



中华人民共和国国家标准

GB/T 11062—2020/ISO 6976:2016
代替 GB/T 11062—2014

天然气 发热量、密度、相对密度和 沃泊指数的计算方法

Natural gas—Calculation of calorific values, density, relative
density and Wobbe indices from composition

(ISO 6976:2016, IDT)

2020-09-29 发布

2021-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 2

4 符号和单位 4

5 方法原理 5

6 理想气体与真实气体的性质 6

7 摩尔发热量计算 6

8 质量发热量计算 7

9 体积发热量计算 8

10 相关参数的计算 9

11 不确定度计算 11

12 数据表 14

附录 A (规范性附录) 辅助常数的值 21

附录 B (规范性附录) 不确定度计算公式 23

附录 C (资料性附录) 换算因子 27

附录 D (资料性附录) 计算示例 29

参考文献 44

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 11062—2014《天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法》。本标准与 GB/T 11062—2014 相比,主要技术变化如下:

- 修改了标准的范围,细化了内容,将原标准中的“干天然气”修改为“天然气”(见第 1 章,2014 年版的第 1 章);
- 修改了压缩因子计算公式(见 6.1,2014 年版的 4.2);
- 修改了基础数据,给出了相应的不确定度(见表 1、表 2、表 3,2014 年版的表 1、表 2、表 3);
- 删除了理想气体质量发热量(见 2014 年版的表 4);
- 删除了理想气体体积发热量(见 2014 年版的表 5)。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 6976:2016《天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法》。与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下:

- GB/T 27894.1—2020 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 1 部分:总导则和组成计算(ISO 6974-1:2012,IDT)
- GB/T 27894.2—2020 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 2 部分:不确定度计算(ISO 6974-2:2012,IDT)

本标准由全国天然气标准化技术委员会(SAC/TC 244)提出并归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司天然气研究院、中油国际管道有限公司、中国计量大学、中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院廊坊分院、中国石油天然气股份有限公司华北油田分公司、艾默生过程控制有限公司。

本标准主要起草人:李克、杨放、周理、罗勤、王华青、张洪军、韩中喜、赵晓东、韩敬、王仙之、许战、潘涛、李海伟、唐蒙、许文晓、张思琦。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 11062—1989、GB/T 11062—1998、GB/T 11062—2014。

天然气 发热量、密度、相对密度和 沃泊指数的计算方法

1 范围

本标准规定了已知气体摩尔组成时,计算天然气、天然气代用品和其他气体燃料的高位发热量、低位发热量、密度、相对密度、高位沃泊指数和低位沃泊指数的方法。规定了在常用参比条件下计算气体混合物物性参数的方法。

摩尔分数按定义为归一化的结果,可通过 ISO 6974-1 和 ISO 6974-2 中提供的方法完成。

计算方法用到的各种纯组物性参数的值及其不确定度在表格中给出,并给出其来源。同时给出了所计算物性参数值的标准不确定度评估方法。

以摩尔、质量或体积为基准的物性参数的计算方法适用于任何天然气、天然气代用品以及通常是气体状态的其他燃料。对于以体积为基准的物性参数的计算,本方法仅适用于在参比条件下压缩因子大于 0.9 的混合物。

附录 D 给出了计算方法的示例。

注 1: 无量纲分子量在数值上等于摩尔质量($\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$)。

注 2: 本标准中描述的方法没有明确地对组成范围进行限制。但是在参比条件下,以体积为基准计算物性参数要求混合物压缩因子大于 0.9。

注 3: 由于水的摩尔分数通常不能从色谱分析中获得,因此通常的做法是先计算干气的物性参数值,然后在单独程序中计算水蒸气的影响。如果水蒸气的摩尔分数是已知的,则可以根据本标准规定的程序计算。

ISO/TR 29922 讨论了水蒸气对直接测量的发热量和计算的发热量的影响。

注 4: 对于 C_7 以上的烃类,检测到任何异构体都包含在相同碳数的正构异构体中。

注 5: 如果需要通过单个虚拟组分替换未分析组分中的 C_6^+ 或 C_7^+ ,使用者可自行设定其摩尔分数,因此虚拟组分是为了满足特定应用目的。任何“不参与反应水”和“不可燃硫化氢”等就是将其适当的燃烧焓值设定为 0 的虚拟组分。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有修改单)适用于本文件。

ISO 6974-1 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 1 部分:总导则和组成计算(Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography—Part 1: General guidelines and calculation of composition)

ISO 6974-2 天然气 用气相色谱法测定组成和计算相关不确定度 第 2 部分:不确定度计算(Natural gas—Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography—Part 2: Uncertainty calculations)

ISO 14912:2003 气体分析 气体混合成分数据的换算(Gas analysis—Conversion of gas mixture composition data)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

高位发热量 gross calorific value

规定量的气体与氧气完全燃烧时所释放出的热量。在燃烧反应发生时,压力 p_1 保持恒定,所有燃烧产物的温度降至与规定的反应物温度 t_1 相同的温度,除燃烧中生成的水在温度 t_1 下全部冷凝为液态外,其余所有燃烧产物均为气态。

注:上述规定的气体量以摩尔为基准给出时,发热量表示为 $(H_c)_G(t_1, p_1)$;当气体量以质量为基准给出时,发热量表示为 $(H_m)_G(t_1, p_1)$;当上述规定的气体量以体积为基准给出时,发热量表示为 $(H_v)_G(t_1, p_1; t_2, p_2)$,其中 t_2 和 p_2 为气体体积计量参比条件对应的温度和压力。

3.2

低位发热量 net calorific value

规定量的气体与氧气完全燃烧时所释放出的热量。在燃烧反应发生时,压力 p_1 保持恒定,所有燃烧产物的温度降至与指定的反应物温度 t_1 相同的温度,所有的燃烧产物均为气态。

注:当上述规定量的气体分别以摩尔、质量和体积为基准给出时,则低位发热量分别表示为 $(H_c)_N(t_1, p_1)$, $(H_m)_N(t_1, p_1)$ 和 $(H_v)_N(t_1, p_1; t_2, p_2)$ 。

3.3

密度 density

在规定压力和温度条件下,气体的质量除以它的体积。

3.4

相对密度 relative density

在规定的相同参比压力和温度条件下,气体的密度除以标准组成的干空气的密度。

注:当气体和空气被认为是符合理想气体定律的理想气体(3.8)时,可使用理想相对密度这一术语。当气体和空气被看做实际流体(见 3.9)时,可使用真实气体相对密度这一术语。干空气组成的标准值参见 ISO/TR 29922。

3.5

高位沃泊指数 gross Wobbe index

规定参比条件下的高位体积发热量除以相同参比条件下的相对密度的平方根。

注:没有明确说明的情况下,沃泊指数一般指高位沃泊指数。

3.6

低位沃泊指数 net Wobbe index

在规定参比条件下的低位体积发热量除以相同参比条件下的相对密度的平方根。

3.7

状态转化焓 enthalpy of transformation

随着一个物质或系统从一种(初始)状态到另一种(最终)状态的变化(转换)所释放的热量。

注 1:正的热量释放在热力学上可以表示为相等的焓的负增量。

注 2:在本标准中,给出以下定义:

——燃烧焓:初始条件是未燃烧的、按化学当量混合的反应物,最终条件是在相同压力和温度下的燃烧产物。

——标准汽化焓:初始条件是一个处于饱和状态的液体物质,最终条件是同一物质处于相同温度下假定的理想气体状态。

——焓差:初始条件是在 T_1 温度下的一种气体或气体混合物,最终条件是相同的气体或气体混合物在同样的

压力下,处于不同的温度 T_1 。

——残余焓:初始条件是气体或混合物处于假定的理想气体状态,最终条件是同一气体或气体混合物处于相同压力和温度下的真实气体状态。

3.8

理想气体 ideal gas

遵守理想气体定律的气体。

注:理想气体定律可以用公式描述为:

$$pV^0 = R \cdot T$$

式中:

p ——绝对压力;

T ——热力学温度;

V^0 ——1 mol 理想气体所占的体积(理想摩尔体积);

R ——气体摩尔常数。

3.9

真实气体 real gas

偏离理想气体定律的气体。

注:没有一种真实气体能够完全遵循理想气体定律。偏离理想气体定律的气体可用以下状态方程描述:

$$pV = Z(p, T) \cdot R \cdot T$$

式中:

V ——1 mol 实际气体所占的体积(实际摩尔体积);

$Z(p, T)$ ——一个变量,一般接近于 1,即压缩因子(3.10)。

3.10

压缩因子 compression factor

在规定的压力和温度条件下,给定质量的气体的真实体积除以在相同条件下按理想气体定律计算出的该气体的体积。

3.11

燃烧参比条件 combustion reference conditions

燃料燃烧时规定的温度 t_1 和压力 p_1 。

3.12

计量参比条件 metering reference conditions

在测定被烧掉燃料体积时规定的温度 t_1 和压力 p_1 。

注 1:没有任何理由表明计量参比条件必须与燃烧参比相同(见图 1)。

注 2:一定范围的参比条件是世界通用的。

注 3:使用 15.55 °C 作为与 60 °F 对应的摄氏度的简化值。

注 4:101.325 kPa 可按下列方法换算为 psi:

$$(101.325) \times (0.304 8/12)^2 / [(0.453 592 37) \times (9.806 65)] = 14.695 949 \text{ psi}$$

该值在实际使用时通常圆整为 14.696,相当于 101.325 kPa。

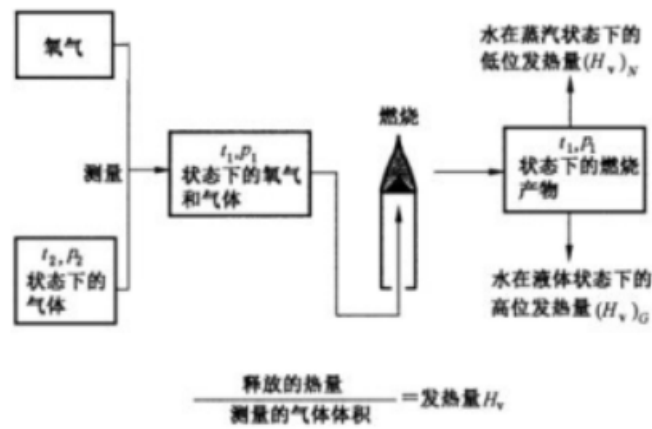


图 1 计量和燃烧参比条件下的体积发热量

4 符号和单位

4.1 量

符号	定义	单位
A	原子质量	$\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
a	分子通式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{S}_e$ 中碳的原子数量	—
b	分子通式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{S}_e$ 中氢的原子数量	—
c	分子通式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{S}_e$ 中氮的原子数量	—
D	密度	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
d	分子通式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{S}_e$ 中氧的原子数量	—
e	分子通式 $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d\text{S}_e$ 中硫的原子数量	—
F	求 Y 值的函数	—
G	相对密度	—
H_c	摩尔发热量	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H_m	质量发热量	$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
H_v	体积发热量	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$
k	包含因子	—
L	水的(摩尔)汽化焓	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
M	摩尔质量	$\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
N	混合物中的组分个数	—
n	一组数值中测定值的个数	—
p	压力(绝对)	kPa
q	计算 Y 的精确输入量	(变量)
R	摩尔气体常数	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r	相关系数	—
s	求和因子	—
T	热力学(绝对)温度	K
t	摄氏度	$^{\circ}\text{C}$
$U(Y)$	Y 的扩展不确定度	(变量)

符号	定义	单位
$u(Y)$	Y 的标准不确定度	(变量)
V	摩尔体积	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
W	沃泊指数	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$
x	摩尔分数	—
Y	一般物理性质	(变量)
y	计算 Y 的非精确输入量	(变量)
Z	压缩因子	—

4.2 下标

符号	定义
G	高位的(发热量或者沃泊指数)
i	组分计数标识
j	组分计数标识
k, m, n	连续计数标识
air	空气
0	参比(基准)值(压力)
1	燃烧参比状态
2	计量参比状态

4.3 上标

符号	定义
o	理想气体状态

5 方法原理

本标准规定了根据已知摩尔组成计算天然气、天然气代用品以及其他相似组分的可燃气体燃料的发热量(高位与低位)、密度、相对密度、沃泊指数(高位与低位)的方法。

当这些方法利用公式计算发热量时,首先要根据气体混合物中各组分的摩尔分数,对气体混合物中所有组分按列表所示的理想气体高位摩尔发热量进行加权,然后将所有项相加求得理想状态下气体混合物的高位摩尔发热量。本标准还给出了将高位摩尔发热量转化为理想气体低位发热量,以及转化为以质量为准或以体积为准的理想气体高位发热量和低位发热量的有关公式。

理想气体密度和相对密度的计算也要用到这些公式。将列表所示的摩尔质量按照气体混合物中各组分的摩尔分数进行加权,各项相加可求得该气体的加权摩尔分子量。本标准给出了将加权摩尔质量转化为理想气体密度与理想气体相对密度的公式。

理想气体的密度与相对密度可通过体积校正因子(压缩因子)转换为真实气体的密度与相对密度,本标准给出了相应的计算方法。

将理想气体状态下的发热量换算为真实气体发热量的方法稍微复杂一些,应首先对理想气体摩尔发热量进行焓修正(残余焓),得到真实气体摩尔发热量。鉴于本标准的应用范围,这个修正值可以忽略(详见 ISO/TR 29922)。

