \sum_{j=1}^{N} x^{*}_{j}. \qquad \text{(Н.12)}$$

Следовательно, игнорируя коэффициент K, который всегда близок к единице для приемлемых экспериментальных результатов, вклад сходимости Δx^{*}_{j} от переменной x^{*}_{j} в сходимость H°_{mix} задается формулой

$$(\Delta H^{\circ}_{\text{mix}})_j = \Delta x^{*}_{j} \cdot (H^{\circ}_{j} - H^{\circ}_{\text{mix}}). \qquad \text{(Н.13)}$$

Если все N таких членов суммируются в квадратичной форме, получим формулу (19)

$$\Delta H^{\circ}_{\text{mix}} = \left\{\sum_{j=1}^{N} [\Delta x^{*}_{j} \cdot (H^{\circ}_{j} - H^{\circ}_{\text{mix}})]^2\right\}^{1/2}. \qquad \text{(Н.14)}$$

Отметим, что сходимости компонентов Δx^{*}_{j} являются сходимостями ненормализованных молярных долей Δx^{*}_{j} даже хотя сама H°_{mix} вычисляется с помощью нормализованных молярных долей x_j.

Это выражение можно переписать в измененной форме. Формулу (Н.13) можно переписать как

$$(\Delta H^{\circ}_{\text{mix}})_j = \Delta x^{*}_{j} \cdot \left[H^{\circ}_{j} \cdot (1 - x_j) - \sum_{k \neq j} x_k \cdot H^{\circ}_{\text{k}}\right]. \qquad \text{(Н.15)}$$

Если все N таких членов суммируются в квадратичной форме и перегруппировываются, получаем

$$\Delta H^{\circ}_{\text{mix}} = \sqrt{\sum_{j=1}^{N}\left\{[(1 - x_j) \cdot H^{\circ}_{j} \cdot \Delta x^{*}_{j}]^2 - \sum_{k \neq 1}[x_j \cdot H^{\circ}_{j} \cdot \Delta x^{*}_{\text{k}}]^2\right\}}. \qquad \text{(Н.16)}$$

Отметим, что сходимости компонентов в этом выражении снова те же сходимости ненормализованных молярных долей, хотя сами молярные доли являются нормализованными значениями.

Формулы (22) и (23) были выведены с использованием аргументов, подобных тем, которые привели к формулам (Н.7) и (Н.14), соответственно.

Формула (24) получена суммированием квадратов относительных сходимостей соответствующих членов в исходном выражении для идеального числа Воббе следующим образом

$$\frac{\Delta W^{\circ}}{W^{\circ}} = \left[\left(\frac{\Delta H^{\circ}_{\text{mix}}}{H^{\circ}_{\text{mix}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d^{1/2}}{d^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2}, \qquad \text{(Н.17)}$$

которое математически идентично формуле

$$\frac{\Delta W^{\circ}}{W^{\circ}} = \left[\left(\frac{\Delta H^{\circ}_{mix}}{H^{\circ}_{\text{mix}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{2d} \right)^2 \right]^{1/2}. \qquad \text{(Н.18)}$$

Приложение J
(справочное)

Приблизительные коэффициенты пересчета теплоты сгорания при переходе от одной стандартной температуры к другой стандартной температуре

Для получения значений физико-химических показателей качества природного газа при стандартных условиях, приведенных в строке b), из известного значения физико-химического показателя в тех же самых единицах измерения при стандартных условиях, приведенных в строке a), его умножают на коэффициент, указанный в таблицах J.1, J.2 или J.3. Для выполнения обратного пересчета делят на указанный коэффициент. Ожидается, что погрешность пересчета свойств идеального газа будет в пределах ± 0,01 % для всех встречающихся составов природного газа. Для объемных свойств реальных газов (коэффициента сжимаемости, плотности и относительной плотности) ожидаемая погрешность будет в пределах ± 0,02 %, а для свойств сгорания (теплоты сгорания и числа Воббе) будет в пределах ± 0,1 %.

