

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in  
Ingegneria Meccanica



**MISURE SPERIMENTALI SU UN SISTEMA MICROCOGENERATIVO  
BASATO SU MOTORE STIRLING AL VARIARE DELLE CONDIZIONI DEL  
FLUIDO DI LAVORO**

Relatore: Ing. Gianluca VALENTI

Co-relatore: Ing. Nicola FERGNANI

Tesi di Laurea di:

Luca BANFI

Matr. 781314

Anno Accademico 2012 - 2013



## ***Ringraziamenti***

*Desidero innanzitutto ringraziare i miei genitori, Sergio e Lucia, per avermi permesso di frequentare l'università senza farmi mai mancare nulla, la mia fidanzata, Elena, per avermi sostenuto durante tutti questi anni di studi, e mia sorella, Laura.*

*Inoltre desidero ringraziare tutte le persone che mi hanno aiutato nel presente lavoro di tesi: l'Ing. Valenti, che mi ha assistito durante tutte le fasi dello sviluppo del modello numerico, l'Ing. Ravidà per il prezioso aiuto durante le fasi di smontaggio e rimontaggio dello WhsiperGen, l'Ing. Fergnani per il supporto sul modello numerico dell'unità Stirling, l'Ing. Lazzari e l'Ing. Di Marcoberardino per il loro aiuto durante le fasi sperimentali e di stesura del codice VBA, e il laureando Sosio, anch'esso tesista nel Laboratorio di Micro Cogenerazione, per l'ottimo rapporto di collaborazione che si è venuto a creare.*



# Indice Generale

## Introduzione

<b>1</b>	<b>Motore Stirling Cogenerativo</b> .....	13
1.1	Ciclo Stirling .....	15
1.1.1	Ciclo termodinamico ideale .....	16
1.1.2	Ciclo termodinamico reale .....	21
1.1.3	Fluido di lavoro .....	23
1.2	Configurazione tecnologica .....	25
1.2.1	Configurazione Alpha .....	26
1.2.2	Configurazione Beta .....	29
1.2.3	Configurazione Gamma .....	33
1.3	WhisperGen EU1 .....	34
<b>2</b>	<b>Modello numerico per fluidi puri e miscele monofase / bifase</b> .....	39
2.1	Visual Basic for Application (VBA) .....	40
2.2	Modulo “Water” .....	40
2.2.1	Regione 1 .....	43
2.2.2	Regione 2 .....	45
2.2.3	Regione 3 .....	49
2.2.4	Regione 4 .....	52
2.2.5	Regione 5 .....	53
2.2.6	Struttura modulo “Water” .....	56
2.2.7	Energia libera di Gibbs .....	57
2.2.8	Energia libera di Helmholtz .....	59
2.3	Modulo “Gas” .....	60
2.3.1	Struttura modulo “Gas” .....	62
2.4	Modulo “Mixture” .....	63
2.4.1	VLE: Vapor-Liquid Equilibrium .....	64
2.4.2	Struttura modulo “Mixture” .....	66
<b>3</b>	<b>Prove sperimentali al variare della pressione del fluido di lavoro</b> .....	69
3.1	Breve cenni sul modello numerico del motore Stirling .....	70
3.1.1	Modello adiabatico di Urieli .....	71
3.1.2	Analisi semplificata di secondo ordine .....	75

3.2	Prove Sperimentali .....	77
3.2.1	Prove in stato stazionario .....	79
3.2.2	Procedura carico / scarico dell'azoto .....	81
3.2.3	Bilancio energetico .....	84
3.2.4	Risultati prove sperimentali .....	88
3.3	Confronto tra prove sperimentali e modello numerico .....	89
3.4	Propagazione degli errori .....	95
<b>4</b>	<b>Conclusioni e sviluppi futuri .....</b>	<b>97</b>
4.1	Sviluppi futuri.....	98
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>101</b>
	<b>Allegato 1 .....</b>	<b>103</b>
	<b>Allegato 2 .....</b>	<b>105</b>
	<b>Allegato 3 .....</b>	<b>107</b>
	<b>Allegato 4 .....</b>	<b>109</b>
	<b>Allegato 5 .....</b>	<b>111</b>

## Elenco delle Figure

1.1	Confronto tra produzione in cogenerazione e produzione separata .....	14
1.2	Brevetto originale del motore Stirling del 1816 .....	16
1.3	Diagramma p-v (pressione – volume specifico) del ciclo Stirling ideale .....	17
1.4	Diagramma T-s (Temperatura – entropia) del ciclo Stirling ideale .....	18
1.5	Confronto tra ciclo di Carnot e Stirling a pari differenza di volume .....	20
1.6	Configurazione Alpha - Fase di riscaldamento isocoro .....	26
1.7	Configurazione Alpha - Fase di espansione.....	27
1.8	Configurazione Alpha - Fase di raffreddamento isocoro.....	27
1.9	Configurazione Alpha - Fase di compressione .....	28
1.10	Configurazione Alpha a doppio effetto.....	28
1.11	Configurazione Beta.....	29
1.12	Configurazione Beta - Fase di riscaldamento isocoro.....	30
1.13	Configurazione Beta - Fase di espansione. ....	31
1.14	Configurazione Beta - Fase di raffreddamento isocoro. ....	31
1.15	Configurazione Beta - Fase di compressione.....	32
1.16	Configurazione Gamma .....	33
1.17	Esempio di applicazione del WhisperGen EU1.....	34
1.18	Schema d'impianto WhisperGen EU1.....	35
1.19	Principali componenti dell'unità WhisperGen EU1. ....	37
1.20	Vista esterna dell'unità WhisperGen (a) e cinematismo Wobble Yoke (b). ....	37

2.1	Suddivisione in regioni della IAPWS .....	42
2.2	Suddivisione in sotto-regione per la Regione 3 .....	50
2.3	Ingrandimento delle sotto-regioni da 3c a 3r .....	51
3.1	Rendimento elettrico e termico riferito al PCS.....	69
3.2	Schema semplificato del motore Stirling.....	71
3.3	Schema di impostazione del modello adiabatico e profilo di temperatura all'interno del motore.....	72
3.4	Sistema di equazioni del modello ideale adiabatico .....	74
3.5	Schema di misurazione .....	78
3.6	Andamento della temperatura dell'acqua di ritorno (8 bar).....	80
3.7	Manometro .....	82
3.8	Punto di ricarica dell'unità Stirling.....	83
3.9	Flussi energetici dell'unità WhisperGen EU1 .....	90
3.10	Confronto potenze prove sperimentali - modello .....	92
3.11	Confronto potenza elettrica prove sperimentali - modello.....	93
3.12	Calore entrante nel ciclo Stirling .....	93
3.13	Confronto rendimento elettrico.....	94