由于忽略了焓修正,以摩尔为准或以质量为准的真实气体发热量等于相应的理想气体发热量。以体积为准的理想气体发热量计算真实气体发热量(高位或低位),需要用到体积校正因子(压缩

因子)。

本标准给出了理想气体和真实气体沃泊指数的计算公式。

上述各个计算天然气物性的公式,均可用 GUM^[5]提供的更进一步的公式估计其相应的不确定度。

ISO/TR 29922 给出了每个此类不确定度计算公式的详细推导过程。不确定度的计算公式是通过分析灵敏度系数的方法得出的,通过输入量(即纯组分物理性质和摩尔分数)的物性参数计算公式中的偏导数计算方法可知,计算结果的不确定度主要由输入量的不确定度引入。不确定度的影响因素还考虑了组分摩尔分数之间必然存在的相关性,以及组分摩尔质量之间必然存在但影响不明显的相关性(见第 11 章)。

对于任一物性参数,其总方差(不确定度的平方)由各个独立的不确定来源的方差相加得到,该物性参数的合成不确定度是求和结果的平方根。计算公式见附录 B。

在第 12 章中,以表格形式列出了天然气中各纯组分在常用参比条件下的相关物性参数的值。附录 A 给出了辅助常数的量值和相关的不确定度。附录 D 给出了计算示例。

6 理想气体与真实气体的性质

6.1 燃烧焓

根据热力学第一定律计算发热量的过程中,最基本的物理量是纯组分的理想气体摩尔燃烧焓(理想摩尔发热量,标准值)。这些量是温度的复杂函数,因而与燃烧参比温度 t_1 有关。鉴于实用的原因,本标准的使用者无需计算任意燃烧参比温度下的焓的数值,而代之以表格形式给出了 $t_1 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $15.55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($60\text{ }^{\circ}\text{F}$,见 3.12 注 3)、 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($59\text{ }^{\circ}\text{F}$)与 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的值。ISO/TR 29922 中给出了表 3 中数据的来源。对任何物质,5 种参比温度下的值在热力学意义上都是一致的。

6.2 压缩因子

计算体积发热量时,由于任何真实气体的体积均偏离理想气体体积,因此应考虑校正问题。在计算密度、相对密度和沃泊指数时,同样要进行校正。ISO/TR 29922 中详细讨论了体积非理想性校正的背景,并给出了简化计算的原理及其合理性,详见式(1)。

体积的非理想性行为校正通过混合气体的压缩因子 Z 计算实现的。在计量参比条件下,第 9 章和第 10 章中所描述的压缩因子 Z 的计算公式如下:

$$Z(t_2, p_2) = 1 - \left(\frac{p_2}{p_0}\right) \times \left[\sum_{j=1}^N x_j \cdot s_j(t_2, p_0)\right]^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

当 $p_0 = 101.325\text{ kPa}$ (14.696 psi)时,计量参比压力 p_2 也要相应地表示为同样单位。对涉及 N 个组分混合物的求和因子式(1)也是有效的。当然,该公式只有在 p_2 处在 $90\text{ kPa} \sim 110\text{ kPa}$ (p_2 在 $13.05\text{ psi} \sim 15.95\text{ psi}$ 之间)的范围之内才是有效的。而对于本标准所涉及的所有天然气与天然气替代品的组分而言,在常用的四种计量参比温度之下,求和因子值 $s_j(t_2, p_0)$ 已经在表 2 中给出。这些值的推导过程在 ISO/TR 29922 中给出。

注:式(1)也可以用来计算纯组分的压缩因子,但计算结果的准确度不一定很高。尤其对氢、氮、氦和高级烃类等组分不能提供可接受的值;前面 3 种气体是由于它们的压缩因子 Z 大于 1,高级烃类则是因为在计量参比条件下并非气态。在超出本标准内容范围时,使用者在应用式(1)前应仔细考虑其适用性。ISO/TR 29922 还给出几种纯组分(即所谓的永久气体)压缩因子的确定值。

7 摩尔发热量计算

7.1 高位发热量

在已知组成的混合物中,计量温度为 t_1 时,高位摩尔发热量应按照式(2)计算:

$$(H_c)_G(t_1) = (H_c)_G^\circ(t_1) = \sum_{j=1}^N x_j \cdot [(H_c)_G^\circ]_j(t_1) \dots\dots\dots (2)$$

式中：
(H_c)_G[°](t₁) ——混合气体的理想气体总摩尔发热量；
(H_c)_G(t₁) ——混合气的真实气体总摩尔发热量；
[(H_c)_G[°]]_j(t₁)——j 组分的总的理想摩尔发热量；
x_j ——j 组分的摩尔分数。

注 1：[(H_c)_G[°]]_j 的值不受压力影响，因此与燃烧参比压力 p₁ 无关，并在命名的术语中省略。
注 2：本标准中的天然气与天然气混合物的理想气体摩尔发热量均定义为正值，表 3 给出的摩尔发热量数值上与标准摩尔燃烧焓相等，但后者习惯上表示为负值(详见 3.7)。
表 3 中给出的是 t₁ = 25 ℃ 时的 [(H_c)_G[°]]_j(t₁) 值，这些数值均取自 ISO/TR 29922 中列出的原始文献。表 3 中所列其他温度下(t₁ = 20 ℃、15.55 ℃、15 ℃ 和 0 ℃)的 [(H_c)_G[°]]_j(t₁) 值，均利用 ISO/TR 29922 中给出的方法，由 t₁ = 25 ℃ 时的数值计算得到。

7.2 低位发热量

在已知组成混合气体中，当计量温度为 t₁ 时，低位摩尔发热量应按照式(3)计算：

$$(H_c)_N(t_1) = (H_c)_N^\circ(t_1) = (H_c)_G^\circ(t_1) - \sum_{j=1}^N x_j \cdot \frac{b_j}{2} \cdot L^\circ(t_1) \dots\dots\dots (3)$$

式中：
(H_c)_N[°](t₁)——混合气体的理想气体低位摩尔发热量；
(H_c)_N(t₁)——混合气体的真实气体低位摩尔发热量；
L[°](t₁) ——t₁ 温度下水蒸发的标准焓；
b_j ——j 组分里每个分子所包含的氢原子数量。
L[°](t₁) 在 25 ℃、20 ℃、15.55 ℃ (60 ℉)、15 ℃ 和 0 ℃ 下的值在附录 A 中给出。b_j 的值在表 1 中给出。

8 质量发热量计算

8.1 高位发热量

在已知组成混合气体中，当计量温度为 t₁ 时，高位质量发热量应按照式(4)计算：

$$(H_m)_G(t_1) = (H_m)_G^\circ(t_1) = \frac{(H_c)_G^\circ(t_1)}{M} \dots\dots\dots (4)$$

式中：
(H_m)_G[°](t₁)——以质量为准的混合物的理想气体高位发热量；
(H_m)_G(t₁)——以质量为准的混合物的真实气体高位发热量；
M ——混合气体的摩尔质量，在已知组成混合气体中应由式(5)求得：

$$M = \sum_{j=1}^N x_j \cdot M_j \dots\dots\dots (5)$$

式中：
M_j——j 组分的摩尔质量。

本标准中用到的每个组分的摩尔质量值都在表 1 中给出。

8.2 低位发热量

在已知组成混合气体中,当计量温度为 t_1 时,以质量为准的低位发热量应按照式(6)计算:

$$(H_m)_N(t_1) = (H_m)_N^0(t_1) = \frac{(H_c)_N^0(t_1)}{M} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$(H_m)_N^0(t_1)$ ——以质量为准的混合物的理想气体高位发热量;

$(H_m)_N(t_1)$ ——以质量为准的混合物的真实气体高位发热量。

9 体积发热量计算

9.1 理想气体高位发热量

在已知组成的混合气体中,以 t_1 为燃烧温度,当温度为 t_2 、压力为 p_2 时,理想气体高位体积发热量应按照式(7)计算:

$$(H_v)_G^0(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_c)_G^0(t_1)}{V^0} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

$(H_v)_G^0(t_1; t_2, p_2)$ ——以理想气体体积为准的混合气体的发热量;

V^0 ——理想摩尔体积,可由式(8)求得:

$$V^0 = R \cdot T_2 / p_2 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

R ——摩尔气体常数;

T_2 ——绝对温度。

9.2 理想气体低位发热量

在已知组成的混合气体中,以 t_1 为燃烧温度,当温度为 t_2 、压力为 p_2 时,理想气体低位体积发热量应按照式(9)计算:

$$(H_v)_N^0(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_c)_N^0(t_1)}{V^0} \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$(H_v)_N^0(t_1; t_2, p_2)$ ——以理想气体体积为准的混合气体的发热量。

9.3 真实气体高位发热量

在已知成分的混合气体中,以真实气体的体积为准,当温度为 t_2 、压力为 p_2 时,高位发热量应按照式(10)计算:

$$(H_v)_G(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_c)_G^0(t_1)}{V} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

$(H_v)_G(t_1; t_2, p_2)$ ——以体积为准的真实气体的高位发热量;

V ——混合气体的真实气体摩尔体积,应按照式(11)计算:

$$V = Z(t_2, p_2) \cdot R \cdot T_2 / p_2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

$Z(t_2, p_2)$ ——计量参比条件下的压缩因子。

压缩因子 $Z(t_2, p_2)$ 可以由表 2 提供的各纯组分的 $s_j(t_2, p_0)$ 的值和公式(1)进行计算。基于本标准的目的,当 $Z > 0.9$ 的时候该计算结果是有效的。

9.4 真实气体低位发热量

在已知成分的混合气体中,以真实气体的体积为基准,以 t_1 为燃烧温度,当温度为 t_2 压力为 p_2 时,低位发热量按照式(12)计算:

$$(H_v)_N(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_c)_N(t_1)}{V} \quad \dots\dots\dots (12)$$

式中:

$(H_v)_N(t_1; t_2, p_2)$ ——以体积为基准的真实气体的低位发热量。

10 相关参数的计算

10.1 理想气体相对密度

理想气体的相对密度不受任何参比条件影响,按照式(13)计算:

$$G^\circ = \frac{M}{M_{\text{air}}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

式中:

G° ——理想气体的相对密度;

M ——据公式(5)计算得出的混合气体的摩尔质量;

M_{air} ——标准组成的干空气的摩尔质量。

ISO/TR 29922 讨论了干空气的标准组成,并由此推导出标准组成干空气的摩尔质量为 $(28.965\,46 \pm 0.000\,17) \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ (见表 A.3)。

10.2 理想气体密度

理想气体的密度依赖于温度 t 和压力 p ,按照式(14)计算:

$$D^\circ(t_2, p_2) = M/V^\circ \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中:

$D^\circ(t_2, p_2)$ ——计量参比条件下理想气体密度;

M ——根据公式(5)得出的混合物的摩尔质量;

V° ——根据公式(8)得出的混合物的理想摩尔体积。

10.3 理想气体高位沃泊指数

理想气体的高位沃泊指数应按照式(15)计算:

$$W_G^\circ(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_v)_G^\circ(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G^\circ}} \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中:

$W_G^\circ(t_1; t_2, p_2)$ ——理想气体的沃泊指数总值;

$(H_v)_G^\circ(t_1; t_2, p_2)$ 按照 9.1 中的公式计算。

10.4 理想气体低位沃泊指数

理想气体的低位沃泊指数应按照式(16)计算:

$$W_N(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_v)_N(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G^o}} \quad \text{..... (16)}$$

式中:

$W_N(t_1; t_2, p_2)$ ——理想气体的低位沃泊指数;

$(H_v)_N(t_1; t_2, p_2)$ 按照 9.2 中的公式计算。

10.5 真实气体相对密度

在计量参比条件(t_2, p_2)之下,真实气体的相对密度按照式(17)计算:

$$G(t_2, p_2) = \frac{G^o \cdot Z_{\text{air}}(t_2, p_2)}{Z(t_2, p_2)} \quad \text{..... (17)}$$

式中:

$G(t_2, p_2)$ ——真实气体的相对密度;

$Z(t_2, p_2)$ ——气体的压缩因子;

$Z_{\text{air}}(t_2, p_2)$ ——标准组成的干空气的压缩因子。

压缩因子 $Z(t_2, p_2)$ 用表 2 中所给各纯组分求和因子 $s_j(t_2, p_0)$ 和式(1)计算, 压缩因子 $Z_{\text{air}}(t_2, p_2)$ 按照式(18)计算:

$$Z_{\text{air}}(t_2, p_2) = 1 - \frac{p_2}{p_0} [1 - Z_{\text{air}}(t_2, p_0)] \quad \text{..... (18)}$$

当 $p_0 = 101.325 \text{ kPa}$ (14.696 psi) 时, 计量参比压力 p_2 也应采用相同的单位(详见 A.3),

$Z_{\text{air}}(t_2 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}, p_0) = 0.999\ 419$;

$Z_{\text{air}}(t_2 = 15 \text{ } ^\circ\text{C}, p_0) = 0.999\ 595$;

$Z_{\text{air}}(t_2 = 15.55 \text{ } ^\circ\text{C}, p_0) = 0.999\ 601$;