Таблица J.1 — Коэффициенты пересчета для значений теплоты сгорания

	Температура сгорания, °C		
a) b)	25 в 15	25 в 0	15 в 0
Высшая удельная молярная теплота сгорания	1,0010	1,0026	1,0016
Низшая удельная молярная теплота сгорания	1,0001	1,0003	1,0002
Высшая удельная массовая теплота сгорания	1,0010	1,0026	1,0016
Низшая удельная массовая теплота сгорания	1,0001	1,0003	1,0002

Таблица J.2 — Коэффициенты пересчета для значений относительной плотности, плотности и коэффициента сжимаемости

	Температура измерений, °C		
a) b)	20 в 15	20 в 0	15 в 0
Плотность идеальных газов	1,0174	1,0732	1,0549
Относительная плотность идеальных газов	1,0000	1,0000	1,0000
Коэффициент сжимаемости	0,9999	0,9995	0,9996
Плотность реальных газов	1,0175	1,0738	1,0553
Относительная плотность реальных газов	1,0001	1,0003	1,0002

Таблица J.3 — Коэффициенты пересчета для значений теплоты сгорания и числа Воббе

	Температура сгорания, °C + температура измерений, °C									
a) b)	25 + 20 в 25 + 0	25 + 20 в 15+15	25 + 20 в 15 + 0	25 + 20 в 0 + 0	25 + 0 в 15 + 15	25 + 0 в 15 + 0	25 + 0 в 0 + 0	15 + 15 в 15 + 0	15 + 15 в 0 + 0	15 + 15 в 0 + 0
Высшая объемная теплота сгорания для идеального газа	1,0732	1,0184	1,0743	1,0760	0,9489	1,0010	1,0026	1,0549	1,0566	1,0016
Низшая объемная теплота сгорания для идеального газа	1,0732	1,0175	1,0733	1,0735	0,9481	1,0001	1,0003	1,0549	1,0551	1,0002

Окончание таблицы J.2

	Температура сгорания, °C + температура измерений, °C									
a) b)	25 + 20 в 25 + 0	25 + 20 в 15+15	25 + 20 в 15 + 0	25 + 20 в 0 + 0	25 + 0 в 15 + 15	25 + 0 в 15 + 0	25 + 0 в 0 + 0	15 + 15 в 15 + 0	15 + 15 в 0 + 0	15 + 15 в 0 + 0
Число Воббе для идеального газа	1,0732	1,0184	1,0743	1,0760	0,9489	1,0010	1,0026	1,0549	1,0566	1,0016
Высшая объемная теплота сгорания для реального газа	1,0738	1,0185	1,0749	1,0766	0,9486	1,0010	1,0026	1,0553	1,0570	1,0016
Низшая объемная теплота сгорания для реального газа	1,0738	1,0176	1,0739	1,0741	0,9477	1,0001	1,0003	1,0553	1,0555	1,0002
Число Воббе для реального газа	1,0736	1,0185	1,0747	1,0764	0,9487	1,0010	1,0026	1,0552	1,0569	1,0016

Приложение К
(справочное)

Компьютерная реализация рекомендованных методов[1)]

Отлаженную компьютерную программу, реализующую предпочтительные методики и рекомендации, описанные в настоящем стандарте, можно получить через организации—члены ИСО или через Центральный секретариат ИСО.

Эта программа поставляется на современных носителях. Технические характеристики, условия поставки и цену за копию рабочей программы можно получить по запросу.

Программа первоначально была написана для применения с IBM—совместимыми персональными компьютерами. Программирование было выполнено IBM—-совместимой операционной системой под MS-DOS 3.10, версия 3.13; язык программирования: GW-BASIC 3.21, версия 3.25. Исходная программа combust.ach была конвертирована в рабочую программу с помощью Microsoft Quickbasic компилятора 2.02, версия 1.20.

Как указано выше, combust.exe реализует процедуры и рекомендации настоящего стандарта. Физико-химические показатели природного газа, считываемые с дисплея монитора и/или распечатки, следующие:

значение высшей молярной теплоты сгорания _____, кДж · моль$^{-1}$;
значение низшей молярной теплоты сгорания _____, кДж · моль$^{-1}$;
значение высшей массовой теплоты сгорания _____, МДж · кг$^{-1}$;
значение низшей массовой теплоты сгорания _____, МДж · кг$^{-1}$;
значение высшей объемной теплоты сгорания _____, МДж · м$^{-3}$;
значение низшей объемной теплоты сгорания _____, МДж · м$^{-3}$;
средняя молекулярная масса _____;
коэффициент сжимаемости _____;
относительная плотность (по воздуху) _____;
плотность _____, кг · м$^{-3}$;
число Воббе _____, МДж · м$^{-3}$.

Пользователь может выбрать вычисления приведенных выше показателей для идеального либо для реального газа и либо «по анализу» (сухого) или насыщенного водой газа для любого из набора стандартных условий:

измерение при 0 °С и сгорание при 25 °С;
измерение при 0 °С и сгорание при 15 °С;
измерение и сгорание при 0 °С;
измерение и сгорание при 15 °С;
измерение и сгорание при 20 °С;
измерение при 20 °С и сгорание при 25 °С.