## Elenco delle Tabelle

1.1	Dati indicativi per diversi fluidi di lavoro.....	24
1.2	Caratteristiche nominali del motore WhisperGen EU1 .....	36
2.1	Valori numerici per i coefficienti delle equazioni (2.1) e (2.2) .....	43
2.2	Relazioni proprietà termodinamiche – Regione 1.....	44
2.3	Derivate dell'energia libera di Gibbs .....	45
2.4	Relazioni proprietà termodinamiche – Regione 2.....	46
2.5	Derivate della parte di gas ideale dell'energia libera di Gibbs .....	47
2.6	Derivate della parte residua dell'energia libera di Gibbs.....	48
2.7	Derivate della parte di gas ideale dell'energia libera di Gibbs .....	54
2.8	Derivate della parte residua dell'energia libera di Gibbs.....	55
2.9	Relazioni proprietà termodinamiche – Regione 5.....	56
2.10	Unità di misura VBA .....	57
3.1	Coefficienti correttivi $B_i$ per il misuratore di portata Bronkhorst.....	85
3.2	Risultati prove sperimentali .....	88
3.3	Confronto prove sperimentali – modello numerico .....	91
4.1	Principali caratteristiche scambiatore LU-VE .....	99



## Sommario

La presente Tesi di Laurea verte sull'attività svolta presso il Laboratorio di Micro Cogenerazione (LMC) del Politecnico di Milano. Lo scopo principale è stato quello di eseguire delle prove su di una unità Stirling cogenerativa (WhisperGen EU1) al variare delle condizioni di pressione del fluido di lavoro (azoto) e confrontare i risultati sperimentali con il modello numerico del motore Stirling elaborato. Inoltre è stato sviluppato un modello numerico per il calcolo delle proprietà termodinamiche dell'acqua e dei principali composti dell'aria e dei combustibili in fase gassosa comunemente utilizzati. Il modello è in grado di trattare sia le singole specie, che una miscela costituita da esse (monofase allo stato gassoso o bifase con presenza di acqua liquida). I risultati sperimentali concordano con le previsioni del modello numerico dello Stirling, e l'utilizzo del modello numerico per le proprietà termodinamiche ha portato ad una riduzione sull'errore della chiusura dei bilanci. È stata inoltre sviluppata una procedura interna per le operazioni di carica / scarica del fluido di lavoro all'interno dell'unità Stirling.

**Parole chiave:** Motore Stirling, Cogenerazione, Modello numerico

## Abstract

This Thesis focuses on activities carried out at the Laboratory of Micro Cogeneration (LMC) of the Polytechnic of Milan. The main purpose has been to perform the tests on a Stirling cogeneration unit (WhisperGen EU1) changing working fluid pressure (nitrogen) and compare the experimental results with the numerical model of the Stirling engine developed at the laboratory. Furthermore, a numerical model has been developed for the calculation of the thermodynamic properties of the water and of the main compounds of the air and commonly used gas fuel. The model is able to treat both the individual species, that a mixture consisting of these (single-phase or two-phase gaseous state with the presence of liquid water). Experimental results are in agreement with the numerical model for Stirling engine, and the numerical model for thermodynamic properties has allowed a reduction of the energy balance error. Furthermore has been developed a procedure for the charge / discharge of working fluid inside the Stirling engine.

**Keywords:** Stirling engine, Cogeneration, Numerical Model



# Capitolo 1

## Motore Stirling cogenerativo

Con il termine cogenerazione s'intende la produzione combinata di energia elettrica/meccanica e di energia termica (calore) ottenute in appositi impianti utilizzando la stessa energia primaria. Per produrre la sola energia elettrica si utilizzano generalmente centrali termoelettriche che disperdono parte dell'energia primaria nell'ambiente: questa è energia termica di scarso valore termodinamico essendo a bassa temperatura. Invece, per produrre la sola energia termica, tradizionalmente si usano delle caldaie che convertono l'energia primaria contenuta nei combustibili, di elevato valore termodinamico, in energia termica di ridotto valore termodinamico. Se un'utenza richiede energia elettrica ed energia termica, anziché installare una caldaia e acquistare energia elettrica dalla rete, si può pensare di realizzare un ciclo termodinamico per produrre energia elettrica sfruttando i livelli termici più alti, e cedendo il calore residuo a più bassa temperatura per soddisfare le esigenze termiche. Da questo punto di vista la cogenerazione permette un notevole risparmio energetico, che però non è scontato: si tratta allora di valutare quando è davvero vantaggiosa e rispetto a quale alternativa. L'obiettivo fondamentale che si vuole perseguire con la cogenerazione è quello di sfruttare al meglio l'energia contenuta nel combustibile: a ciò consegue un minor consumo di combustibile e di conseguenza anche un minor impatto ambientale.

La cogenerazione, quindi, permette di risparmiare energia e assicura benefici oggettivi, misurabili e quantificabili. Su tale principio guida si basa anche la trigenerazione, cioè la produzione simultanea di energia termica, elettrica e frigorifera da un'unica fonte energetica. Cogenerazione e trigenerazione rientrano nelle scelte strategiche delle aziende che vedono nell'efficienza energetica un'opportunità essenziale per ridurre i costi e aumentare la loro competitività. Altrettanto significativi sono i vantaggi a livello di impatto ambientale, in quanto vengono ridotte drasticamente le emissioni di CO<sub>2</sub> grazie al minor consumo di combustibile fossile. In sintesi, rispetto alla produzione separata delle stesse quantità di energia elettrica e calore, la produzione combinata, se efficace, comporta:

- un risparmio economico conseguente al minor consumo di combustibile;

- una riduzione dell'impatto ambientale, conseguente sia alla riduzione delle emissioni sia al minor rilascio di calore residuo nell'ambiente (minor inquinamento atmosferico e minor inquinamento termico);
- minori perdite di trasmissione e distribuzione per il sistema elettrico nazionale, conseguenti alla localizzazione degli impianti in prossimità dei bacini di utenza o all'autoconsumo dell'energia prodotta;
- la sostituzione di modalità di fornitura del calore meno efficienti e più inquinanti (caldaie, caratterizzate da bassi livelli di efficienza, elevato impatto ambientale e scarsa flessibilità).

Per chiarire il significato di risparmio energetico connesso ad un impianto cogenerativo rispetto alla produzione separata delle medesime quantità di energia utile, si veda l'esempio riportato nella Figura 1.1. Supponendo che un impianto cogenerativo, per produrre 35 unità di energia elettrica e 50 unità di calore utile, consumi 100 unità di combustibile, il rendimento termodinamico complessivo di conversione, inteso come rapporto tra l'energia utile prodotta e l'energia primaria del combustibile utilizzato, risulta dell'85%. Se si considera invece il caso di produzione separata, supponendo di produrre 35 unità di energia elettrica con una centrale termoelettrica avente un rendimento elettrico di circa il 40% e 50 unità di calore utile con una caldaia avente un rendimento termico pari a circa 80%, si avrebbe un consumo di combustibile pari a 140 unità di combustibile. Nel caso di produzione separata delle stesse quantità di energia elettrica e calore, risulterebbe quindi un consumo di 140 unità di combustibile anziché le 100 richieste dall'impianto di cogenerazione. Il risparmio di energia primaria conseguibile con la cogenerazione è dunque pari al 28%.