$Z_{\text{air}}(t_2 = 20 \text{ } ^\circ\text{C}, p_0) = 0.999\ 645$ 。

公式(18)适用于 p_2 处于 $90 \text{ kPa} \sim 110 \text{ kPa}$ ($13.05 \text{ psi} \sim 15.95 \text{ psi}$) 的区间时。

10.6 真实气体密度

在计量参比条件下,真实气体密度按照式(19)计算:

$$D(t_2, p_2) = \frac{D^o(t_2, p_2)}{Z(t_2, p_2)} \quad \text{..... (19)}$$

式中:

$D(t_2, p_2)$ ——真实气体密度。

10.7 真实气体高位沃泊指数

真实气体高位沃泊指数按照式(20)计算:

$$W_G(t_1; t_2, p_2) = \frac{(H_v)_G(t_1; t_2, p_2)}{\sqrt{G(t_2, p_2)}} \quad \text{..... (20)}$$

式中:

$W_G(t_1; t_2, p_2)$ ——高位气体沃泊指数;

$(H_v)_G(t_1; t_2, p_2)$ 按照 9.3 的方法计算。

10.8 真实气体低位沃泊指数

真实气体低位沃泊指数按照式(21)计算:

$$W_N(t_1;t_2,p_2) = \frac{(H_v)_N(t_1;t_2,p_2)}{\sqrt{G(t_2,p_2)}} \dots\dots\dots (21)$$

式中:
 $W_N(t_1;t_2,p_2)$ ——真实气体低位沃泊指数;
 $(H_v)_N(t_1;t_2,p_2)$ 按照 9.4 的方法计算。

注:在本章描述的各种计算中,尤其是密度 D 的计算,需要注意单位的运用。 R 的单位用 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 表示,压力 p 的单位用 kPa 表示,摩尔质量 M 的单位用 $kg \cdot kmol^{-1}$ 表示,密度 D 的单位一般用 $kg \cdot m^{-3}$ 表示。

11 不确定度计算

11.1 原则

依据计量学的一般原则,每个计算结果通常应报告其不确定度。

本标准在计算物性值时一般应用 3 种不同技术估计结果的不确定度:

- a) 应用与每个输入量有关的输出量偏导数求得的灵敏度系数分析法;
- b) 应用灵敏度系数分析,但是其推导方式截然不同;
- c) 基于蒙特卡洛法的一种数字技术。

方法 b)和方法 c)在本标准中可能具有更好的适用性与可接受性,但在本章中不作进一步说明。通常任何遵循 GUM^[3]规定原则的方法均可接受;包括 b)和 c)在内的若干可能的选择将在 ISO/TR 29922 中进一步讨论。

上述 3 种方法均为针对某一独立结果提供不确定度估计。但 GUM 方法要求对每个结果提供独立的不确定度是不现实或不合适的。连续在线气相色谱分析就是个比较典型的例子。

在此情况下,经常可从校准、检定、法定检验和/或认可记录中获取足够信息,以进行不确定度的合理总体评估。

11.2 分析法公式

任何物性值 Y 均可表示为如下一个相关输入变量 y_i 和 q_k 的函数

$$Y = F(y_1, y_2, y_3, \dots, y_n, q_1, q_2, q_3, \dots, q_m) \dots\dots\dots (22)$$

式中:
 y_i ——包含不确定度 $u(y_i)$ 的输入参数;
 q_k ——没有不确定度的输入参数(即视为精确值)。

物性 Y 的合成标准不确定度 $u(Y)$ 可以用 GUM 给出的相关输入量 y_i 和 y_j 的下列通式计算:

$$u^2(Y) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial Y}{\partial y_i} \right) \cdot u(y_i) \cdot r(y_i, y_j) \cdot u(y_j) \cdot \left(\frac{\partial Y}{\partial y_j} \right) \dots\dots\dots (23)$$

式中:
 $\left(\frac{\partial Y}{\partial y_i} \right)$ —— Y 对 y_i 的偏导数(灵敏度系数);
 $r(y_i, y_j)$ —— y_i 和 y_j 的相关系数。

本标准中所有用式(23)计算不确定度的物性参数,附录 B 中均给出了相应的公式。要求的输入量则是混合物组成和纯组分(或混合物)的物性值,以及它们所有的相关不确定度与相关系数值。

11.3 分析方法的输入数据

11.3.1 组成与组成的不确定度

为了估计摩尔组成分析的不确定度对物性计算总不确定度的贡献,通常应作如下假定:

- a) 如第 1 章所要求,有一个完整的摩尔组成,且每个组分的摩尔分数均附有其不确定度估计;
- b) 已知组分间的相关性已完善地描述,即摩尔分数相关系数矩阵已经建立;
- c) 组分摩尔分数之间无任何联系,即各组分摩尔分数是相互独立的。

用附录 B 给出的公式,并应用假定 a) 和 b) 可以得到完整而严谨的不确定度结果;但在许多实例中,完整的摩尔相关系数矩阵 $r(x_i, x_j)$ 无法得到。此时,代之以应用假定 a) 和 c) 通常也是可以接受的,但这并不意味着对最终结果没有影响。

如果有足够的原始分析数据,可以用 ISO 14912:2003 的 8.5.2.3 中的公式(69)计算完整的摩尔相关系数矩阵 $r(x_i, x_j)$,且应用假定 a) 和 b) 估计不确定度是最理想的。

由于缺乏足够的信息来推导完整的摩尔相关系数矩阵 $r(x_i, x_j)$,故应用假定 a) 和 c) 来估计不确定度是可以接受的。此时,相关系数 $r(x_i, x_j)$ 应是取自一个单位矩阵中的元素,即所有处于矩阵对角线上的元素其值均取为 1,而不在对角线上的元素其值均取为零。

注:混合物的组成通常是可以被测定的,故假定 c) 并非完全严格有效。由于数据经归一化处理,摩尔分数原始数据之间就引入了显著的相关性。因此,矩阵 $r(x_i, x_j)$ 是由单位(数)元素组成的假定通常不能成立。但在典型的天然气分析中(包括不确定度),应用一个单位矩阵的假定来估计每个物性的测量不确定度可以认为是“安全的”,因为这样每个物性计算的不确定度偏高。

如果通过体积分数知道了天然气组分,根据 ISO 14912:2003 中 5.1.2 的规定应当将其先转化为摩尔分数。然而,值得注意的是转化得到摩尔分数的不确定度比原始体积分数的不确定度大。

归一化策略可能完全不同。本标准的使用者宜清楚,不同处理途径将导致对单位矩阵假定有效性的符合程度也完全不同。有关这方面的讨论,详见 ISO 6974-1 和 ISO 6974-2。

从附录 D 中的示例 3 可以看出,以单位矩阵替代摩尔分数相关系数(归一化)矩阵中 $r(x_i, x_j)$ 元素完整信息将产生的不同结果。

11.3.2 非组成输入

对非组成(性质)输入(除摩尔质量外)的标准不确定度估计已在第 12 章中按具体组分数据编制的表格中提供,而辅助数据的标准不确定度则列在附录 A 中。由于缺乏更明确的信息,所有上述数据(除摩尔质量外)应被视为彼此不相关,即相关系数 $r(y_i, y_j)$ 应取一个单位矩阵中的元素。附录 B 中的公式就是据此推导的。

就摩尔质量来说,列表里的值不可避免地有着高度的关联性,因为它们是通过有关原子质量的通用值加和而求得的。关联矩阵 $r(M_i, M_j)$ 的每一个元素计算方法如下:

$$r(M_i, M_j) = \frac{\{[a_i \cdot a_j \cdot u^2(A_C)] + [b_i \cdot b_j \cdot u^2(A_H)] + [c_i \cdot c_j \cdot u^2(A_N)] + [d_i \cdot d_j \cdot u^2(A_O)] + [e_i \cdot e_j \cdot u^2(A_S)]\}}{u(M_i) \cdot u(M_j)} \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中:

a_j, b_j, c_j, d_j, e_j

——表 1 中给出的分子 $C_x H_y N_z O_d S_s$ 里的碳、氢、氮、氧、硫的原子数量。

$u(A_C), u(A_H), u(A_N), u(A_O), u(A_S)$ ——A.2 中提供的碳、氢、氮、氧、硫的原子质量的标准不确定度。

$$u(M_j) = \sqrt{[a_j \cdot u(A_C)]^2 + [b_j \cdot u(A_H)]^2 + [c_j \cdot u(A_N)]^2 + [d_j \cdot u(A_O)]^2 + [e_j \cdot u(A_S)]^2} \dots\dots\dots (25)$$

11.4 扩展不确定度

计算物性 Y 的扩展不确定度 $U(Y)$ 时,应将其合成标准不确定度 $u(Y)$ 乘以合适的包含因子 k ,其式如下:

$$U(Y) = k \cdot u(Y) \dots\dots\dots (26)$$

注: $k=2$ 时得出的数据通常有接近 95% 的可信度。

11.5 结果的表示

11.5.1 概述

当有足够数据时,作为测量结果完整而合适的表示(方法)的一个基本组成部分,应包括其不确定度。测量结果应按下列优先次序,表示为其中一种形式。

11.5.2 分析法

分析法是利用附录 B 给出的公式估计不确定度,并应将扩展不确定度圆整至两位有效数字。扩展不确定度 $U(Y)$ 的圆整值中, Y 的数值至少应有两位有效数字。

计算出的物性值以 $Y \pm U(Y)$ 形式报告(包括单位)。

这一方法严格遵循了 GUM 所规定的程序。

最佳的测量结果报告形式还宜包括一个(在估计不确定度时)对摩尔分数相关系数矩阵中 $r(x_i, x_j)$ 元素来源的说明,它们是已知的,还是假定它们是一个单位矩阵中的元素。

11.5.3 通用法

以通用法估计不确定度时,扩展不确定度也应以标准的圆整规则将其圆整至两位有效数字。 Y 的数值也应加以圆整,并在扩展不确定度 $U(Y)$ 的圆整值中以最少的有效数字报告。

本标准的使用者可自行决定是否有必要对每个结果均报告其扩展不确定度 $U(Y)$ 值,很多情况下,对类似的结果只要作一个一般性的说明就足够了。

11.5.4 权宣法

当出现缺乏足够的分析不确定度数据,或电脑配置不适用等情况时,不可能进行任何遵循 GUM 规则的物性测量不确定度估计。

此时,若没有证据表明分析输入数据具有足够准确度,报告中每个计算结果圆整至以下有效数字:

摩尔发热量: 0.01 kJ · mol⁻¹

质量发热量: 0.01 MJ · kg⁻¹

体积发热量: 0.01 MJ · m⁻³

相对密度: 0.000 1

密度: 0.000 1 kg · m⁻³

沃泊指数: 0.01 MJ · m⁻³

本标准的使用者应衡量每种性质在小数点后面有效数字位数的合理性,若不合理则相应减少报告的有效数字位数。报告的有效数字位数不应随意增加。

11.6 不确定度的应用

在本标准的早期版本中,本章提供了计算相应物性计算值扩展不确定度的方法。此种“孤立”的分析方法也许完全满足了使用者的要求。

但是,不确定度估计的有效性与适用性经常与其计算条件有关。就此而论,很可能需要识别一系列完全不同的情况,其中包括(但不限于)下列情况:

- a) 适用性:如果要求以一组已知不确定度的试验气体,验证一台分析设备是否在规格要求的不确定度下运行;此时应按本章要求计算相关被测量完整的不确定度,即包括组成输入和非组成输入两部分不确定度。
- b) 分析一致性:如果要求验证在同样或类似分析设备上,以同样试验气体得到的两套(或多套)分析结果的一致性(在一定不确定度范围内),此时,首先应排除每台设备共有的那些不确定度分量,即非组成(输入)不确定度。具体做法是在有关不确定度计算公式中,将每个非组成不确定度设定为零,从而使计算结果之间仅有组成输入而导致的差别。
- c) 外部兼容性:如果要求测试在一系列分析设备上得到的结果之间以及用同样试验气体直接测量物性得到的结果之间是否具有 consistency,此时,涉及分析设备的不确定度应为完整的不确定度,即包括组成与非组成两部分不确定度分量。
- d) 重复性:如果要求测试单独一台分析设备在 GUM 规定重复性条件下的运行性能,此时,任何(物性)测量结果的重复性可以由一整套计算出的物性值进行评价。同样也可以用测定每个组成重复性的途径来估计物性的测量不确定度,此时,应将这些(重复性)数据输入相关的不确定度计算公式。在此情况下,那些共有的非组成不确定度项应再次设定为零。

12 数据表

天然气组成的摩尔质量及原子数量见表 1。天然气各组分在不同计量参比条件下的求和因子见表 2。天然气各组分在不同燃烧参比条件下的理想气体摩尔发热量的值见表 3。

表 1 天然气组成的摩尔质量及原子数量

<i>j</i>	组分	摩尔质量 <i>M_j</i> kg · kmol ⁻¹	原子个数				
			<i>a_j</i>	<i>b_j</i>	<i>c_j</i>	<i>d_j</i>	<i>e_j</i>
1	甲烷	16.042 46	1	4	0	0	0
2	乙烷	30.069 04	2	6	0	0	0
3	丙烷	44.095 62	3	8	0	0	0
4	丁烷	58.122 2	4	10	0	0	0
5	2-甲基丙烷	58.122 2	4	10	0	0	0
6	戊烷	72.148 78	5	12	0	0	0
7	2-甲基丁烷	72.148 78	5	12	0	0	0
8	2,2-二甲基丙烷	72.148 78	5	12	0	0	0