Во всех случаях стандартное давление равно 101,325 кПа. Программа позволяет выбрать необходимые соответствующие стандартные условия.

Примечание 25 — Значения объемной теплоты сгорания в британских тепловых единицах на кубический фунт при 60/60 °F также можно вычислить из значений в мегаджоулях на кубический метр при 15/15 °С для ряда стандартных давлений, но метод, использованный для этих вычислений, не является частью настоящего стандарта.

Примечание 26 — Кроме того, программа вычисляет следующие свойства, но опять-таки использованный метод не рассматривается в настоящем стандарте:

нижний предел воспламеняемости в воздухе при 25 °С (в объемных долях) _____, %;
верхний предел воспламеняемости в воздухе при 25 °С (в объемных долях) _____, %;
стехиометрическое требование по воздуху _____, по объему.

После загрузки combust.exe вся вводная информация запрашивается удобным для пользователя способом. Кроме выбора опций, все что пользователь должен представить — состав в молярных долях (или процентах) и идентификационный код пробы. Имеется несколько встроенных ловушек ошибок, которые, не разрушая программы, выявляют неправильные вводы, такие как нехватка вводимых молярных долей, чтобы сумма равнялась единице или молярной доли метана ниже нижнего допустимого предела в 0,5. Предусмотрена сигнализация о неправильных вводах для выбора опций.

---

1) Описываемое в настоящем приложении программное обеспечение в настоящее время является морально и технически устаревшим. Текст описания программного обеспечения представляет интерес исключительно в аспекте ознакомления с расчетным алгоритмом.

Для выяснения возможности получения программы, реализующей процедуры и рекомендации настоящего стандарта с использованием современных компьютерных/информационных технологий, необходимо подать запрос в организацию-член ИСО или в Центральный секретариат ИСО.

Одной полезной опцией является возможность прямого вывода на принтер. С бумажной копией (но не с отображением на мониторе) появляется дополнительная опция перечисления состава проб вместе с числовыми результатами. Эта возможность выдвигает на первый план важную техническую проблему, касающуюся вычислений для насыщенных газов. Такие вычисления выполняются в соответствии с принципом, который состоит в том, что если выбирается «насыщенная» опция, то состав пробы газа нормализуется (после проверок правильности) как новый состав, который отражает присутствие паров воды (при соответствующем давлении насыщенных паров) как дополнительного компонента смеси, присутствующего при определенном значении молярной доли. Затем программа вычисляет показатели насыщенной смеси для этого исправленного состава. В результате распечатанный список состава насыщенного газа не является таким же, как начальный «сухой» состав и представленное значение высшей теплоты сгорания учитывает теплоту, выделившуюся при конденсации как паров воды, образовавшихся при сгорании, так и воды, присутствующей в насыщенной смеси (приложение F).

Типичная распечатка приведена ниже. Она представлена для реального, сухого газа состава, использованного для показательных вычислений, приведенных в приложении D при тех же стандартных условиях (15/15 °С).

Примечание 27 — Хотя программа combust.exe и связанные с ней файлы species.dat, molwt.dat, zz-00.dat, zz-15.dat, zz-20.dat, cv-00.dat, cv-15.dat, cv-20.dat, cv-25.dat, water.dat, stoic.dat, lower.dat, upper.dat и refcons.txt стали легально доступными, нет гарантии их применения в контрактных или других коммерческих целях и нет гарантии того, что они не содержат ошибок. Однако они долгое время проверялись несколькими экспертами и в настоящее время при передаче на печать не содержат каких-либо ошибок.

Воспроизведение типичной распечатки
Пример для смеси/пробы . . . . . 14 сентября 1994 г.
Состав (моль/моль)
Метан . . . . . = 0,92470
Этан . . . . . = 0,03500
Пропан . . . . . = 0,00980
н-Бутан . . . . . = 0,00220
2-Метилпропан . . . . . = 0,00340
н-Пентан . . . . . = 0,00060
Азот . . . . . = 0,01750
Диоксид углерода . . . . . = 0,00680

Сгорание при 15 °С, измерение при 15 °С и 101,325 кПа.