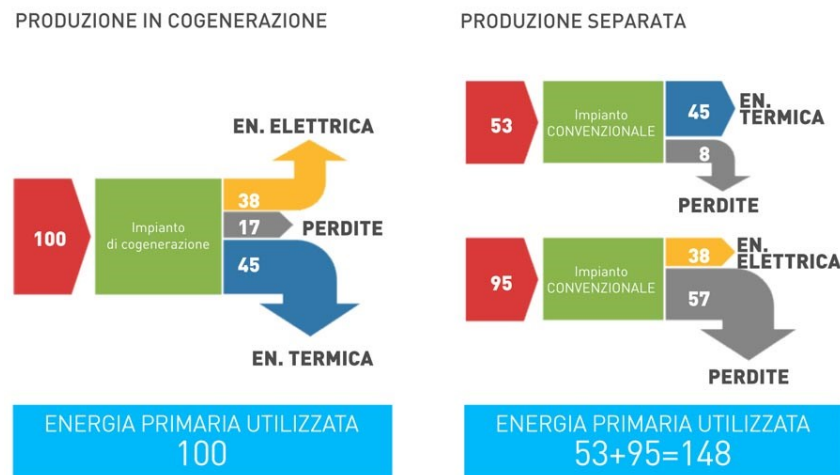


Figura 1.1 Confronto tra produzione in cogenerazione e produzione separata [1].

## **1.1 Ciclo Stirling**

Il motore Stirling fu brevettato da Robert Stirling, sacerdote scozzese, nel 1816 come evoluzione dei “motori ad aria calda”, con l’obiettivo di competere con i più diffusi motori a vapore inventati durante la prima rivoluzione industriale.

Recentemente si ha avuto maggiore interesse verso questo tipo di tecnologia, e ciò è dovuto alle sue caratteristiche favorevoli in termini di:

- potenziali bassi consumi di combustibili (elevati rendimenti);
- possibilità di lavorare con diverse fonti di combustibile, in quanto la fonte di energia può essere di qualsiasi tipo purché ad un sufficiente livello di temperatura. Sono stati progettati motori Stirling alimentati da energia solare così come da una varietà di combustibili liquidi e solidi;
- ragionevole potenza specifica;
- basse emissioni;
- semplicità meccanica;
- il più alto lavoro specifico in uscita rispetto ogni altro ciclo chiuso;
- silenziosità e basse vibrazioni in esercizio;
- curva di coppia favorevole per applicazioni in ambito automotive;

Nonostante queste caratteristiche favorevoli, il motore Stirling, non ha avuto molto successo all’epoca, principalmente a causa di limitazioni tecnologiche, soprattutto in ambito metallurgico (lo sviluppo del primo motore Stirling fu ostacolato dal problema del surriscaldamento e successiva ossidazione dei materiali utilizzati), e di difficoltà nel prevedere con un’adeguata precisione le sue prestazioni. Molti aspetti del motore Stirling sono unici comparati con i cicli termodinamici del tempo, e ne fanno una delle più incredibili invenzioni del suo genere, di molti anni in avanti rispetto le conoscenze tecnologiche del tempo. Per esempio non si fa alcun uso di valvole, opera secondo un ciclo termodinamico chiuso, in cui il fluido di lavoro non viene a contatto con l’ambiente esterno permettendo di lavorare ad una pressione minima del ciclo al di sotto di quella atmosferica. Un ulteriore vantaggio è dato dalla combustione continua, infatti, in questo caso, è molto più semplice far avvenire un processo di combustione pulito rispetto ad una combustione intermittente. Ma l’innovazione più importante, e che sostanzialmente determina un incremento dell’efficienza del ciclo termodinamico, fu l’introduzione di un rigeneratore, avente il compito di “immagazzinare” calore subito prima che il fluido raggiungesse il pozzo freddo, per poi restituirlo nelle fasi

successive, ovvero effettuando un pre-riscaldamento del fluido di lavoro. Si capisce fin da subito come questa soluzione permetta un notevole miglioramento dell'efficienza del ciclo termodinamico rispetto ad un generico motore tradizionale in cui i gas combusti, ad elevata temperatura, vengono scaricati direttamente nell'ambiente.

Le conoscenze moderna, e l'uso dei computer, hanno fatto in modo che la tecnologia del motore Stirling possa ora essere di largo interesse, soprattutto in vista della sua elevata efficienza teorica raggiungibile in assetto cogenerativo per basse potenze.

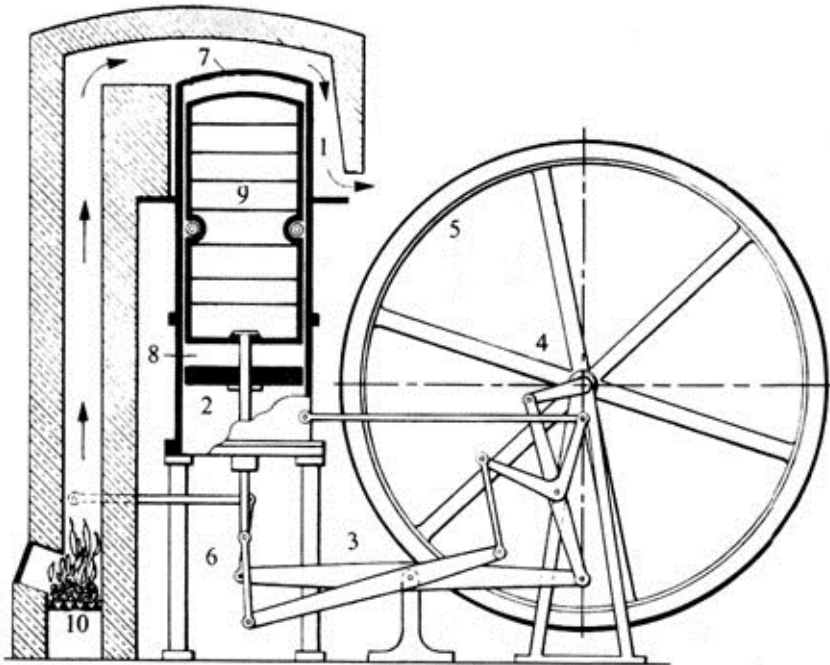


Figura 1.2 Brevetto originale del motore Stirling del 1816 [2].

### 1.1.1 Ciclo Termodinamico ideale

Come tutti i motori termici, il motore Stirling si basa sulle quattro trasformazioni ideali di compressione, riscaldamento, espansione e raffreddamento. Il ciclo ideale Stirling, è quindi così composto:

- una compressione isoterma, con cessione di una quantità di calore al pozzo freddo, equivalente al lavoro di compressione compiuto (1-2);



- un riscaldamento isocoro del fluido di lavoro per opera del rigeneratore, che cede il calore precedentemente ricevuto nella precedente isocora (2-3);
- un'espansione isoterma del fluido di lavoro, con introduzione di una quantità di calore dall'esterno nel pozzo caldo del ciclo, equivalente al lavoro di espansione compiuto (3-4);
- una cessione del calore isocoro dal fluido di lavoro ad un generatore ad accumulo (4-1);

Nel ciclo Stirling ideale gli unici scambi di calore con l'esterno sono isotermi e avvengono alle temperature delle sorgenti. Invece i passaggi dalla temperatura massima alla minima (e viceversa) avvengono a volume costante; ciò è possibile grazie al fatto che, quando il fluido di lavoro si raffredda, cede calore ad una matrice solida porosa, il rigeneratore. Questo calore viene poi restituito dal rigeneratore al fluido stesso durante la fase di riscaldamento.