表 1 (续)

<i>j</i>	组分	摩尔质量 <i>M_j</i> kg • kmol ⁻¹	原子个数				
			<i>a_j</i>	<i>b_j</i>	<i>c_j</i>	<i>d_j</i>	<i>e_j</i>
9	己烷	86.175 36	6	14	0	0	0
10	2-甲基戊烷	86.175 36	6	14	0	0	0
11	3-甲基戊烷	86.175 36	6	14	0	0	0
12	2,2-二甲基丁烷	86.175 36	6	14	0	0	0
13	2,3-二甲基丁烷	86.175 36	6	14	0	0	0
14	庚烷	100.201 94	7	16	0	0	0
15	辛烷	114.228 52	8	18	0	0	0
16	壬烷	128.255 1	9	20	0	0	0
17	癸烷	142.281 68	10	22	0	0	0
56	正十一烷	156.308 26	11	24	0	0	0
57	正十二烷	170.334 84	12	26	0	0	0
58	正十三烷	184.361 42	13	28	0	0	0
59	正十四烷	198.388	14	30	0	0	0
60	正十五烷	212.414 58	15	32	0	0	0
18	乙烯	28.053 16	2	4	0	0	0
19	丙烯	42.079 74	3	6	0	0	0
20	1-丁烯	56.106 32	4	8	0	0	0
21	顺-2-丁烯	56.106 32	4	8	0	0	0
22	反-2-丁烯	56.106 32	4	8	0	0	0
23	2-甲基丙烯	56.106 32	4	8	0	0	0
24	1-戊烯	70.132 9	5	10	0	0	0
25	丙二烯	40.063 86	3	4	0	0	0
26	1,2-丁二烯	54.090 44	4	6	0	0	0
27	1,3-丁二烯	54.090 44	4	6	0	0	0
28	乙炔	26.037 28	2	2	0	0	0
29	环戊烷	70.132 9	5	10	0	0	0
30	甲基环戊烷	84.159 48	6	12	0	0	0
31	乙基环戊烷	98.186 06	7	14	0	0	0
32	环己烷	84.159 48	6	12	0	0	0
33	甲基环己烷	98.186 06	7	14	0	0	0
34	乙基环己烷	112.212 64	8	16	0	0	0
35	苯	78.111 84	6	6	0	0	0
36	甲苯	92.138 42	7	8	0	0	0

表 1 (续)

<i>j</i>	组分	摩尔质量 <i>M_j</i> kg · kmol ⁻¹	原子个数				
			<i>a_j</i>	<i>b_j</i>	<i>c_j</i>	<i>d_j</i>	<i>e_j</i>
37	乙苯	106.165	8	10	0	0	0
38	邻二甲苯	106.165	8	10	0	0	0
39	甲醇	32.041 86	1	4	0	1	0
40	甲硫醇	48.107 46	1	4	0	0	1
41	氢气	2.015 88	0	2	0	0	0
42	水	18.015 28	0	2	0	1	0
43	硫化氢	34.080 88	0	2	0	0	1
44	氨	17.030 52	0	3	1	0	0
45	氰化氢	27.025 34	1	1	1	0	0
46	一氧化碳	28.010 1	1	0	0	1	0
47	硫氧化碳	60.075 1	1	0	0	1	1
48	二硫化碳	76.140 7	1	0	0	0	2
49	氮气	4.002 602	0	0	0	0	0
50	氟气	20.179 7	0	0	0	0	0
51	氩气	39.948	0	0	0	0	0
52	氦气	28.013 4	0	0	2	0	0
53	氧气	31.998 8	0	0	0	2	0
54	二氧化碳	44.009 5	1	0	0	2	0
55	二氧化硫	64.063 8	0	0	0	2	1
—	空气	28.965 46	—	—	—	—	—

注：以上给出的摩尔质量值是所涉及元素的原子(相对)质量，按 A.1 和 ISO/TR 29922 列出数据通过加权求和而得。小数点后面所有位数都保留在表中，即没有圆整到固定的位数(除了空气)。本表没有给出摩尔质量的不确定度，需要时可以用公式(25)计算。

表 2 天然气各组分在不同计量参比条件下的求和因子

<i>j</i>	组分	各种计量参比温度下的求和因子 <i>s_j</i>				<i>u(s_j)</i>
		0 ℃	15 ℃	15.55 ℃	20 ℃	
1	甲烷	0.048 86	0.044 52	0.044 37	0.043 17	0.000 5
2	乙烷	0.099 7	0.091 9	0.091 6	0.089 5	0.001 1
3	丙烷	0.146 5	0.134 4	0.134 0	0.130 8	0.001 6
4	丁烷	0.202 2	0.184 0	0.183 4	0.178 5	0.003 9
5	2-甲基丙烷	0.188 5	0.172 2	0.171 7	0.167 3	0.003 1
6	戊烷	0.258 6	0.236 1	0.235 4	0.229 5	0.010 7

表 2 (续)

<i>j</i>	组分	各种计量参比温度下的求和因子 <i>s_j</i>				<i>u(s_j)</i>
		0 ℃	15 ℃	15.55 ℃	20 ℃	
7	2-甲基丁烷	0.245 8	0.225 1	0.224 4	0.218 9	0.008 8
8	2,2-二甲基丙烷	0.224 5	0.204 0	0.203 3	0.197 9	0.006 0
9	己烷	0.331 9	0.300 1	0.299 0	0.290 7	0.027 1
10	2-甲基戊烷	0.311 4	0.282 6	0.281 6	0.274 0	0.022 1
11	3-甲基戊烷	0.299 7	0.276 2	0.275 4	0.269 0	0.023 4
12	2,2-二甲基丁烷	0.253 0	0.235 0	0.234 4	0.229 5	0.017 3
13	2,3-二甲基丁烷	0.283 6	0.263 2	0.262 5	0.256 9	0.020 7
14	庚烷	0.407 6	0.366 8	0.365 4	0.354 7	0.100 1
15	辛烷	0.484 5	0.434 6	0.432 9	0.419 8	0.100 2
16	壬烷	0.561 7	0.503 0	0.501 0	0.485 6	0.100 6
17	癸烷	0.671 3	0.599 1	0.596 7	0.577 8	0.100 6
56	正十一烷	0.722 8	0.640 2	0.637 4	0.615 9	0.100 6
57	正十二烷	0.856 7	0.761 5	0.758 3	0.733 5	0.100 6
58	正十三烷	0.912 9	0.806 1	0.802 6	0.774 8	0.100 6
59	正十四烷	1.013 5	0.894 0	0.890 0	0.858 9	0.100 6
60	正十五烷	1.117 6	0.984 9	0.980 4	0.945 9	0.100 6
18	乙烯	0.086 8	0.079 9	0.079 7	0.077 8	0.001 0
19	丙烯	0.138 1	0.126 7	0.126 3	0.123 2	0.001 6
20	1-丁烯	0.196 4	0.177 6	0.177 0	0.172 1	0.004 1
21	顺-2-丁烯	0.207 5	0.187 0	0.186 3	0.181 0	0.004 5
22	反-2-丁烯	0.207 2	0.186 8	0.186 2	0.180 9	0.004 3
23	2-甲基丙烯	0.196 6	0.177 7	0.177 0	0.172 1	0.003 7
24	1-戊烯	0.262 2	0.229 7	0.228 7	0.220 8	0.010 2
25	丙二烯	0.141 7	0.131 3	0.131 0	0.128 2	0.002 5
26	1,2-丁二烯	0.206 3	0.186 2	0.185 5	0.180 3	0.011 0
27	1,3-丁二烯	0.199 3	0.173 9	0.173 1	0.167 3	0.003 8
28	乙炔	0.093 6	0.083 6	0.083 3	0.080 8	0.002 4
29	环戊烷	0.240 9	0.222 1	0.221 5	0.216 4	0.013 7
30	甲基环戊烷	0.281 7	0.261 2	0.260 5	0.254 8	0.026 2
31	乙基环戊烷	0.422 7	0.368 4	0.366 6	0.353 1	0.100 6
32	环己烷	0.293 9	0.268 6	0.267 7	0.261 0	0.032 5
33	甲基环己烷	0.366 7	0.331 7	0.330 5	0.321 3	0.066 8
34	乙基环己烷	0.527 5	0.454 7	0.452 4	0.434 5	0.100 6

表 2 (续)

<i>j</i>	组分	各种计量参比温度下的求和因子 <i>s_j</i>				<i>u(s_j)</i>
		0 ℃	15 ℃	15.55 ℃	20 ℃	
35	苯	0.275 2	0.252 7	0.252 0	0.246 0	0.027 4
36	甲苯	0.372 6	0.335 9	0.334 7	0.325 4	0.100 2
37	乙苯	0.412 9	0.397 9	0.378 5	0.369 4	0.100 2
38	邻二甲苯	0.485 2	0.441 1	0.439 6	0.427 7	0.100 4
39	甲醇	0.580 6	0.446 4	0.442 3	0.411 7	0.023 3
40	甲硫醇	0.190 9	0.170 0	0.169 3	0.164 0	0.011 7
41	氢气	−0.01	−0.01	−0.01	−0.01	0.025
42	水	0.309 3	0.256 2	0.254 6	0.241 9	0.015 0
43	硫化氢	0.100 6	0.092 3	0.092 0	0.089 8	0.002 3
44	氨	0.123 0	0.110 0	0.109 6	0.106 2	0.002 1
45	氰化氢	0.317 5	0.276 5	0.275 1	0.264 4	0.007 6
46	一氧化碳	0.025 8	0.021 7	0.021 5	0.020 3	0.001 0
47	硫氧化碳	0.121 1	0.111 4	0.111 0	0.108 4	0.005 4
48	二硫化碳	0.218 2	0.195 8	0.195 1	0.189 4	0.009 8
49	氩气	−0.01	−0.01	−0.01	−0.01	0.025
50	氦气	−0.01	−0.01	−0.01	−0.01	0.025
51	氙气	0.030 7	0.027 3	0.027 2	0.026 2	0.001 0
52	氪气	0.021 5	0.017 0	0.016 9	0.015 6	0.001 0
53	氧气	0.031 1	0.027 6	0.027 5	0.026 5	0.001 0
54	二氧化碳	0.082 1	0.075 2	0.074 9	0.073 0	0.002 0
55	二氧化硫	0.157 9	0.140 6	0.140 0	0.135 6	0.003 5
注：表中给出的 <i>s_j</i> 和 <i>u(s_j)</i> 的值是根据 ISO/TR 29922 中描述的方法得到的，所有值的压力参比条件是 <i>p</i> ₀ = 101.325 kPa(14.696 psi)。						

表 3 天然气各组分在不同燃烧参比条件下的理想气体摩尔发热量的值

<i>j</i>	组分	理想气体在不同计量参比条件下的高位发热量[(<i>H_c</i>) ₀] _{<i>j</i>} (<i>t</i> ₁)的值 kJ · mol ^{−1}					<i>u(H_c)</i>
		0 ℃	15 ℃	15.55 ℃	20 ℃	25 ℃	
1	甲烷	892.92	891.51	891.46	891.05	890.58	0.19
2	乙烷	1 564.35	1 562.14	1 562.06	1 561.42	1 560.69	0.51
3	丙烷	2 224.03	2 221.10	2 220.99	2 220.13	2 219.17	0.51
4	丁烷	2 883.35	2 879.76	2 879.63	2 878.58	2 877.40	0.72
5	2-甲基丙烷	2 874.21	2 870.58	2 870.45	2 869.39	2 868.20	0.72

表 3 (续)