Для реального сухого газа:
значение высшей молярной теплоты сгорания — 919,09 кДж · моль$^{-1}$;
значение низшей молярной теплоты сгорания — 829,1 кДж · моль$^{-1}$;
значение высшей массовой теплоты сгорания — 52,59 МДж · кг$^{-1}$;
значение низшей массовой теплоты сгорания — 47,44 МДж · кг$^{-1}$;
значение высшей объемной теплоты сгорания — 38,96 МДж · м$^{-3}$;
значение низшей объемной теплоты сгорания — 35,15 МДж · м$^{-3}$;
средняя молярная масса — 17,478;
коэффициент сжимаемости — 0,9977;
относительная плотность — 0,6046;
плотность — 0,7409 кг · м$^{-3}$;
число Воббе — 50,11 МДж · м$^{-3}$;
стехиометрическое требование к отношению воздух/газ — 9,85 по объему;
нижний предел воспламеняемости в воздухе при 25 °С — 4,8 % (V/V) (газ/смесь);
верхний предел воспламеняемости в воздухе при 25 °С — 15,1 % (V/V) (газ/смесь).

Приложение L
(справочное)

Значения молярной теплоты сгорания для стандартной температуры 60 °F

Т а б л и ц а L.1 — Значения молярной теплоты сгорания природного газа при 60 °F для идеального газа

Все значения $\overline{H}_s^\circ$(60 °F) и $\overline{H}_1^\circ$(60 °F) были получены с помощью конкретного вычисления из $\overline{H}_s^\circ$(25 °C) (раздел Е.1, приложение Е).

Компонент	Значение молярной теплоты сгорания $\overline{H}^\circ$ при 60 °F, кДж · моль$^{-1}$	
	высшей	низшей
1 Метан	891,51	802,69
2 Этан	1562,06	1428,83
3 Пропан	2220,99	2043,35
4 *н*-Бутан	2879,63	2657,58
5 2-Метилпропан	2870,45	2648,40
6 *н*-Пентан	3538,44	3271,98
7 2-Метилбутан	3531,52	3265,06
8 2,2-Диметилпропан	3517,27	3250,81
9 *н*-Гексан	4198,06	3887,19
10 2-Метилпентан	4190,43	3879,57
11 3-Метилпентан	4193,03	3882,17
12 2,2-Диметилбутан	4180,64	3869,78
13 2,3-Диметилбутан	4188,41	3877,55
14 *н*-Гептан	4856,97	4501,69
15 *н*-Октан	5515,77	5116,08
16 *н*-Нонан	6175,56	5731,46
17 *н*-Декан	6834,61	6346,11
18 Этилен	1412,06	1323,24
19 Пропилен	2059,35	1926,12
20 1-Бутен	2718,59	2540,96
21 цис-2-Бутен	2711,8	2534,2
22 транс-2-Бутен	2708,2	2530,5
23 2-Метилпропен	2701,9	2524,3
24 1-Пентен	3377,62	3155,57
25 Пропадиен	1943,91	1855,09
26 1,2-Бутадиен	2595,05	2461,82
27 1,3-Бутадиен	2542,03	2408,80
28 Ацетилен	1301,35	1256,94
29 Циклопентан	3322,04	3100,00
30 Метилциклопентан	3972,29	3705,83
31 Этилциклопентан	4631,75	4320,89

Окончание таблицы L.1

Компонент	Значение молярной теплоты сгорания $\overline{H}^{\circ}$ при 60 °F, кДж · моль$^{-1}$	
	высшей	низшей
32 Циклогексан	3955,85	3689,39
33 Метилциклогексан	4603,90	4293,03
34 Этилциклогексан	5266,73	4911,46
35 Бензол	3302,78	3169,55
36 Толуол	3949,70	3772,07
37 Этилбензол	4609,40	4387,35
38 о-Ксилол	4598,51	4376,46
39 Метанол	765,03	676,21
40 Метантиол	1240,23	1151,41
41 Водород	286,13	241,72
42 Вода[1)]	44,410	0
43 Сульфид водорода	562,36	517,95
44 Аммиак	383,47	316,86
45 Цианид водорода	671,7	649,5
46 Монооксид углерода	282,91	282,91
47 Карбонил сульфид	548,15	548,15
48 Карбонил дисульфид	1104,33	1104,33

[1)] Ненулевое значение теплоты сгорания паров воды, полученное формально из определения значения высшей теплоты сгорания, которое требует конденсации в жидкое состояние всех паров воды в продуктах сгорания. Таким образом, все пары воды, присутствующие тем или иным образом в сухом газе, дают свой вклад за счет скрытой теплоты испарения в значение высшей теплоты сгорания смеси (более полное объяснение — приложение F).

Значения $\hat{H}^{\circ}$(60 °F) — высшей или низшей массовой теплоты сгорания можно вычислить из значения молярной теплоты сгорания $\overline{H}^{\circ}$ с помощью методов, приведенных в разделе 6.