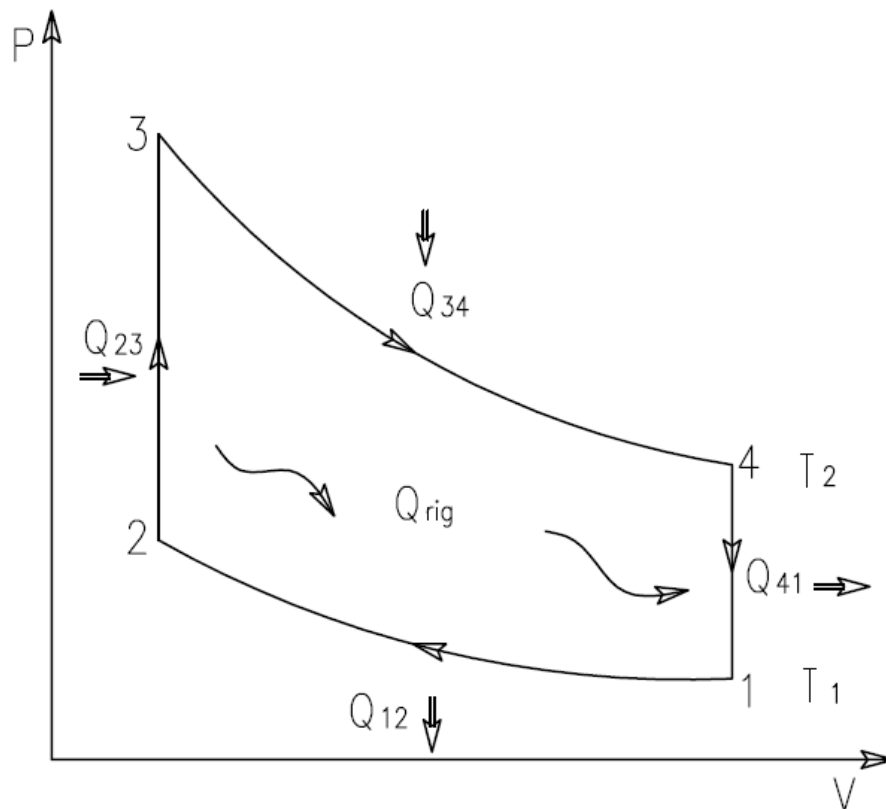


Figura 1.3 Diagramma p-v (pressione – vol. specifico) del ciclo Stirling ideale [3].

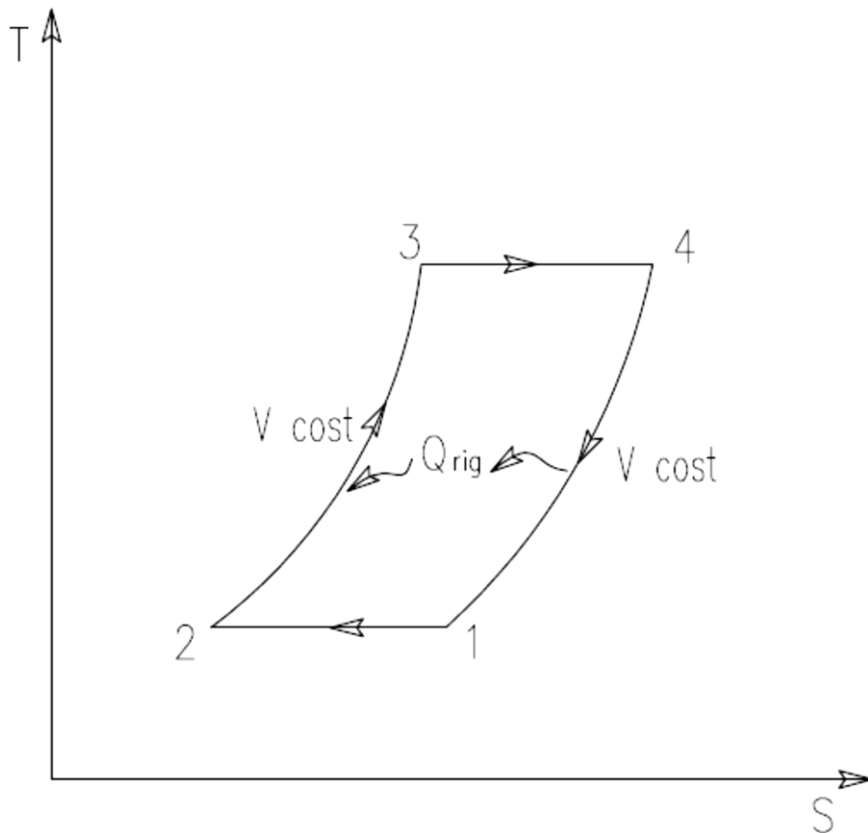


Figura 1.4 Diagramma T-s (Temperatura – entropia) del ciclo Stirling ideale [3].

Sopra sono riportati i diagrammi termodinamici relativi al ciclo Stirling ideale (Figura 1.3. e Figura 1.4.), da cui è possibile valutare rispettivamente il lavoro specifico prodotto dal ciclo (equivalente all'area interna al ciclo diagramma p-v), ed il calore assorbito (equivalente all'area sottesa alle trasformazioni ad entropia crescente nel diagramma T-s). Tale ciclo è comunemente detto “ciclo quadrato”, per la sua particolare forma nei diagrammi p-v (pressione – volume specifico) e T-s (temperatura – entropia).

Come è noto, il ciclo di Carnot ideale è il ciclo termodinamico che permette di ottenere il miglior rendimento data una temperatura massima ed una temperatura minima. Nel 1873 Reitlinger dimostrò che è possibile raggiungere il medesimo rendimento del ciclo di Carnot in tutte quelle macchine che si basano su un ciclo termodinamico composto da due isoterme e altre due trasformazioni omologhe reversibili, operanti nel medesimo intervallo di temperature. Quindi se si parte da un ciclo

costituito da due isoterme e si realizzano le altre due trasformazioni mediante isocore, politropiche o isobare reversibili, si otterranno tre cicli termodinamici con lo stesso rendimento ideale.