<i>j</i>	组分	理想气体在不同计量参比条件下的高位发热量 $[(H_c)_g](t_1)$ 的值 kJ·mol ⁻¹					$u(H_c)$
		0 ℃	15 ℃	15.55 ℃	20 ℃	25 ℃	
7	2-甲基丁烷	3 536.01	3 531.68	3 531.52	3 530.25	3 528.83	0.23
8	2,2-二甲基丙烷	3 521.75	3 517.44	3 517.28	3 516.02	3 514.61	0.25
9	己烷	4 203.24	4 198.24	4 198.06	4 196.60	4 194.95	0.32
10	2-甲基戊烷	4 195.64	4 190.62	4 190.44	4 188.97	4 187.32	0.53
11	3-甲基戊烷	4 198.27	4 193.22	4 193.04	4 191.56	4 189.90	0.53
12	2,2-二甲基丁烷	4 185.86	4 180.83	4 180.65	4 179.17	4 177.52	0.48
13	2,3-二甲基丁烷	4 193.68	4 188.61	4 188.43	4 186.94	4 185.28	0.46
14	庚烷	4 862.88	4 857.18	4 856.98	4 855.31	4 853.43	0.67
15	辛烷	5 522.41	5 516.01	5 515.78	5 513.90	5 511.80	0.76
16	壬烷	6 182.92	6 175.82	6 175.56	6 173.48	6 171.15	0.81
17	癸烷	6 842.69	6 834.90	6 834.62	6 832.22	6 829.77	0.87
56	正十一烷	7 502.22	7 493.73	7 493.42	7 490.93	4 188.14	1.54
57	正十二烷	8 164.43	8 153.24	8 152.91	8 150.21	8 147.19	1.13
58	正十三烷	8 821.88	8 811.99	8 811.63	8 808.73	8 805.48	1.21
59	正十四烷	9 481.71	9 471.12	9 470.73	9 467.63	9 464.15	1.32
60	正十五烷	10 141.65	10 130.23	10 129.82	10 126.52	10 122.82	1.44
18	乙烯	1 413.55	1 412.12	1 412.07	1 411.65	1 411.18	0.21
19	丙烯	2 061.57	2 059.43	2 059.35	2 058.73	2 058.02	0.34
20	1-丁烯	2 721.57	2 718.71	2 718.60	2 717.76	2 716.82	0.39
21	顺-2-丁烯	2 714.88	2 711.94	2 711.83	2 710.97	2 710.00	0.50
22	反-2-丁烯	2 711.09	2 708.26	2 708.16	2 707.33	2 706.40	0.47
23	2-甲基丙烯	2 704.88	2 708.06	2 701.96	2 701.13	2 700.20	0.42
24	1-戊烯	3 381.32	3 377.76	3 377.63	3 376.59	3 375.42	0.73
25	丙二烯	1 945.26	1 943.97	1 943.92	1 943.54	1 943.11	0.60
26	1,2-丁二烯	2 597.15	2 595.12	2 595.05	2 594.46	2 593.79	0.40
27	1,3-丁二烯	244.14	2 542.11	2 542.03	2 541.44	2 540.77	0.41
28	乙炔	1 301.86	1 301.37	1 301.35	1 301.21	1 301.05	0.32
29	环戊烷	3 326.14	3 322.19	3 322.05	3 320.89	3 319.59	0.36
30	甲基环戊烷	3 977.05	3 972.46	3 972.29	3 970.95	3 969.44	0.56
31	乙基环戊烷	4 637.20	4 631.93	4 631.74	4 630.20	4 628.47	0.71
32	环己烷	3 960.68	3 956.02	3 955.85	3 954.49	3 952.96	0.32
33	甲基环己烷	4 609.33	4 604.08	4 603.89	4 602.36	4 600.64	0.71

表 3 (续)

<i>j</i>	组分	理想气体在不同计量参比条件下的高位发热量 $[(H_c)_c]_j(t_1)$ 的值 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$					$u(H_c)$
		0 ℃	15 ℃	15.55 ℃	20 ℃	25 ℃	
34	乙基环己烷	5 272.76	5 266.90	5 266.69	5 264.97	5 263.05	0.95
35	苯	3 305.15	3 302.90	3 302.81	3 302.16	3 301.43	0.27
36	甲苯	3 952.77	3 949.83	3 949.72	3 948.86	3 947.89	0.51
37	乙苯	4 613.16	4 609.54	4 609.40	4 608.34	4 607.15	0.66
38	邻二甲苯	4 602.18	4 598.64	4 598.52	4 597.48	4 596.31	0.76
39	甲醇	766.60	765.09	765.03	764.59	764.09	0.13
40	甲硫醇	1 241.64	1 240.28	1 240.23	1 239.84	1 239.39	0.32
41	氢气	286.64	286.15	286.13	285.99	285.83	0.02
42	水(参见注 3)	45.06	44.43	44.41	44.22	44.01	0.00
43	硫化氢	562.93	562.38	562.36	562.19	562.01	0.23
44	氨	384.57	383.51	383.47	373.46	382.81	0.18
45	氰化氢	671.92	671.56	671.66	671.58	647.50	1.26
46	一氧化碳	282.80	282.91	282.91	282.95	282.98	0.06
47	硫氧化碳	548.01	548.14	548.15	548.19	548.23	0.24
48	二硫化碳	1 104.05	1 104.32	1 104.33	1 104.40	1 104.49	0.43
<p>注 1: 除甲烷($j=1$, 作为特例在 ISO/TR 29922 中详细讨论)、水(参见注 3)和 $C_{11} \sim C_{15}$ 正烷烃(见 ISO/TR 29922)外, 所有在 $t_1=25\text{ ℃}$ 状态下的$[(H_c)_c]_j(t_1)$值均取自参考文献[6]。在 $t_1=20\text{ ℃}$、15.55 ℃、215 ℃、0 ℃ 状态下的$[(H_c)_c]_j(t_1)$值由在 25 ℃ 时对应的值使用 ISO/TR 29922 中描述的公式计算得出。</p> <p>注 2: 甲烷的 $u(H_c)$值取自 ISO/TR 29922:2017 的 8.1.5。所有其他组分的 $u(H_c)$值根据 ISO/TR 29922(另外部分)中描述的方法进行估计。</p> <p>注 3: 水蒸气($j=42$)的发热量不为零是由高位发热量的定义得出的, 该定义要求燃烧产物中所有的水蒸气冷凝至液态。这样, 气体中存在的任何水蒸气的汽化潜热都与混合物的高位发热量有关。这些值在 A.4 中给出。可以从 ISO/TR 29922 中查到更完整的解释。</p>							

附录 A
(规范性附录)
辅助常数的值

A.1 气体常数

摩尔气体常数 R (包括标准不确定度) 取自 CODATA (国际科技数据委员会) 的推荐^[7], 见表 A.1。

表 A.1 摩尔气体常数

摩尔气体常数 R $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	标准不确定度 $u(R)$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
8.314 462 1	0.000 007 5

A.2 元素的原子质量

碳、氢、氮、氧、硫这些元素在公式(25)中, 需要使用到以 $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$ 为基准的原子质量, 取自 2007 IUPAC (国际纯化学与应用化学联合会) 的推荐^[8], 如表 A.2 所示。关于原子质量更多细节的讨论可以查阅 ISO/TR 29922。

表 A.2 元素的原子质量

元素	原子质量 A $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$	标准不确定度 $u(A)$ $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
碳(C)	12.010 7	0.000 4
氢(H)	1.007 94	0.000 035
氮(N)	14.006 7	0.000 1
氧(O)	15.999 4	0.000 15
硫(S)	32.065	0.002 5
氦(He)	4.002 602	0.000 001
氖(Ne)	20.179 7	0.000 3
氩(Ar)	39.948	0.000 5

A.3 干空气的属性

固定标准组分的干空气摩尔质量值可以保留到小数点后 5 位, 见表 A.3^{[3][9]}。

表 A.3 干空气的摩尔质量

摩尔质量 M_{air} $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$	标准不确定度 $u(M_{\text{air}})$ $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
28.965 46	0.000 17

列出的标准不确定度仅由摩尔质量构成部分已知的不确定度导出。对组成的不确定度不作任何补偿,即认为空气的组成是准确的。

在 4 个常用的计量参比条件下,标准组分的干空气的压缩因子值见表 A.4。

表 A.4 不同参比条件下的干空气压缩因子

参比条件	压缩因子(Z_{air})	标准不确定度 $u(Z_{\text{air}})$
0 °C, 101.325 kPa	0.999 419	0.000 015
15 °C, 101.325 kPa	0.999 595	0.000 015
15.55 °C, 101.325 kPa	0.999 601	0.000 015
20 °C, 101.325 kPa	0.999 645	0.000 015

这些值都是根据参考文献[1]和参考文献[10]中提到的 GERG-2004 方程计算而来。在 3 个较高温度下,这些值与最近以 CIPM-2007 公式^[9]给出的值的差值为 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6}$,但该公式在 0 °C 时不适用。这些值的不确定度直接从参考文献[9]中取得。

A.4 水的标准蒸发焓

在 5 个常用的燃烧参比条件下,水的标准摩尔蒸发焓用来计算每个组分的理想气体高位摩尔发热量与理想气体低位摩尔发热量之差。表 A.5 中给出了这些值,可以使用参考文献[11]、参考文献[12]中提到的 IAPWS-1995 方程计算。

表 A.5 水的标准蒸发焓

温度 °C	蒸发焓 L^* $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	标准不确定度 $u(L^*)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0	45.064	0.004
15	44.431	0.004
15.55(60 °F)	44.408	0.004
20	44.222	0.004
25	44.013	0.004

附 录 B
(规范性附录)
不确定度计算公式

B.1 总则

本附录给出的公式应用于以本标准计算出物性的不确定度估计。由于理想气体的性质不太可能作为附有不确定度的最终结果,故以下公式都专门应用于真实气体。

在某些公式中需要用到理想气体物性参数的不确定度时,可以将其设置为 $s=0$ 和 $u(s)=0$ 。

B.2 摩尔质量

$$u^2(M) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N M_i \cdot M_j \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \right) + \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot u(M_i) \cdot u(M_j) \cdot r(M_i, M_j) \right) \dots\dots\dots (B.1)$$

B.3 求和因子

$$u^2(s) = \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i) \dots\dots\dots (B.2)$$

B.4 压缩因子

$$u^2(Z) = 4 \cdot s^2 \times \left(\left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N s_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot s_j \cdot u(x_j) \right) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i) \right) \dots\dots\dots (B.3)$$

B.5 高位摩尔发热量

$$u^2((H_c)_G) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [(H_c)_G^0]_i \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot [(H_c)_G^0]_j \cdot u(x_j) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(H_c)_G^0]_i) \dots\dots\dots (B.4)$$

B.6 高位质量发热量

$$\begin{aligned} \left(\frac{u((H_m)_G)}{(H_m)_G} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G} - \frac{M_i}{M} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{[(H_c)_G]_j}{(H_c)_G} - \frac{M_j}{M} \right) \cdot \\ &u(x_j) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(H_c)_G]_i)}{(H_c)_G^2} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)}{M^2} \end{aligned}$$

.....(B.5)

B.7 高位体积发热量

$$\begin{aligned} \left(\frac{u((H_v)_G)}{(H_v)_G} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G} + \frac{2s_i \cdot s}{Z} \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{[(H_c)_G]_j}{(H_c)_G} + \frac{2s_j \cdot s}{Z} \right) \cdot \\ &u(x_j) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(H_c)_G]_i)}{(H_c)_G^2} + \frac{4s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R} \right)^2 \end{aligned}$$

.....(B.6)

式中：

$$s = \left((1 - Z) \times \frac{p_z}{p_0} \right)^{1/2}$$

.....(B.7)

B.8 低位摩尔发热量

$$\begin{aligned} u^2((H_c)_N) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G} - \frac{L^\circ}{2} \cdot b_i \right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{[(H_c)_G]_j}{(H_c)_G} - \frac{L^\circ}{2} \cdot b_j \right) \cdot \\ &u(x_j) + \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(H_c)_G]_i) + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2} \right)^2 \cdot u^2(L^\circ) \end{aligned}$$

.....(B.8)

B.9 低位质量发热量

$$\begin{aligned} \left(\frac{u((H_m)_N)}{(H_m)_N} \right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\frac{\left(\frac{[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G} - \frac{L^\circ}{2} \cdot b_i \right)}{(H_c)_N} - \frac{M_i}{M} \right] \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \\ &\left[\frac{\left(\frac{[(H_c)_G]_j}{(H_c)_G} - \frac{L^\circ}{2} \cdot b_j \right)}{(H_c)_N} - \frac{M_j}{M} \right] \cdot u(x_j) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2([(H_c)_G]_i)}{(H_c)_N^2} + \\ &\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)}{M^2} + \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2(H_c)_N} \right)^2 \cdot u^2(L^\circ) \end{aligned}$$

.....(B.9)

B.10 低位体积发热量

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u((H_v)_N)}{(H_v)_N}\right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\frac{[(H_c)_G]_i - \frac{L^0}{2} \cdot b_i}{(H_c)_N} + \frac{2s_i \cdot s}{Z} \right] \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \\
&\quad \left[\frac{[(H_c)_G]_j - \frac{L^0}{2} \cdot b_j}{(H_c)_N} + \frac{2s_j \cdot s}{Z} \right] \cdot u(x_j) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(H_c)_G]_i}{(H_c)_N^2} + \\
&\quad \frac{4s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left[\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2(H_c)_N}\right]^2 \cdot u^2(L^0) \\
&\quad \dots\dots\dots (B.10)
\end{aligned}$$

B.11 密度

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(D)}{D}\right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2s_i \cdot s}{Z}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2s_j \cdot s}{Z}\right) + \\
&\quad \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \frac{4s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 \\
&\quad \dots\dots\dots (B.11)
\end{aligned}$$

B.12 相对密度

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(G)}{G}\right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{M_i}{M} + \frac{2s_i \cdot s}{Z}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot \left(\frac{M_j}{M} + \frac{2s_j \cdot s}{Z}\right) \cdot u(x_j) + \\
&\quad \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{M^2} + \frac{4s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} \\
&\quad + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{M_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{Z_{\text{air}}}\right)^2 \dots\dots\dots (B.12)
\end{aligned}$$

B.13 高位沃泊指数

$$\begin{aligned}
\left(\frac{u(W_G)}{W_G}\right)^2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\frac{[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2 \cdot M}\right) \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \\
&\quad \left(\frac{[(H_c)_G]_j}{(H_c)_G} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2M}\right) + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(H_c)_G]_i}{(H_c)_G^2} + \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \\
&\quad \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4M^2} +
\end{aligned}$$

$$\left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2M_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2Z_{\text{air}}}\right)^2 \dots\dots\dots(\text{B.13})$$