Значения $\tilde{H}^{\circ}$(60 °F) — высшей или низшей объемной теплоты сгорания можно вычислить из значения молярной теплоты сгорания $\overline{H}^{\circ}$ с помощью методов, приведенных в разделе 7.

Приложение М
(обязательное)

Требования к точности определения компонентного состава природного газа и расширенная неопределенность для значений теплоты сгорания и плотности

Таблица М.1 — Требования к точности определения компонентного состава природного газа

Наименование компонента	Диапазон значений молярной доли, %	Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$[1], %, при коэффициенте охвата $k = 2$
Метан	40 — 99,97	$-0,0187 \cdot x + 1,88$[2] $-0,0023 \cdot x + 0,29$[3]
Этан	0,001 — 15	$0,04 \cdot x + 0,00026$
Пропан	0,001 — 6,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изобутан	0,001 — 4,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$
н-Бутан	0,001 — 4,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Изопентан	0,001 — 2,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$
н-Пентан	0,001 — 2,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Неопентан	0,0005 — 0,05	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гексаны (C_{6+})	0,001 — 1,0	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Гептаны (C_{7+})	0,001 — 0,25	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Октаны (C_{8+})	0,001 — 0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$
Бензол	0,001 — 0,05	$0,08 \cdot x + 0,00022$
Толуол	0,001 — 0,05	$0,08 \cdot x + 0,00005$
Диоксид углерода	0,005 — 10,00	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Гелий	0,001 — 0,5	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Водород	0,001 — 0,5	$0,06 \cdot x + 0,00024$
Кислород + Аргон	0,005 — 2,0	$0,06 \cdot x + 0,0012$
Азот	0,005 — 15	$0,04 \cdot x + 0,0013$

[1] Расширенная абсолютная неопределенность $U(x)$ в процентах при коэффициенте охвата $k = 2$ соответствует границе абсолютной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$.
[2] Формула применяется при определении молярной доли метана по разности.
[3] Формула применяется при измерении молярной доли метана впрямую.

Примечание — Приведенные диапазоны значений молярной доли компонентов природного газа ограничены областью, для которой оценена неопределенность. Измерения молярной доли компонентов могут проводиться в более широких диапазонах, в этом случае неопределенность результатов измерений молярной доли компонентов может быть определена по формулам, приведенным в приложении А [21].

Таблица М.2 — Расширенная неопределенность для значений низшей и высшей теплоты сгорания природного газа

Теплота сгорания	Диапазон значений теплоты сгорания H	Расширенная абсолютная неопределенность U_H
Низшая теплота сгорания		
Молярная теплота сгорания, кДж · моль$^{-1}$	От 765 до 803 включ.	$-0,017 \cdot H + 14,8$
	Св. 803 до 1260 включ.	$0,0286 \cdot H - 21,8$

Окончание таблицы М.2

Теплота сгорания	Диапазон значений теплоты сгорания H	Расширенная абсолютная неопределенность U_H
Объемная теплота сгорания, МДж · м$^{-3}$ [1)]	От 31,8 до 33,4 включ.	- 0,0124 · H + 0,46
	Св. 33,4 до 52,5 включ.	0,0285 · H – 0,905
Высшая теплота сгорания		
Молярная теплота сгорания, кДж · моль$^{-1}$	От 840 до 891 включ.	- 0,0164 · H + 15,9
	Св. 891 до 1440 включ.	0,03 · H – 25,5
Объемная теплота сгорания, МДж · м$^{-3}$ [1)]	От 35,0 до 37,1 включ.	- 0,0121 · H + 0,50
	Св. 37,1 до 57,7 включ.	0,03 · H – 1,06

[1)] Диапазоны значений объемной теплоты сгорания в МДж · м$^{-3}$ рассчитаны по формуле (D.3) при p_2 = 101,325 кПа и T_2 = 293,15 К.

Примечание — Формулы для вычисления расширенной абсолютной неопределенности, приведенные в таблице М.2, справедливы:

- при определении молярной доли метана по разности;
- при суммарном значении молярной доли негорючих компонентов природного газа не более 3 % для диапазонов низшей теплоты сгорания от 33,1 до 34,3 МДж · м$^{-3}$ (от 796 до 825 кДж · моль$^{-1}$) и высшей теплоты сгорания от 36,7 до 38,1МДж · м$^{-3}$ (от 883 до 916 кДж · моль).