I tre cicli risultanti, quindi, sono i seguenti:

- Il ciclo Stirling, caratterizzato da due isoterme e due isocore;
- Il ciclo Ericsson, caratterizzato da due isoterme e due isobare;
- Il ciclo di Reitlinger, caratterizzato da due isoterme e due politropiche;

Il rendimento di un ciclo Stirling ideale è quindi così definito:

$$\eta = \frac{W}{Q_{34}} = \frac{Q_{34} - Q_{12}}{Q_{34}} = 1 - \frac{Q_{12}}{Q_{34}} \quad (1.1)$$

nella quale compaiono le quantità di calore scambiate con l'esterno  $Q_{34} = Q_{in}$  e  $Q_{12} = Q_{out}$ , che possono essere calcolati come:

$$Q_{34} = W_{34} = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1.2)$$

$$Q_{12} = W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (1.3)$$

Sostituendo quindi le espressioni (1.2) e (1.3) nella (1.1), si ottiene:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{12}}{Q_{34}} = 1 - \frac{nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}}{nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (1.4)$$

poiché  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{V_4}$ , come si vede dalla figura 1.3. Ovvero il rendimento del ciclo Stirling è pari al rendimento di Carnot, ovviamente per lo stesso rapporto tra la temperatura massima  $T_{max}$  e minima  $T_{min}$ .

$$\eta_{Stirling} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} = \eta_{Carnot} \quad (1.5)$$

Il calore che viene assorbito e poi ceduto dal ciclo durante le trasformazioni isocore, ovvero il calore di rigenerazione, è pari a:

$$Q_{23} = nC_v(T_2 - T_1) = Q_{41} = Q_{rig}. \quad (1.6)$$

Dove si è indicato con “ $C_v$ ” il calore specifico del fluido a volume costante, e con “ $R$ ” la costante universale dei gas.

Poiché le trasformazioni isocore sono rigenerative, per esse si ha che la somma algebrica della quantità di calore assorbita e ceduta è nulla. Il lavoro complessivamente sviluppato in un ciclo motore ideale, come già indicato nella formula (1.1), si ottiene per differenza tra l’energia termica in ingresso e in uscita.

$$W = W_{34} - W_{12} = nR \ln \frac{V_1}{V_2} (T_{max} - T_{min}) \quad (1.7)$$

Si confronta ora il ciclo Stirling ideale (1,2,3,4) con quello di Carnot ideale (1',2',3,4). Come si vede dalla Fig. 1.4., il ciclo Stirling ideale presenta due trasformazioni isocore al posto delle due adiabatiche che caratterizzano il ciclo di Carnot ideale, quindi a pari differenza di volumi, l’area del ciclo aumenta sensibilmente. In questo modo si ottiene un lavoro ragionevole, dal ciclo Stirling, senza che le pressioni e i volumi siano troppo grandi, cosa che invece avviene nel caso del ciclo di Carnot.

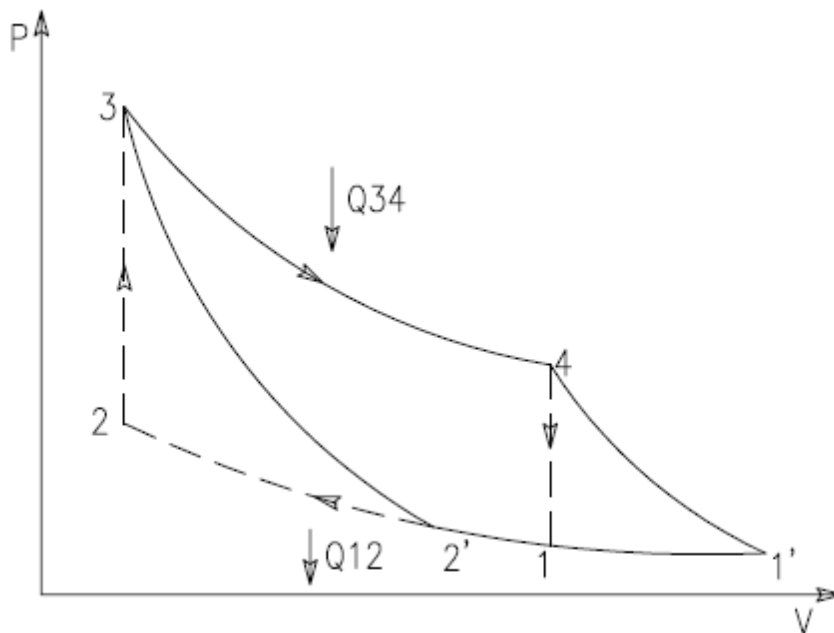


Figura 1.5 Confronto tra ciclo di Carnot e Stirling a pari differenza di volume [3].

### 1.1.2 Ciclo Termodinamico reale

Durante la precedente trattazione del ciclo Stirling ideale, sono state considerate delle importanti ipotesi di idealità, tuttavia è impossibile che le macchine reali possano operare seguendo questo tipo di ciclo termodinamico. La prima ipotesi su cui si basa il ciclo Stirling ideale è che le trasformazioni siano reversibili: viene trascurato ogni attrito fluidodinamico o meccanico, e il fluido si trova, in ogni istante, in una condizione di equilibrio per quanto riguarda la pressione e la temperatura. Ciò significa che le trasformazioni sono quasi statiche e non vi è scambio di calore trasversale nel fluido. Inoltre le equazioni sono state ricavate considerando il fluido completamente contenuto in uno dei due cilindri, di compressione o espansione, ipotizzando quindi che non ve ne sia nel rigeneratore, nelle zone di connessione dei cilindri stessi. Infine si è considerato un rigeneratore perfetto, caratterizzato da una capacità termica infinita.

L'efficienza reale viene valutata mediante un coefficiente detto efficienza relativa  $\eta_{rel}$  che è il rapporto tra l'efficienza reale e quella ideale dello Stirling, e che varia da valori di 0,4 a 0,7:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{reale}}{\eta_{Carnot}} \quad (1.8)$$

Le cause di scostamento dall'idealità vengono classificate di seguito:

- Perdite legate allo scambio termico:

#### **Compressione ed espansione non isoterme**

Data l'impossibilità pratica di realizzare un moto infinitamente lento da approssimare una trasformazione isoterma, le macchine reali operano secondo trasformazioni adiabatiche. La frequenza di lavoro molto elevata (migliaia di cicli al minuto), la rapidità con cui il fluido evolve all'interno del cilindro, non permettono al gas di mantenere costante la sua temperatura nelle fasi di scambio termico durante l'espansione e la compressione, pertanto piuttosto che trasformazioni isoterme si riscontra un comportamento più simile a trasformazioni adiabatiche.

#### **Perdite termiche per convezione, conduzione ed irraggiamento**

Poiché le superfici di scambio termico durante le fasi di introduzione e rimozione del calore sono limitate, la temperatura del gas nel cilindro non eguaglia i valori di temperatura del pozzo caldo e del pozzo

freddo, come invece succederebbe in un caso ideale. Questo significa che la stima del rendimento eseguita come dalla formula (1.4) e (1.5), in realtà è una sovrastima, poiché tali temperature non sono mai raggiunte dal fluido di lavoro. L'efficienza è inoltre ridotta da fenomeni naturali dissipativi con l'ambiente esterno: il fluido di lavoro riscaldato cede parte del calore per convezione alle pareti metalliche dell'involucro, da cui per conduzione attraversa l'intero spessore delle pareti e quindi per convezione ed irraggiamento avviene la dispersione in ambiente.

### **Perdite termiche nei gas combustibili**

La perdita è associata al contenuto entalpico dei gas combustibili allo scarico, e può essere ridotta adottando sistemi di recupero termico per il preriscaldamento dell'aria comburente. Nei motori cogenerativi questo calore viene in parte recuperato tramite la potenza termica utile.