B.14 低位沃泊指数

$$\begin{aligned} \left(\frac{u(W_N)}{W_N}\right)^2 = & \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[\frac{\left([(H_c)_G^\circ]_i - \frac{L^\circ}{2} \cdot b_i \right)}{(H_c)_N} + \frac{s_i \cdot s}{Z} - \frac{M_i}{2M} \right] \cdot u(x_i) \cdot r(x_i, x_j) \cdot u(x_j) \cdot \\ & \left[\frac{\left([(H_c)_G^\circ]_j - \frac{L^\circ}{2} \cdot b_j \right)}{(H_c)_N} + \frac{s_j \cdot s}{Z} - \frac{M_j}{2M} \right] + \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2[(H_c)_G^\circ]_i}{(H_c)_N^2} + \\ & \frac{s^2 \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot u^2(s_i)}{Z^2} + \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot u(M_j) \cdot x_j}{4M^2} + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \\ & \left(\frac{u(M_{\text{air}})}{2M_{\text{air}}}\right)^2 + \left(\frac{u(Z_{\text{air}})}{2Z_{\text{air}}}\right)^2 + \left[\frac{\sum_{i=1}^N x_i \cdot b_i}{2(H_c)_N} \right]^2 \cdot u^2(L^\circ) \\ & \dots\dots\dots(\text{B.14}) \end{aligned}$$

附录 C
(资料性附录)
换算因子

C.1 总则

在若干已知应用中,本标准涵盖的量值要求使用非 SI 单位。此时,下列换算因子可应用于将给出的 SI 制单位换算为同样量值的非 SI 制单位。

如下列表格所示,SI 制单位量值除以换算因子而得到非 SI 制单位量值,再用标准的圆整规则圆整,并将圆整结果按所示的圆整精度表示。

下列表中,正常字体标示的换算因子是按权宜法(见 11.5.4)将 SI 制单位值换算为非 SI 制单位时的近似值(给出圆整精度),但它们对本标准的应用目的而言,已具有足够的准确度。

以体积为基准的物性的换算因子仅应用于以 SI 制单位和非 SI 制单位表示的物性处于相同的温度和压力。

C.2 摩尔发热量

表 C.1

SI 单位	非 SI 单位	换算因子	取舍精度
$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{lb} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.002 326	1

C.3 质量发热量

表 C.2

SI 单位	非 SI 单位	换算因子	圆整精度
$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{lb}^{-1}$	0.002 326	1

C.4 体积发热量和沃泊指数

表 C.3

SI 单位	非 SI 单位	换算因子	取舍精度
$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$	3.6	0.001
	$\text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{ft}^{-3}$	0.037 258 9	0.1

C.5 密度

表 C.4

SI 单位	非 SI 单位	换算因子	取舍精度
kg · m ⁻³	lb · ft ⁻³	16.018 46	0.000 01

附录 D
(资料性附录)
计算示例

D.1 总则

本附录给出包括在本标准中的物性的计算示例。这些示例提供的验证结果，确认了应用这些计算方法的有效性。为有助于验证，且保证不在最终结果中包含圆整误差，每个步骤都保留了比必要小数点位数更多的位数。

此外，可以使用 Excel 电子表格 ISO 6976examples.xlsx 来检查更精确的细节，作为本文档的可选附录从 <http://standards.iso.org/iso/> 下载。

D.2 计算示例 1：一个由 5 种组分组成的简单混合物

D.2.1 概述

本计算示例提供了一个简单的 5 组分混合物的若干物性(包括中间步骤)的计算结果。混合物组分必要的简化是为了控制包含 $r(x_i, x_j)$ 值和 $r(M_i, M_j)$ 值矩阵的规模。物性计算时采用的燃烧参比条件为 15 ℃、101.325 kPa；计量参比条件为 15 ℃、101.325 kPa(ISO 标准参比条件)。

D.2.2 组分分析

天然气样品的摩尔组成分析报告提供了下列有关经归一化处理的组成部分(保留六位小数)及其不确定度的信息：

组分	x_i	$u(x_i)$
甲烷	0.933 212	0.000 346
乙烷	0.025 656	0.000 243
丙烷	0.015 368	0.000 148
氮气	0.010 350	0.000 195
二氧化碳	0.015 414	0.000 111
总计	1.000 000	—

D.2.3 摩尔质量的计算

组分	x_i	M_i	$x_i \cdot M_i$
甲烷	0.933 212	16.042 46	14.971 016 2
乙烷	0.025 656	30.069 04	0.771 451 3
丙烷	0.015 368	44.095 62	0.677 661 5
氮气	0.010 350	28.013 40	0.289 938 7
二氧化碳	0.015 414	44.009 50	0.678 362 4
总计	1.000 000	—	17.388 430 1

由公式(5)求得的摩尔质量为 $M=17.388\ 430\ \text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$ 。

D.2.4 实际气体摩尔体积的计算

组分	x_i	s_i	$x_i \cdot s_i$
甲烷	0.933 212	0.044 52	0.041 546 6
乙烷	0.025 656	0.091 90	0.002 357 8
丙烷	0.015 368	0.134 40	0.002 065 5
氮气	0.010 350	0.017 00	0.000 176 0
二氧化碳	0.015 414	0.075 20	0.001 159 1
总计	1.000 000	—	0.047 305 0

$p_2=101.325\ \text{kPa}$

$p_0=101.325\ \text{kPa}$

由公式(1)求得压缩因子为 $Z=0.997\ 762\ 24$

由公式(B.7)求得求和因子为 $s=0.047\ 305$

$T_2=288.15\ \text{K}$

由 A.1 得到气体常数 $R=8.314\ 462\ 1\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

由公式(11)求得摩尔体积 $V=0.023\ 591\ 917\ \text{m}^3\text{mol}^{-1}$

D.2.5 高位摩尔发热量的计算

组分	x_i	$((H_c)_0)_i$	$x_i \cdot ((H_c)_0)_i$
甲烷	0.933 212	891.51	831.967 830 1
乙烷	0.025 656	1 562.14	40.078 263 8
丙烷	0.015 368	2 221.10	34.133 864 8
氮气	0.010 350	0	0
二氧化碳	0.015 414	0	0
总计	1.000 000	—	906.179 958 8

由公式(2)求得的高位摩尔发热量 $(H_c)_G=906.179\ 959\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D.2.6 高位摩尔发热量不确定度的计算

组分	$((H_c)_0)_i$	$u(x_i)$	$((H_c)_0)_i \cdot u(x_i)$	$[((H_c)_0)_i \cdot u(x_i)]^2$
甲烷	891.51	0.000 346	0.308 462 46	0.095 149 089
乙烷	1 562.14	0.000 243	0.379 600 02	0.144 096 175
丙烷	2 221.10	0.000 148	0.328 722 80	0.108 058 679
氮气	0.00	0.000 195	0.000 000 0	0.000 000 000
二氧化碳	0.00	0.000 111	0.000 000 0	0.000 000 000
总计	—	—	—	0.347 303 943

组分	$r(x_i, x_j)$				
	甲烷	乙烷	丙烷	氮气	二氧化碳
甲烷	1	0	0	0	0
乙烷	0	1	0	0	0
丙烷	0	0	1	0	0
氮气	0	0	0	1	0
二氧化碳	0	0	0	0	1

组分	x_i	x_i^2	$u((H_c)_c)_i$	$u^2((H_c)_c)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_c)_c)_i$
甲烷	0.933 212	0.870 884 637	0.19	0.036 1	0.031 438 935
乙烷	0.025 656	0.000 658 230	0.51	0.260 1	0.000 171 206
丙烷	0.015 368	0.000 236 175	0.51	0.260 1	0.000 061 429
氮气	0.010 350	0.000 107 123	0.00	0.000 0	0.000 000 000
二氧化碳	0.015 414	0.000 237 591	0.00	0.000 0	0.000 000 000
总计	1.000 000	—	—	—	0.031 671 570

由公式(B.4)求得 $u^2((H_c)_c)=0.347\ 303\ 943+0.031\ 671\ 570$
 $=0.378\ 975\ 513$
 $u((H_c)_c)=0.615\ 609\ 872\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $U((H_c)_c)=1.2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (使用包含因子 $k=2$, 并将结果表示为两位有效数字)

D.2.7 高位质量发热量的计算

由 D.2.5求得高位摩尔发热量 $(H_c)_c=906.179\ 959\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
由 D.2.3求得摩尔质量 $M=17.388\ 430\ \text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$
由公式(4)求得高位质量发热量 $(H_m)_c=52.113\ 961\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

D.2.8 高位质量发热量不确定度的计算

组分	$\frac{((H_c)_c)_i}{(H_c)_c}$	$\frac{M_i}{M}$	$\left[\frac{((H_c)_c)_i}{(H_c)_c}\right] - \left[\frac{M_i}{M}\right]$	$u(x_i)$	{第四列的值} $\cdot u(x_i)$	{第六列的值} ² $\times 10^8$
甲烷	0.983 811 2	0.922 593 9	0.061 217 3	0.000 346	0.000 021 2	0.044 864
乙烷	1.723 873 9	1.729 255 6	-0.005 381 7	0.000 243	-0.000 001 3	0.000 171
丙烷	2.451 058 4	2.535 917 3	-0.084 858 9	0.000 148	-0.000 012 3	0.015 773
氮气	0.000 000 0	1.611 036 8	-1.611 036 8	0.000 195	-0.000 314 2	9.869 159
二氧化碳	0.000 000 0	2.530 964 6	-2.530 964 6	0.000 111	-0.000 280 9	7.822 531
总计	—	—	—	—	—	17.822 531

注：假设的相关矩阵 $r(x_i, x_j)$ 与 D.2.6中一致。

组分	x_i	x_i^2	$u((H_c)_G)_i$	$u_2((H_c)_G)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_c)_G)_i$	$x_i^2 \cdot \frac{u_2((H_c)_G)_i}{((H_c)_G)^2} \times 10^8$
甲烷	0.933 212	0.870 884 637	0.19	0.036 1	0.031 438 935	3.828 591
乙烷	0.025 656	0.000 658 23	0.51	0.260 1	0.000 171 206	0.020 849
丙烷	0.015 368	0.000 236 175	0.51	0.260 1	0.000 061 429	0.007 481
氮气	0.010 350	0.000 107 123	0	0	0.000 000 000	0.000 000
二氧化碳	0.015 414	0.000 237 591	0	0	0.000 000 000	0.000 000
总计	1.000 000	—	—	—	0.031 671 570	3.856 921

组分	$r(M_i, M_j)$				
	甲烷	乙烷	丙烷	氮气	二氧化碳
甲烷	1.000 000 000 000 0	0.996 804 383 768 0	0.994 233 563 614 8	0.000 000 000 000 0	0.755 086 685 092 8
乙烷	0.996 804 383 768 0	1.000 000 000 000 0	0.999 622 547 547 1	0.000 000 000 000 0	0.773 784 772 303 5
丙烷	0.994 233 563 614 8	0.999 622 547 547 1	1.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0	0.779 072 967 793 4
氮气	0.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0	1.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0
二氧化碳	0.755 086 685 092 8	0.773 784 772 303 5	0.779 072 967 793 4	0.000 000 000 000 0	1.000 000 000 000 0

组分	x_i	$u(M_i)$	$x_i \cdot u(M_i)$	$\frac{[x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)]}{M^2}$
甲烷	0.933 212	0.000 423 79	0.000 395 5	—
乙烷	0.025 656	0.000 827 10	0.000 021 2	—
丙烷	0.015 368	0.001 232 30	0.000 018 9	—
氮气	0.010 350	0.000 200 00	0.000 002 1	—
二氧化碳	0.015 414	0.000 500 00	0.000 007 7	—
总计	1.000 000	—	—	$0.064\ 425 \times 10^{-8}$

由公式(B.5)求得 $\left[\frac{u((H_m)_G)}{(H_m)_G}\right]^2 = [17.822\ 531 + 3.856\ 921 + 0.064\ 425] \times 10^{-8}$

$\hspace{10em} = 21.743\ 877 \times 10^{-8}$

$u((H_m)_G) = [21.743\ 877 \times 10^{-8} \times (52.113\ 961)^2]^{1/2}$

$\hspace{10em} = 0.024\ 301\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$U((H_m)_G) = 0.049\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (使用包含因子 $k=2$, 并将结果表示为两位有效数字)

D.2.9 真实气体高位体积发热量的计算

由 D.2.5求得 $(H_c)_G = 906.179\ 959\ \text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}$

由 D.2.4求得 $V = 0.023\ 591\ 917\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

由公式(10)求得 $(H_v)_G = 38.410\ 611\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$

D.2.10 高位体积发热量不确定度的计算

组分	$\frac{((H_v)_c)_i}{(H_v)_c}$	$2s_i \cdot \frac{s}{Z}$	$\left[\frac{((H_v)_c)_i}{(H_v)_c}\right] + \left[2s_i \cdot \frac{s}{Z}\right]$	$u(x_i)$	$\left\{\left[\frac{((H_v)_c)_i}{(H_v)_c}\right] + \left[2s_i \cdot \frac{s}{Z}\right]\right\} \cdot u(x_i)$	{第六列的值} ² ×10 ⁸
甲烷	0.983 811 2	0.004 221 5	0.988 032 7	0.000 346	0.000 341 859	11.686 779
乙烷	1.723 873 9	0.008 714 2	1.732 588 1	0.000 243	0.000 421 019	17.725 692
丙烷	2.451 058 4	0.012 744 1	2.463 802 5	0.000 148	0.000 364 643	13.296 435
氮气	0.000 000 0	0.001 612 0	0.001 612 0	0.000 195	0.000 000 314	0.000 010
二氧化碳	0.000 000 0	0.007 130 6	0.007 130 6	0.000 111	0.000 000 791	0.000 063
总计	—	—	—	—	—	42.708 979