Таблица М.3 — Расширенная неопределенность для значений плотности природного газа

Диапазон значений плотности природного газа, кг/м^3	Диапазон значений теплоты сгорания	Расширенная абсолютная неопределенность U_ρ, кг/м^3
Низшая теплота сгорания		
От 0,692 до 0,669 включ.	От 765 до 803 кДж · моль$^{-1}$ включ.	0,0165 · ρ – 0,0101
	От 31,8 до 33,4 МДж · м$^{-3}$ включ.	
Св. 0,669 до 1,210 включ.	Св. 803 до 1260 кДж · моль$^{-1}$ включ.	0,0407 · ρ – 0,0263
	Св. 33,4 до 52,5 МДж · м$^{-3}$ включ.	
Высшая теплота сгорания		
От 0,692 до 0,669 включ.	От 840 до 891 кДж · моль$^{-1}$ включ.	0,0165 · ρ – 0,0101
	От 35,0 до 37,1 МДж · м$^{-3}$ включ.	
Св. 0,669 до 1,210 включ.	Св. 891 до 1440 кДж · моль$^{-1}$ включ.	0,0407 · ρ – 0,0263
	Св. 37,1 до 57,7 МДж · м$^{-3}$ включ.	

Примечание — Формулы для вычисления расширенной абсолютной неопределенности, приведенные в таблице М.3, справедливы при определении молярной доли метана по разности.

Приложение N
(обязательное)

Оценка неопределенности результатов определения теплоты сгорания, плотности и числа Воббе природного газа

N.1 Оценка расширенной неопределенности результата определения теплоты сгорания природного газа

При оценке неопределенности результата определения теплоты сгорания должны учитываться следующие составляющие:

- неопределенности измерений молярных долей компонентов природного газа;
- неопределенности табличных значений идеальной теплоты сгорания компонентов.

N.1.1 Оценка расширенной неопределенности результата определения теплоты сгорания природного газа при прямом измерении молярной доли метана

Оценку расширенной неопределенности результата определения идеальной теплоты сгорания U_{H° природного газа вычисляют по формуле

$$U_{H^\circ} = \sqrt{\sum_{j=1}^{N}(H_j^\circ - H_{\text{mix}}^\circ)^2 \cdot U_{x_j^*}^2 + \sum_{j=1}^{N}(x_j^2 \cdot U_{H_j^\circ}^2)}, \qquad \text{(N.1)}$$

где H_j° — табличное значение идеальной теплоты сгорания j-го компонента (раздел 10, таблицы 3 — 5);

H_{mix}° — значение идеальной теплоты сгорания природного газа, вычисленное по формуле (4) для молярной теплоты сгорания и по формулам (8) и (9) для объемной теплоты сгорания;

$U_{x_j^*}$ — расширенная неопределенность ненормализованного значения молярной доли j-го компонента, рассчитанная по формулам, приведенным в таблице М.1 (приложение М);

x_j — нормализованное значение молярной доли j-го компонента;

$U_{H_j^\circ}$ — неопределенность табличного значения идеальной теплоты сгорания компонента, рассчитанная по формуле

$$U_{H^\circ} = \frac{U_{o_{H_j^\circ}} \cdot H_j^\circ}{100}, \qquad \text{(N.2)}$$

где $U_{o_{H_j^\circ}}$ — расширенная относительная неопределенность для метана и этана составляет 0,1 %, для пропана — 0,2 %, для остальных компонентов — 0,3 % по [22].

N.1.2 Оценка расширенной неопределенности результата определения теплоты сгорания природного газа при определении молярной доли метана по разности

Оценку расширенной неопределенности результата определения идеальной теплоты сгорания U_{H° природного газа вычисляют по формуле

$$U_{H^\circ} = \sqrt{\sum_{j=2}^{N}(H_j^\circ - H_1^\circ)^2 \cdot U_{x_j}^2 + \sum_{j=1}^{N}(x_j^2 \cdot U_{H_j^\circ}^2)}, \qquad \text{(N.3)}$$

где H_j° — табличное значение идеальной теплоты сгорания j-го компонента (раздел 10, таблицы 3 — 5);

H_1° — табличное значение идеальной теплоты сгорания метана (раздел 10, таблицы 3 — 5);

U_{x_j} — расширенная неопределенность значения молярной доли j-го компонента, за исключением метана, рассчитанная по формулам, приведенным в таблице М.1 (приложение М);

x_j — значение молярной доли j-го компонента;

$U_{H_j^\circ}$ — неопределенность табличного значения идеальной теплоты сгорания компонента, рассчитанная по формуле (N.2).