### **Rigenerazione imperfetta**

Per rispettare il modello ideale, gli scambi termici tra fluido di lavoro e rigeneratore dovrebbero essere istantanei, ma questo sarebbe possibile solo se il fluido di lavoro avesse capacità termica nulla e viceversa il rigeneratore capacità termica infinita. Nella realtà, durante la fase di riscaldamento del fluido di lavoro, il rigeneratore non cede tutta l'energia termica accumulata durante la precedente fase di raffreddamento.

- Perdite fluidodinamiche:

### **Presenza dei volumi morti**

La realizzazione del ciclo ideale comporta contenere il fluido di lavoro, nelle fasi di espansione e compressione, interamente nei rispettivi volumi di espansione e compressione, ed ottenere quindi un riscaldamento e raffreddamento omogeneo del fluido. Ciò comporta che la corsa dei pistoni sia tale da annullare il volume all'interno del cilindro in corrispondenza del punto morto superiore, e disporre di elementi quali condotti di collegamento fra le camere, riscaldatore, refrigeratore e rigeneratore di volume nullo. Poiché tutto questo non è fisicamente attuabile, la presenza dei volumi morti non può essere evitata.

### **Perdite di carico e trafile**

Questo tipo di perdite sono essenzialmente attribuibili alla viscosità del fluido di lavoro, e quindi ad attriti di tipo viscoso tra pareti del cilindro e fluido di lavoro, alle quali si aggiungono le perdite dovute ai

trasferimenti del fluido lungo i condotti. Occorre tenere in considerazione anche le perdite concentrate dovute ad irregolarità del circuito percorso dal fluido di lavoro, come variazioni di sezione o di direzione.

- Perdite dovute al cinematismo:

Il cinematismo, qualunque esso sia, non è in grado di eseguire perfettamente le trasformazioni isocore, possono solo essere approssimate.

- Perdite meccaniche:

In generale con esse sono intese le dissipazioni energetiche dovute al moto relativo di superfici a contatto tra loro, come ad esempio la forza di attrito sui cuscinetti o sulle pareti del pistone.

- Perdite elettriche:

Dovute alla conversione di energia meccanica in energia elettrica.

### **1.1.3 Fluido di lavoro**

Il fluido di lavoro, sottoposto alle sollecitazioni termiche, dà origine al movimento degli organi mobili del motore, producendo quindi lavoro meccanico. I primi motori Stirling utilizzavano aria come fluido di lavoro, favorita soprattutto per la sua elevata disponibilità e il basso costo, e le condizioni operative non si discostavano molte dalla pressione atmosferica. La presenza di aria e di altri liquidi lubrificanti derivanti da idrocarburi, poteva però dare origine a miscele esplosive. In seguito sono stati adottati gas riducenti come l'idrogeno, che tuttavia non eliminavano il problema delle miscele esplosive, o gas inerti come elio e azoto, più sicuri ma più costosi e meno accessibili.

In generale il fluido di lavoro di un ciclo termodinamico dovrebbe possedere le seguenti proprietà:

1. Buon coefficiente di scambio termico.
2. Elevata capacità termica.
3. Stabilità alle alte temperature
4. Bassa viscosità.

Inoltre non è da trascurare la disponibilità del fluido, il suo costo, la capacità di stoccaggio e la sicurezza durante l'impiego. Utile ai fini di una selezione preliminare del fluido di lavoro è un indice definito da Martini e Clarke come “**capability factor**” [16], che consiste nel rapporto tra la conduttività termica ed il prodotto della capacità termica per la densità. Nella pratica si evidenzia come siano preferibili fluidi a molecola leggera, come idrogeno o elio, per gli elevati coefficienti di scambio termico, tuttavia essi, proprio a causa delle piccole dimensioni delle loro molecole, sono difficilmente contenibili dalle tenute, e inoltre l'idrogeno è altamente infiammabile. Fluidi a molecola più pesante, come aria e azoto, sono meno adatti per il minor coefficiente di scambio termico, inoltre l'ossigeno contenuto nell'aria causa fenomeni di corrosione alle alte temperature, tuttavia è più semplice realizzare le tenute. Per individuare il fluido di lavoro migliore occorrerebbe analizzare le prestazioni dell'intero sistema variando di volta in volta il fluido di lavoro, tuttavia un'indagine sperimentale di questo tipo è troppo onerosa sia in termini di tempo sia in termini di denaro. Walker suggerisce un approccio più semplice basato su un'analisi del flusso in regime stazionario: basandosi sull'analogia di Reynolds, si ricava una relazione tra calore scambiato e forze di attrito che risulta essere:

$$Q_{\text{fluido di lavoro}} \propto \sqrt{\rho^2 C_p^2} \quad (1.9)$$

Confrontando tra loro vari potenziali fluidi di lavoro sulla base del capability factor e del calore trasferito al fluido di lavoro, si nota che l'utilizzo dell'idrogeno e dell'elio non è pienamente giustificato, ma che per esempio si ottengono prestazioni migliori usando una miscela di sodio e potassio.

<b>Fluido di lavoro</b>	<b>Calore trasferito</b>	<b>Capability Factor</b>
Aria	1.00	1.00
Elio	1.42	0.83
Idrogeno	3.42	0.68
Acqua	1.95	0.39
Sodio-Potassio	32.62	1.32

Tabella 1.1 Dati indicativi per diversi fluidi di lavoro.



Ovviamente i due indici devono essere calcolati con riferimento alle condizioni prevalenti in cui si trova ad operare il fluido di lavoro, poiché le proprietà coinvolte sono variabili con pressione e temperatura.

## **1.2 Configurazione tecnologica**

Il motore Stirling, nel corso degli anni, è stato interpretato in numerose varianti dal punto di vista cinematico e fluidodinamico, mantenendo però la presenza di una zona calda e di una zona fredda di scambio termico. Il motore Stirling realizza un'oscillazione ciclica del fluido di lavoro che in parte viene trasformata in energia meccanica; le oscillazioni del fluido vengono trasferite a masse connesse a generatori elettrici lineari o cinematismi (come il classico biella-manovella) preposti alla conversione del moto lineare dei pistoni in un moto rotazionale che aziona un generatore elettrico.

È possibile classificare i motori Stirling secondo diversi criteri:

- Il modo in cui il motore scambia il lavoro con l'esterno e sposta il fluido:
  - Tramite un pistone, sottoposto ad una importante differenza di pressione, che richiede la presenza di tenute per impedire il trafileamento;
  - Tramite un dislocatore, avente facce sottoposte alla stessa pressione, che sposta il fluido;
- Il numero di effetti:
  - Motori a singolo effetto, nei quali i volumi di espansione e compressione dei diversi cilindri sono separati tra loro e sono presenti uno o due pistoni e un dislocatore;
  - Motori a doppio effetto, nei quali lo spazio di espansione di ogni cilindro è connesso tramite uno scambiatore di calore con lo spazio di compressione del cilindro adiacente;
- La disposizione dei pistoni e dei cilindri:
  - La configurazione “Alpha” prevede che i pistoni siano in cilindri separati;
  - La configurazione “Beta” è caratterizzata da un sistema di dislocatore-pistone con camere di movimento unite;
  - La configurazione “Gamma” presenta invece un sistema dislocatore-pistone con camere di movimento separate.