注：假设的相关矩阵 $r(x_i, x_j)$ 与 D.2.6 中一致。

组分	x_i	x_i^2	$u((H_v)_c)_i$	$u^2((H_v)_c)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_v)_c)_i$	$x_i^2 \cdot \frac{u^2((H_v)_c)_i}{((H_v)_c)^2} \times 10^8$
甲烷	0.933 212	0.870 884 637	0.19	0.036 1	0.031 438 935	3.828 591
乙烷	0.025 656	0.000 658 23	0.51	0.260 1	0.000 171 206	0.020 849
丙烷	0.015 368	0.000 236 175	0.51	0.260 1	0.000 061 429	0.007 481
氮气	0.010 350	0.000 107 123	0.00	0.000 0	0.000 000 000	0.000 000
二氧化碳	0.015 414	0.000 237 591	0.00	0.000 0	0.000 000 000	0.000 000
总计	1.000 000	—	—	—	0.031 671 570	3.856 921

组分	x_i	$u(s_i)$	$x_i^2 \cdot u^2(s_i) \times 10^8$	$4s_i^2 \cdot x_i^2 \cdot \frac{u^2(s_i)}{Z^2} \times 10^8$
甲烷	0.933 212	0.000 5	21.772 212	0.195 758
乙烷	0.025 656	0.001 1	0.079 646	0.000 716
丙烷	0.015 368	0.001 6	0.060 461	0.000 544
氮气	0.010 350	0.001 0	0.010 712	0.000 096
二氧化碳	0.015 414	0.002 0	0.095 037	0.000 854
总计	1.000 000	—	—	0.197 968

由 A.1 求得 $\left[\frac{u(R)}{R}\right]^2 = 0.000\ 081\ 4 \times 10^{-8}$

由公式(B.6)求得 $\left[\frac{u((H_v)_c)}{(H_v)_c}\right]^2 = [42.708\ 979 + 3.856\ 921 + 0.197\ 968 + 0.000\ 081] \times 10^{-8}$
 $= 46.763\ 949 \times 10^{-8}$

$u((H_v)_c) = [46.763\ 949 \times 10^{-8} \times (38.410\ 611)^2]^{1/2}$
 $= 0.026\ 267\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$

$U((H_v)_c) = 0.053\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (使用包含因子 $k=2$, 并将结果表示为两位有效数字)

D.3 计算示例 2：一个含有水蒸气的简单混合物

D.3.1 概述

本示例与示例 1 采用相同的计算程序与表达方式，不同之处在于简单 5 组分混合物中不包括丙烷而代之以已知摩尔分数的水蒸气。此外，燃烧参比条件和计量参比条件均改为 15.55 °C (60 °F) 和 101.325 kPa (14.696 psi)。

D.3.2 组成分析

天然气样品的摩尔组成分析报告提供了下列有关经归一化处理的组成(保留六位小数)及其不确定度的信息：

组分	x_i	$u(x_i)$
甲烷	0.931 819	0.000 35
乙烷	0.025 618	0.000 243
氮气	0.010 335	0.000 195
二氧化碳	0.015 391	0.000 111
水	0.016 837	0.000 162
总计	1.000 000	—

D.3.3 摩尔质量的计算

组分	x_i	M_i	$x_i \cdot M_i$
甲烷	0.931 819	16.042 46	14.948 669
乙烷	0.025 618	30.069 04	0.770 308 7
氮气	0.010 335	44.095 62	0.289 518 5
二氧化碳	0.015 391	28.013 40	0.677 350 2
水	0.016 837	44.009 50	0.303 323 3
总计	1.000 000	—	16.989 169 7

由公式(7)求得摩尔质量 $M=16.989\ 169\ 70\ \text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

D.3.4 实际气体摩尔体积的计算

组分	x_i	s_i	$x_i \cdot s_i$
甲烷	0.931 819	0.044 37	0.041 344 8
乙烷	0.025 618	0.091 60	0.002 346 6
氮气	0.010 335	0.016 90	0.000 174 7
二氧化碳	0.015 391	0.074 90	0.001 152 8
水	0.016 837	0.254 60	0.004 286 7
总计	1.000 000	—	0.049 305 6

$p_i=101.325\text{ kPa}$
 $p_o=101.325\text{ kPa}$
由公式(1) 求得压缩因子 $Z=0.997\ 569\ 0$
由公式(B.7) 求得求和因子 $s=0.049\ 306$
 $T_2=288.706\text{ K}$
由 A.1 得到气体常数 $R=8.314\ 462\ 1\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
由公式(11)求得摩尔体积 $V=0.023\ 632\ 824\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

D.3.5 高位摩尔发热量的计算

组分	x_i	$((H_c)_c)_i$	$x_i\cdot((H_c)_c)_i$
甲烷	0.931 819	891.46	830.679 365 7
乙烷	0.025 618	1 562.06	40.016 853 1
氮气	0.010 335	0.00	0.000 000 0
二氧化碳	0.015 391	0.00	0.000 000 0
水	0.016 837	44.408	0.747 697 5
总计	1.000 000	—	871.443 916 3

由公式(2)求得高位摩尔发热量 $(H_c)_c=871.443\ 916\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

D.3.6 高位摩尔发热量不确定度的计算

组分	$((H_c)_c)_i$	$u(x_i)$	$((H_c)_c)_i\cdot u(x_i)$	$[((H_c)_c)_i\cdot u(x_i)]^2$
甲烷	891.460	0.000 350	0.312 011 00	0.097 350 864
乙烷	1 562.060	0.000 243	0.379 580 58	0.144 081 417
氮气	0.000	0.000 195	0.000 000 00	0.000 000 000
二氧化碳	0.000	0.000 111	0.000 000 00	0.000 000 000
水	44.408	0.000 162	0.007 194 10	0.000 051 755
总计	—	—	—	0.241 484 036

组分	$r(x_i,x_j)$				
	甲烷	乙烷	氮气	二氧化碳	水
甲烷	1	0	0	0	0
乙烷	0	1	0	0	0
氮气	0	0	1	0	0
二氧化碳	0	0	0	1	0
水	0	0	0	0	1

组分	x_i	x_i^2	$u((H_c)_c)_i$	$u^2((H_c)_c)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_c)_c)_i$
甲烷	0.931 819	0.868 286 649	0.190	0.036 10	0.031 345 148
乙烷	0.025 618	0.000 656 282	0.510	0.260 10	0.000 170 699
氮气	0.010 335	0.000 106 812	0.000	0.000 00	0.000 000 000
二氧化碳	0.015 391	0.000 236 883	0.000	0.000 00	0.000 000 000
水	0.016 837	0.000 283 485	0.004	0.000 02	0.000 000 005
总计	1.000 000	—	—	—	0.031 515 852

由公式(B.4)求得 $u^2((H_c)_c) = 0.241\,484\,036 + 0.031\,515\,852$
 $= 0.272\,999\,888$

$u((H_c)_c) = 0.522\,493\,911\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$U((H_c)_c) = 1.0\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (使用包含因子 $k=2$, 并将结果表示为两位有效数字)

D.3.7 高位质量发热量的计算

由 D.3.5 得到 $(H_c)_c = 871.443\,916\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

由 D.3.3 得到 $M = 16.989\,170\text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$

由公式(4)求得高位质量发热量 $(H_m)_c = 51.294\,085\text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

D.3.8 高位质量发热量不确定度的计算

组分	$\frac{((H_c)_c)_i}{(H_c)_c}$	$\frac{M_i}{M}$	$\left[\frac{((H_c)_c)_i}{(H_c)_c}\right] - \left[\frac{M_i}{M}\right]$	$u(x_i)$	{第四列的值} $\cdot u(x_i)$	{第六列的值} ² $\times 10^8$
甲烷	1.022 968 9	0.944 275 7	0.078 693 2	0.000 35	0.000 027 5	0.075 860
乙烷	1.792 496 3	1.769 894 6	0.022 601 7	0.000 243	0.000 005 5	0.003 016
氮气	0.000 000 0	1.648 897 5	-1.648 897 5	0.000 195	-0.000 321 5	10.338 476
二氧化碳	0.000 000 0	2.590 444 4	-2.590 444 4	0.000 111	-0.000 287 5	8.267 887
水	0.050 959 1	1.060 397 9	-1.009 438 8	0.000 162	-0.000 163 5	2.674 176
总计	—	—	—	—	—	21.359 415

注：假设相关矩阵 $r(x_i, x_j)$ 与 D.3.6 中一致。

组分	x_i	x_i^2	$u((H_c)_c)_i$	$u^2((H_c)_c)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_c)_c)_i$	$x_i^2 \cdot \frac{u^2((H_c)_c)_i}{((H_c)_c)^2} \times 10^8$
甲烷	0.931 819	0.868 286 649	0.190	0.036 10	0.031 345 148	4.127 541
乙烷	0.025 618	0.000 656 282	0.510	0.260 10	0.000 170 699	0.022 478
氮气	0.010 335	0.000 106 812	0.000	0.000 00	0.000 000 000	0.000 000
二氧化碳	0.015 391	0.000 236 883	0.000	0.000 00	0.000 000 000	0.000 000
水	0.016 837	0.000 283 485	0.004	0.000 02	0.000 000 005	0.000 001
总计	1.000 000	—	—	—	0.031 515 852	4.150 020

组分	$r(M_i, M_j)$				
	甲烷	乙烷	氮气	二氧化碳	水
甲烷	1.000 000 000 000 0	0.996 804 383 768 0	0.000 000 000 000 0	0.755 086 685 092 8	0.139 700 393 083 5
乙烷	0.996 804 383 768 0	1.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0	0.773 784 772 303 5	0.107 369 828 180 3
氮气	0.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0	1.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0	0.000 000 000 000 0
二氧化碳	0.755 086 685 092 8	0.773 784 772 303 5	0.000 000 000 000 0	1.000 000 000 000 0	0.543 709 883 997 2
水	0.139 700 393 083 5	0.107 369 828 180 3	0.000 000 000 000 0	0.543 709 883 997 2	1.000 000 000 000 0

组分	x_i	$u(M_i)$	$x_i \cdot u(M_i)$	$\frac{[x_i \cdot u(M_i) \cdot r(M_i, M_j) \cdot x_j \cdot u(M_j)]}{M^2}$
甲烷	0.931 819	0.000 423 79	0.000 394 9	—
乙烷	0.025 618	0.000 827 10	0.000 021 2	—
氮气	0.010 335	0.000 200 00	0.000 002 1	—
二氧化碳	0.015 391	0.000 500 00	0.000 007 7	—
水	0.016 837	0.000 166 00	0.000 002 8	—
总计	1.000 000	—	—	$0.061\ 785 \times 10^{-8}$

由公式(B.5)求得 $\left[\frac{u((H_m)_G)}{(H_m)_G}\right]^2 = [21.359\ 415 + 4.150\ 020 + 0.061\ 785] \times 10^{-8}$
 $= 25.571\ 220 \times 10^{-8}$
 $u((H_m)_G) = [25.571\ 220 \times 10^{-8} \times (51.294\ 085)^2]^{1/2}$
 $= 0.025\ 938\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
 $U((H_m)_G) = 0.052\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (使用包含因子 $k=2$, 并将结果表示为两位有效数字)

D.3.9 真实气体高位体积发热量的计算

由 D.3.5 得到 $(H_v)_G = 871.443\ 916\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
由 D.3.4 得到 $V = 0.023\ 632\ 824\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
来自于由公式(10)求得 $(H_v)_G = 36.874\ 304\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$

D.3.10 高位体积发热量不确定度的计算

组分	$\frac{((H_v)_G)_i}{(H_v)_G}$	$2s_i \cdot \frac{s}{Z}$	$\left[\frac{((H_v)_G)_i}{(H_v)_G}\right] + [2s_i \cdot \frac{s}{Z}]$	$u(x_i)$	$\left\{\left[\frac{((H_v)_G)_i}{(H_v)_G}\right] + [2s_i \cdot \frac{s}{Z}]\right\} \cdot u(x_i)$	(第六列的值) ² × 10 ⁸
甲烷	1.022 968 9	0.004 386 0	1.027 354 9	0.000 350	0.000 359 574	12.929 362
乙烷	1.792 496 3	0.009 054 8	1.801 551 1	0.000 243	0.000 437 777	19.164 863
氮气	0.000 000 0	0.001 670 6	0.001 670 6	0.000 195	0.000 000 326	0.000 011
二氧化碳	0.000 000 0	0.007 404 0	0.007 404 0	0.000 111	0.000 000 822	0.000 068
水	0.050 959 1	0.025 167 6	0.076 126 7	0.000 162	0.000 012 330	0.015 209
总计						32.109 513