Примечание — Расширенную неопределенность результата определения теплоты сгорания реального газа принимают равной значению расширенной неопределенности результата определения теплоты сгорания идеального газа, так как:

- молярная и массовая теплота сгорания реального газа численно равны значениям молярной и массовой теплоты сгорания идеального газа (5.2 и 6.2);
- значение объемной теплоты сгорания реального газа рассчитывают, исходя из значения объемной теплоты сгорания идеального газа с учетом коэффициента сжимаемости, по формуле (10). В связи с тем, что значения коэффициентов сжимаемости отдельных компонентов природного газа известны с высокой точностью (раздел 10, таб-

лица 2), составляющей неопределенности расчета коэффициента сжимаемости реального природного газа можно пренебречь (примечание 19).

N.1.3 Полученные значения расширенной абсолютной неопределенности результатов определения теплоты сгорания природного газа не должны превышать значений, рассчитанных по формулам, приведенным в таблице М.2 (приложение М).

N.2 Оценка расширенной неопределенности результата определения плотности природного газа

При оценке неопределенности результата определения плотности должны учитываться неопределенности измерений молярных долей компонентов природного газа. Неопределенностью табличных значений молярных масс компонентов из-за их незначительного вклада можно пренебречь.

N.2.1 Оценка расширенной неопределенности результата определения плотности идеального природного газа при прямом измерении молярной доли метана

Оценку расширенной неопределенности результата определения идеальной плотности U_ρ природного газа вычисляют по формуле

$$U_\rho = \frac{p}{R \cdot T} \sqrt{\sum_{j=1}^{N} (M_j^2 \cdot U_{x_j}^2)}, \qquad \text{(N.4)}$$

где M_j — молярная масса j-го компонента (раздел 10, таблица 1).

N.2.2 Оценка расширенной неопределенности результата определения плотности идеального природного газа при определении молярной доли метана по разности

Оценку расширенной неопределенности результата определения идеальной плотности U_ρ природного газа вычисляют по формуле

$$U_\rho = \frac{p}{R \cdot T} \sqrt{\sum_{j=2}^{N} [(M_j - M_1)^2 \cdot U_{x_j}^2]}, \qquad \text{(N.5)}$$

где M_j — молярная масса j-го компонента (раздел 10, таблица 1).

Примечание — расширенную неопределенность результата определения плотности реального газа принимают равной значению расширенной неопределенности результата определения плотности идеального газа, так как расчет реальной плотности природного газа проводят с учетом коэффициента сжимаемости по формуле (15) и вкладом составляющей неопределенности расчета коэффициента сжимаемости реального природного газа можно пренебречь (примечание 19).

N.2.3 Полученные значения расширенной абсолютной неопределенности результатов определения плотности природного газа не должны превышать значений, рассчитанных по формулам, приведенным в таблице М.3 (приложение М).

N.3 Оценка расширенной неопределенности значения числа Воббе

Оценку расширенной неопределенности значения числа Воббе U_W природного газа вычисляют по формуле

$$U_W = W \cdot \left[\left(\frac{U_{H^\circ}}{H^\circ} \right)^2 + \left(\frac{U_d}{2d} \right)^2 \right]^{1/2}, \qquad \text{(N.6)}$$

где U_d — расширенная неопределенность значения относительной плотности, рассчитанная по формуле

$$U_d = d \cdot \frac{U_\rho}{\rho}, \qquad \text{(N.7)}$$

где d — значение относительной плотности, рассчитанное по формуле (11).

Приложение Р
(справочное)

Стандартные условия для проведения измерений и расчетов, принятые в разных странах

В таблице Р.1 приведены стандартные значения температуры, используемые при расчете теплоты сгорания и при приведении объема природного газа к стандартным условиям в различных странах мира по [23]. Значение стандартного давления для всех стран одинаково и составляет 101,325 кПа.

Таблица Р.1

Страна	Стандартная температура при расчете теплоты сгорания, °С	Стандартная температура при приведении объема природного газа к стандартным условиям, °С
Аргентина	—	15[1)]
Австралия	15	15
Австрия	25	0
Бельгия	25	0
Бразилия	—	0
Канада	15	15
Китай	20	20
Чехия и Словакия	25	20 и 0
Дания	25	0
Египет	—	15
Финляндия	—	15
Франция	0	0
Германия	25	0
Гонконг	—	15
Венгрия	—	0
Индия	—	0
Индонезия	—	0
Иран	—	15
Ирландия	15	15
Италия	25	0
Япония	0	0
Нидерланды	25	0
Новая Зеландия	—	15
Норвегия	—	15
Пакистан	—	15
Румыния	25	15 и 0
Россия	25	20 и 0
Испания	0	0
Швеция	—	0
Великобритания	15	15
США	15	15
Югославия	0	0

1) 15 °С соответствует 60 °F.