### 1.2.1 Configurazione Alpha

La configurazione Alpha è la più semplice dal punto di vista concettuale: essa prevede l'utilizzo di due pistoni separati, il pistone motore e quello di spostamento, collocati nei rispettivi cilindri mantenuti a diverse temperature. Il pistone motore è a contatto con lo scambiatore di calore ad alta temperatura, mentre il pistone di spostamento è a contatto con quello a bassa temperatura. I due pistoni sono interconnessi tra loro mediante un sistema biella-manovella e albero motore con volano. Questa configurazione permette di ottenere un alto rapporto tra potenza e volume, ma presenta numerosi problemi tecnici dovuti alla necessità di utilizzare guarnizioni per contenere il gas. L'alta temperatura di lavoro, infatti, è causa della scarsa durata delle guarnizioni stesse.

Analizzando il funzionamento del motore Stirling in configurazione Alpha, si possono distinguere quattro fasi:

- Riscaldamento isocoro;
- Espansione;
- Raffreddamento isocoro;
- Compressione.

Dalle seguenti figure si nota che:

- **Riscaldamento isocoro:** il pistone di spostamento spinge il gas verso il pistone motore, che si sposta di conseguenza;

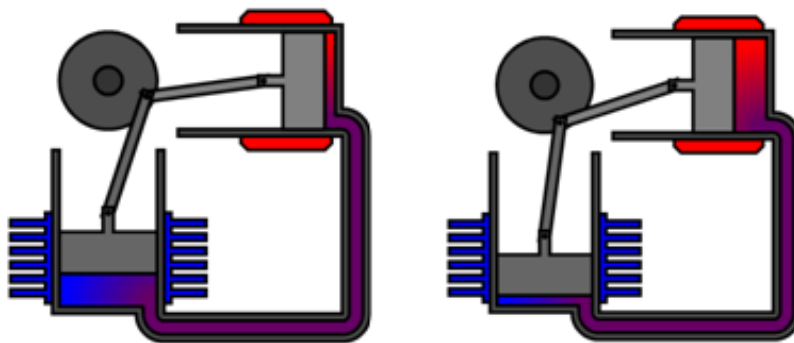


Figura.1.6 Configurazione Alpha - Fase di riscaldamento isocoro [4].

- **Espansione:** il gas scaldandosi si espande, muove il pistone motore e compie lavoro. Successivamente il gas ritorna verso il pistone di

spostamento. I due sistemi biella-manovella fanno sì che il pistone resti quasi fermo e che quello di spostamento si muova.

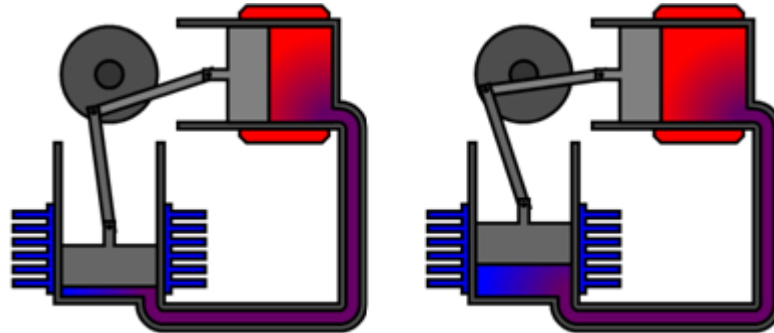


Figura 1.7 Configurazione Alpha - Fase di espansione [4].

- **Raffreddamento isocoro:** il movimento del pistone di spostamento permette l'entrata nel cilindro freddo del gas caldo, che viene a contatto con il dissipatore di calore raffreddandosi. Nel frattempo il pistone motore si muove verso il punto morto superiore. Anche in questo caso è lo sfasamento tra i due sistemi biella-manovella a regolare il moto relativo tra i due pistoni.

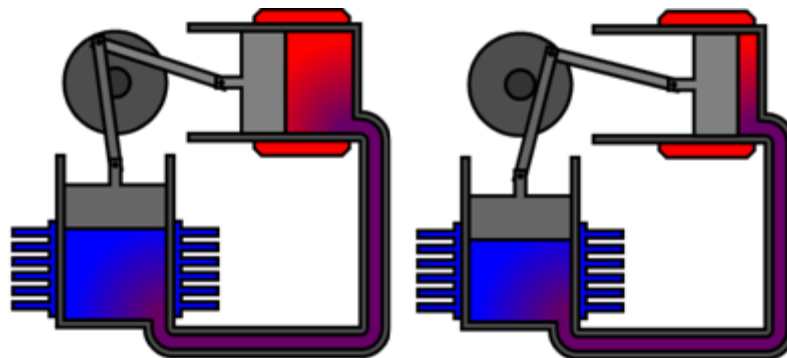


Figura 1.8 Configurazione Alpha - Fase di raffreddamento isocoro [4].

- **Compressione:** mentre il pistone motore si trova al punto morto superiore, l'inerzia accumulata dal volano fa sì che il sistema biella manovella muova il pistone di spostamento così da spingere il gas verso il pistone motore. Il ciclo così ricomincia.

Il volano presente sull'asse del motore accumula energia durante le fasi, rilasciandola poi tra una fase e la successiva. In questo modo si passa da uno stadio all'altro senza l'arresto del motore quando i pistoni sono a fine corsa, rendendo il movimento più omogeneo. Il motore di tipo Alpha può anche essere utilizzato nella configurazione a cilindri multipli per ottenere potenze elevate, generalmente i pistoni sono disposti a cerchio e si muovono con uno sfasamento prestabilito mediante un disco rotante inclinato.

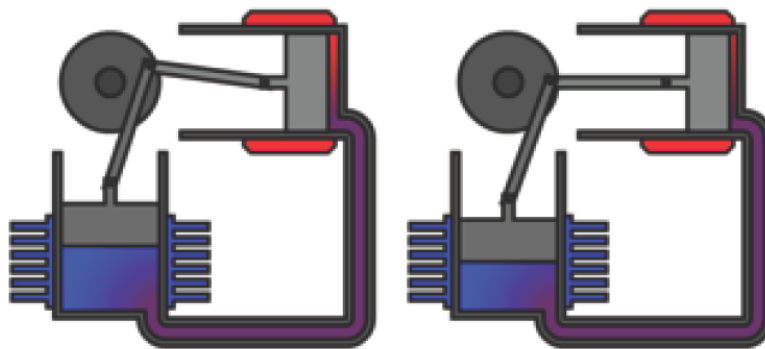


Figura 1.9 Configurazione Alpha - Fase di compressione [4].

La configurazione Alpha può essere adottata anche in caso di disposizione di più cilindri in serie in modo che la parte inferiore di ognuno, che funge da volume di compressione, sia interconnessa alla camera di espansione del cilindro adiacente. Tale configurazione è denominata *Alpha a doppio effetto*.