注：假设相关矩阵 $r(x_i, x_j)$ 与 D.3.6 中一致。

组分	x_i	x_i^2	$u((H_c)_G)_i$	$u^2((H_c)_G)_i$	$x_i^2 \cdot u^2((H_c)_G)_i$	$x_i^2 \cdot \frac{u^2((H_c)_G)_i}{((H_c)_G)^2} \times 10^8$
甲烷	0.931 819	0.868 286 649	0.19	0.036 10	0.031 345 148	4.127 541
乙烷	0.025 618	0.000 656 282	0.51	0.260 10	0.000 170 699	0.022 478
氮气	0.010 335	0.000 106 812	0.00	0.000 00	0.000 000 000	0.000 000
二氧化碳	0.015 391	0.000 236 883	0.00	0.000 00	0.000 000 000	0.000 000
水	0.016 837	0.000 283 485	0.004	0.000 02	0.000 000 005	0.000 001
总计	1.000 000	—	—	—	0.031 515 852	4.150 020

组分	x_i	$u(s_i)$	$x_i^2 \cdot u^2(s_i) \times 10^8$	$4 \cdot s^2 \cdot x_i^2 \cdot \frac{u^2(s_i)}{Z^2} \times 10^8$
甲烷	0.931 819	0.000 5	21.707 166	0.212 114
乙烷	0.025 618	0.001 1	0.079 41	0.000 776
氮气	0.010 335	0.001 0	0.010 681	0.000 104
二氧化碳	0.015 391	0.002 0	0.094 753	0.000 926
水	0.016 837	0.015 0	6.378 403	0.062 327
总计	1.000 000	—	—	0.276 247

由 A.1 得到 $\left[\frac{u(R)}{R}\right]^2 = 0.000\ 081\ 4 \times 10^{-8}$

由公式(B.6)求得 $\left[\frac{u((H_v)_G)}{(H_v)_G}\right]^2 = [32.109\ 513 + 4.150\ 020 + 0.276\ 247 + 0.000\ 081] \times 10^{-8}$
 $= 36.535\ 861 \times 10^{-8}$

$u((H_v)_G) = [36.535\ 861 \times 10^{-8} \times (36.874\ 304)^2]^{1/2}$
 $= 0.022\ 289\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$

$U((H_v)_G) = 0.045\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (使用包含因子 $k=2$, 并将结果表示为两位有效数字)

D.3.11 转化为非 SI 单位

由 D.3.5~D.3.10 得到的以摩尔为基准的 $(H_c)_G$ 、以质量为基准的 $(H_m)_G$ 和以体积为基准的 $(H_v)_G$ 高位发热量计算结果,可表示如下:

$$\begin{aligned}(H_c)_G &= (871.4 \pm 1.0)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (H_m)_G &= (51.294 \pm 0.052)\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} \\ (H_v)_G &= (36.874 \pm 0.045)\ \text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}\end{aligned}$$

使用附录 C 可将其换算为非 SI 制单位:

——使用表 C.1

$$\begin{aligned}(H_c)_G &= (871.4 \pm 10)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = [(871.4 \pm 1.0)/0.002\ 326]\ \text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{lb} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (374\ 635 \pm 430)\ \text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{lb} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

——使用表 C.2

$$\begin{aligned}(H_m)_G &= (51.294 \pm 0.052)\ \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1} = [(51.294 \pm 0.052)/0.002\ 326]\ \text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{lb}^{-1} \\ &= (22\ 052 \pm 22)\ \text{Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{lb}^{-1}\end{aligned}$$

——使用表 C.3

$$(H_u)_G = (36.874 \pm 0.045) \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} = [(36.874 \pm 0.045) / 0.037\,258\,9] \text{ Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{tf}^{-3}$$
$$= (9\,897 \pm 1.2) \text{ Btu}_{\text{IT}} \cdot \text{tf}^{-3}$$

D.4 计算示例 3：一个由 11 种组分组成的更复杂混合物

D.4.1 概述

本示例不报告中间步骤的计算结果，但针对一个较完整的 11 种组分混合物在更宽范围内给出了物性的最终计算结果。D.4.3 中计算的物性，其燃烧参比条件为 15 ℃、101.325 kPa，计量参比条件也为 15 ℃、101.325 kPa(ISO 标准参比条件)；D.4.4 中计算的物性，其燃烧参比条件为 25 ℃、101.325 kPa，计量参比条件为 0 ℃、101.325 kPa。在这两组不同的参比条件下，首先假定摩尔分数的相关系数取自单位矩阵，然后用更严密的归一化矩阵进行计算。

D.4.2 组分分析

天然气样品的摩尔组成分析报告提供了下列有关经归一化处理的组成(保留六位小数)及其不确定度的信息：

组分	x_i	$u(x_i)$
甲烷	0.922 393	0.000 348
乙烷	0.025 358	0.000 247
丙烷	0.015 190	0.000 149
丁烷	0.000 523	0.000 018
2-甲基丙烷	0.001 512	0.000 027
戊烷	0.002 846	0.000 007
2-甲基丁烷	0.002 832	0.000 009
2,2-二甲基丙烷	0.001 015	0.000 004
己烷	0.002 865	0.000 008
氮气	0.010 230	0.000 195
二氧化碳	0.015 236	0.000 112
合计	1.000 000	—

D.4.3 在 ISO 标准参比条件下的参数及其不确定度

D.4.3.1 使用摩尔分数相关系数单位矩阵得出的结果

参数	单位	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
高位体积发热量 (根据11.5.2进行圆整后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	39.733 51	0.026 917	0.053 833
		39.734	—	0.054
低位体积发热量 (根据11.5.2进行圆整后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	35.868 11	0.024 757	0.049 515
		35.868	—	0.050
密度 (根据11.5.2进行圆整后)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.764 62	0.000 586	0.001 172
		0.764 6	—	0.001 2

(续)

参数	单位	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
相对密度 (根据11.5.2进行圆整后)	—	0.623 91	0.000 478	0.000 095 6
		0.623 91	—	0.000 96
高位沃泊指数 (根据11.5.2进行圆整后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	50.303 18	0.021 588	0.043 177
		50.303	—	0.043
低位沃泊指数 (根据11.5.2进行圆整后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	45.409 54	0.020 151	0.040 302
		45.410	—	0.040

D.4.3.2 使用摩尔分数相关系数归一化矩阵得出的结果

根据 ISO 14912:2003的 8.5.2.3 中公式(69)计算出的元素 $r(x_i, x_j)$ 值(圆整至小数点后 6 位)列于下表。使用这个完整的相关系数矩阵取代单位矩阵后,各种物性值修改后的不确定度估计列于第二个表。从这个典型示例可以清晰看出,第二个表中给出的 $U(Y)$ 值基本上都小于 D.4.3.1 中给出的值。

$r(x_i, x_j)$	甲烷	乙烷	丙烷	正丁烷	异丁烷	正戊烷	异戊烷	新戊烷	己烷	氮气	二氧化碳
甲烷	1.000 000	-0.657 246	-0.377 458	-0.041 205	-0.056 924	0.099 228	0.061 961	0.064 295	0.080 202	-0.512 347	-0.265 664
乙烷	-0.657 246	1.000 000	-0.035 617	-0.007 450	-0.013 720	-0.085 690	-0.063 295	-0.054 908	-0.074 061	-0.030 668	-0.038 371
丙烷	-0.377 458	-0.035 617	1.000 000	-0.004 442	-0.007 810	-0.039 877	-0.029 677	-0.025 538	-0.034 574	-0.024 994	-0.023 925
正丁烷	-0.041 205	-0.007 450	-0.004 442	1.000 000	-0.000 824	-0.000 592	-0.000 551	-0.000 372	-0.000 567	-0.005 703	-0.003 373
异丁烷	-0.056 924	-0.013 720	-0.007 810	-0.000 824	1.000 000	0.002 809	0.001 827	0.001 811	0.002 303	-0.010 740	-0.005 392
正戊烷	0.099 228	-0.085 690	-0.039 877	-0.000 592	0.002 809	1.000 000	0.079 557	0.071 180	0.094 670	-0.072 794	-0.014 019
异戊烷	0.061 961	-0.063 295	-0.029 677	-0.000 551	0.001 827	0.079 557	1.000 000	0.051 085	0.067 927	-0.053 627	-0.010 845
新戊烷	0.064 295	-0.054 908	-0.025 538	-0.000 372	0.001 811	0.071 180	0.051 085	1.000 000	0.060 788	-0.046 653	-0.008 952
己烷	0.080 202	-0.074 061	-0.034 574	-0.000 567	0.002 303	0.094 670	0.067 927	0.060 788	1.000 000	-0.062 845	-0.012 357
氮气	-0.512 347	-0.030 668	-0.024 994	-0.005 703	-0.010 740	-0.072 794	-0.053 627	-0.046 653	-0.062 845	1.000 000	-0.028 699
二氧化碳	-0.265 664	-0.038 371	-0.023 925	-0.003 373	-0.005 392	-0.014 019	-0.010 845	-0.008 952	-0.012 357	-0.028 699	1.000 000

物性	单位	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
高位体积发热量 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	39.733 51	0.016 316	0.032 631
		39.734	—	0.033
低位体积发热量 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	35.868 11	0.015 305	0.030 609
		35.868	—	0.031
密度 (根据11.5.2进行圆整后)	kg · m ⁻³	0.764 62	0.000 277	0.000 554
		0.764 62	—	0.000 55
相对密度 (根据11.5.2进行圆整后)	—	0.623 91	0.000 226	0.000 453
		0.623 91	—	0.000 45
高位沃泊指数 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	50.303 18	0.019 823	0.039 646
		50.303	—	0.040
低位沃泊指数 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	45.409 54	0.018 498	0.036 996
		45.410	—	0.037

D.4.4 在 25 ℃ /0 ℃ 参比条件下的物性及其不确定度

D.4.4.1 使用摩尔分数相关系数单位矩阵得出的结果

物性	单位	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
高位体积发热量 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	41.893 60	0.028 425	0.056 850
		41.894	—	0.057
低位体积发热量 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	37.852 28	0.026 164	0.052 327
		37.852	—	0.052
密度 (根据11.5.2进行圆整后)	kg · m ⁻³	0.807 01	0.000 619	0.001 238
		0.807 0	—	0.001 2
相对密度 (根据11.5.2进行圆整后)	—	0.624 11	0.000 479	0.000 958
		0.624 11	—	0.000 96
高位沃泊指数 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	53.029 30	0.022 783	0.045 566
		53.029	—	0.046
低位沃泊指数 (根据11.5.2进行圆整后)	MJ · m ⁻³	47.913 76	0.021 278	0.042 557
		47.917	—	0.043

D.4.4.2 使用摩尔分数相关系数归一化矩阵得出的结果

当然,参比条件改变不影响摩尔分数相关系数归一化矩阵,故下表所示的物性值 Y 仍与 D.4.3.2中所示相同。同样,下表所示结果也确实表明以单位矩阵取代归一化矩阵后,所有物性计算所得结果的不确定度估计值更加“安全”。

参数	单位	Y	$u(Y)$	$U(Y)$
高位体积发热量 (根据11.5.2进行取舍后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	41.893 60	0.017 241	0.034 483
		41.894	—	0.034
低位体积发热量 (根据11.5.2进行取舍后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	37.852 28	0.016 181	0.032 361
		37.852	—	0.032
密度 (根据11.5.2进行取舍后)	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	0.807 01	0.000 293	0.000 586
		0.807 01	—	0.000 59
相对密度 (根据11.5.2进行取舍后)	—	0.624 11	0.000 227	0.000 454
		0.624 11	—	0.000 45
高位沃泊指数 (根据11.5.2进行取舍后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	53.029 3	0.020 914	0.041 828
		53.029	—	0.042
低位沃泊指数 (根据11.5.2进行取舍后)	$\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$	47.913 76	0.019 528	0.039 057
		47.914	—	0.039

参 考 文 献

- [1] ISO 20765-2 Natural gas—Calculation of thermodynamic properties—Part 2: Single-phase properties (gas, liquid, and dense fluid) for extended ranges of application
- [2] ISO 80000-1:2009 Quantities and units—Part 1: General
- [3] ISO/TR 29922:2017 Natural gas—Supporting information on the calculation of physical properties according to ISO 6976
- [4] ISO/IEC Guide 99 International vocabulary of metrology—Basic and general concepts and associated terms (VIM)
- [5] Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections), Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100:2008 (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML), 120+viii p
- [6] Humphreys A.E. Some Thermophysical Properties of Components of Natural Gas and Cognate Fluids. Groupe Européen de Recherches Gazières, GERG Technical Monograph TPC/1.1986, 43 p
- [7] Mohr P.J., Taylor B.N., Newell D.B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010. Rev. Mod. Phys. 2012, 84 (4) pp.1527-1605
- [8] Wieser M.E., & Berglund M. Atomic weights of the elements 2007. Pure Appl. Chem. 2009, 81 (11) pp.2131-2156
- [9] Picard A., Davis R.S., Gläser M., Fujii K. Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007). Metrologia. 2008, 45 pp.149-155
- [10] Kunz O., Klimeck R., Wagner W., Jaeschke M. The GERG-2004 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures, GERG Technical Monograph TM-15.2007, 535 p
- [11] Wagner W., & Pruss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002, 31 pp.387-535
- [12] IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) Advisory Note No.1 (2003), Uncertainties in Enthalpy for the IAPWS Formulation 1995 for the Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use (IAPWS-95) and the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (IAPWS-IF97)

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
天然气 发热量、密度、相对密度和
沃泊指数的计算方法
GB/T 11062—2020/ISO 6976: 2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 3.25 字数 89 千字
2020年9月第一版 2020年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-65702 定价 45.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 11062-2020

打印日期: 2020年10月23日