Библиография

[1] Caulcutt R. and Boddy R. Statistics for Analytical Chemists, Chapman and Hall Ltd, London, (1983)

[2] IUPAC Commision on Atomic Weights and Isotopic Abudances, Atomic Weights of the Elements 1987. *Pure Appl. Chem.* 60 (6) pp. 842—854 (1988)

[3] Humphreys A.E., Some Thermophysical Properties of Components of Natural Gas and Cognate Fluids. Groupe Européen de Recherchen Gaziéres, Tech. Monograph No GERG TPC/1 (1986), 43 p.

[4] Cohen E.R. and Taylor B.N. The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants CODATA Bulletin No 63 (Nov. 1986)

[5] Giacomo P. *Metrologia* 18 (1982), pp. 33—40.

[6] Passut C.A. and Danner R.P. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 11 (4) (1972), pp. 543—546

[7] ИСО 2533:1975 Стандартная атмосфера
(ISO 2533:1975) (Standard atmosphere)

[8] Armstrong G.T. and Jobe T.L.jr. Heating Values of Natural Gas and its Components, US Dept. of Commerce, NBSIR 82-2401 (May 1982), 164 p.

[9] Garvin D., Domalski E.S., Wilhoit R.C., Somayajulu G.R. and Marsh K.N. Heating Values of Components of Natural Gas, Proc IGT Symposia on Natural Gas Energy Measurement, Chicago, Illinois (Aug. 1985 and April—May 1986), Elsevier Appl. Sci.Pub. London (1987), (eds. A. Attari and D.L. Klass), pp. 19—28

[10] Garvin D., Domalski E.S., Wilhoit R.C., Somayajulu G.R. and Marsh K.N. Physical Properties of Pure Components of Natural Gas, Proc. 1st Int. Congress on Natural Gas Quality, (April 1986), Groningen. Elsevier Sci. Pub. b.v., Amsterdam (1986) (ed G.J. van Rossum), pp. 59—73

[11] Wilhoit R.C. TRC Current Data News 3 (2) (1975), pp. 2—4

[12] Harmens A., Proc NPL Conf., Chemical Thermodynamic Data on Fluids and Fluid Mixtures

[13] Laughton A.P. and Humphreys A.E. Improvements in the Formulation of Ideal Gas Thermodynamic Properties for Natural Gas Applications, Proc, 4th Int. Gas Res. Conf., Tokyo (Nov. 1989)

[14] Mason D.McA. and Eakin B.E. Calculation of Heating Value and Specific Gravity of Fuel Gases, Institute of Gas Technology Res. Bull. № 32 (Dec. 1961), 18 p.

[15] Pitzer K.F. and Curl R.F.jr. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, III Empirical Equation for the Second Virial Coefficient, J. Amer. Chem. 79 (1957), pp. 2369—2370

[16] Gas Processors Association Standard GPA 2172-86:1986, Calculation of Gross Heating Value, Relative Density and Compressibility Factor for Natural Gas Mixtures from Compositional Analysis. 16 p.

[17] ГОСТ 20060—83 Газы горючие природные. Методы определения содержания водяных паров и точки росы влаги

[18] Rossini F.D., J.Res. NBS 6 (1931), pp. 37—49. J.Res. NBS 7 (1931), pp. 329—330

[19] Pittam D.A. and Pilcher G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 68 (1972), pp. 2224—2229; см. также Pittam D.A., M. Sc. thesis, University of Manchester (1971)

[20] LNG Measurement — A User's Manual for Custody Transfer (D. Mann, General Editor), US Dept of Commerce, NBSIR 85-3028 (1985), Section 1

[21] ГОСТ 31371.7—2008 Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов

[22] ГОСТ 30319.1—96 Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение физических свойств природного газа, его компонентов и продуктов его переработки

[23] ИСО 13443:1996 (ISO 13443:1996) Природный газ. Стандартные условия (Natural gas. Standard reference conditions)

УДК 662.767:658.562:006.354 МКС 75.060 Б19

Ключевые слова: природный газ, теплота сгорания, плотность, относительная плотности, число Воббе, компонентный состав, точность, сходимость, воспроизводимость, неопределенность результатов определения высшей и низшей теплоты сгорания

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 16.04.2009. Подписано в печать 12.08.2009. Формат 60×84 1/8. Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 5,50. Тираж 328 экз. Зак. 513.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6

gost.e-ecolog.ru