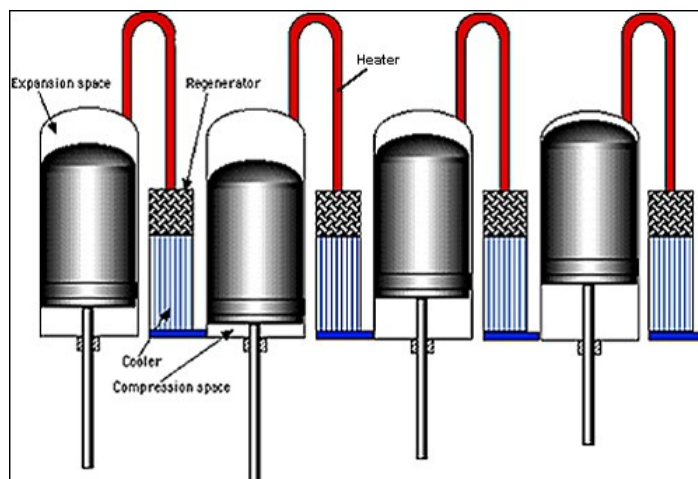


Figura 1.10 Configurazione Alpha a doppio effetto [5].

Il doppio effetto consente un notevole incremento della potenza specifica. Altri vantaggi sono la riduzione delle perdite di trafilamento (resta un'unica tenuta verso l'ambiente esterno ed è l'anello che premette lo scorrimento delle bielle connesse a ciascun pistone) e la maggiore compattezza. Inoltre, la tipologia di manovellismo consente un'elevata continuità nel moto con tre o quattro pistoni sfasati rispettivamente di  $120^\circ$  o  $90^\circ$ , con ridotti effetti inerziali e una buona efficienza meccanica: il lavoro di compressione è sottratto direttamente al lavoro di espansione in modo unidirezionale. Per contro gli aspetti critici della configurazione Alpha a doppio effetto consistono nel maggior numero di cilindri, pistoni, scambiatori e tenute rispetto alla configurazione Beta (tutti fattori che contribuiscono ad aumentarne il prezzo). È anche necessario un posizionamento verticale del motore per consentire una corretta lubrificazione del cinematismo e ridurre gli attriti.

### 1.2.2 Configurazione Beta

La configurazione beta è la classica configurazione del motore Stirling descritta nel brevetto del 1816. Questo tipo di motore è composto dal pistone dislocatore (displacer), la cui funzione è trasferire il fluido di lavoro dal volume di espansione al volume di compressione, e dal pistone motore contenuti entrambi nello stesso cilindro ed entrambi collegati, mediante un manovellismo, allo stesso albero motore dotato di volano.

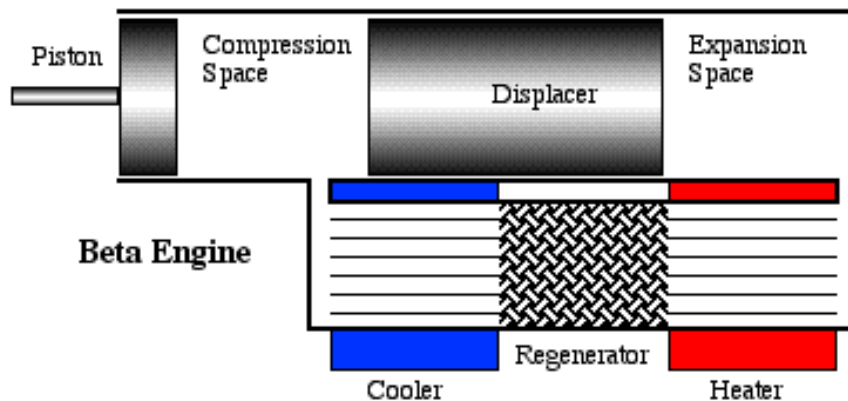


Figura 1.11 Configurazione Beta [5].

La presenza del cinematismo biella-manovella fa sì che i movimenti compiuti dal pistone seguano i movimenti del dislocatore con un ritardo di fase di  $90^\circ$  esatti. Il dislocatore non è a tenuta, quindi non fornisce alcuna potenza aggiuntiva al motore, esso serve esclusivamente a muovere il gas

di lavoro a volume costante. Il pistone motore, dotato di guarnizione, comprime ed espande periodicamente l'aria nel cilindro. Il gas, per passare dalla zona di espansione a quella di compressione, attraversa la serie riscaldatore-rigeneratore-refrigeratore: quando il fluido di lavoro è nell'estremità calda, si espande spingendo il pistone motore, quando invece è nell'estremità fredda si contrae. Il momento motore della macchina ed il volano poi, spingono il pistone motore nel senso inverso per comprimere il gas.

Il ciclo del motore in configurazione Beta segue le quattro fasi già illustrate per la configurazione Alpha.

- **Riscaldamento isocoro:** grazie al moto del dislocatore il fluido di lavoro viene trasferito dalla zona inferiore del cilindro, a contatto con il refrigeratore, alla zona superiore, prossima allo scambiatore caldo. Il pistone rimane fermo cosicché il volume totale a disposizione del fluido rimanga costante e si realizzi la trasformazione isocora. Il riscaldamento avviene prevalentemente per cessione di calore dal rigeneratore al fluido e, per la restante parte, ad opera dello scambiatore caldo fino al raggiungimento della temperatura massima del fluido.

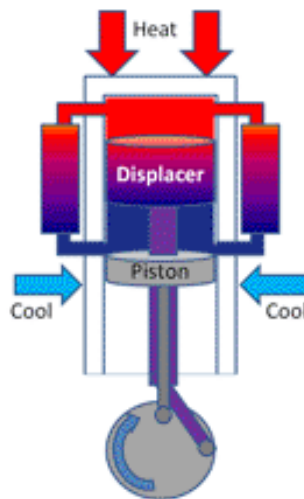


Figura 1.12 Configurazione Beta - Fase di riscaldamento isocoro [6].

- **Espansione:** il gas è trasferito totalmente nel volume di espansione dove, dopo essere stato riscaldato, si espande spingendo il pistone motore verso il punto morto inferiore. Contemporaneamente al

pistone, anche il displacer si sposta verso il basso per far sì che il volume, lato scambiatore freddo, resti costante e non vi sia passaggio di flusso attraverso il rigeneratore.

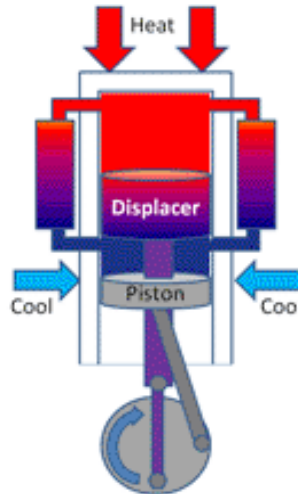


Figura 1.13 Configurazione Beta - Fase di espansione [6].

- **Raffreddamento isocoro:** la maggior parte del gas viene trasferita nel volume di compressione dalla parziale salita del dislocatore. Il raffreddamento avviene prevalentemente per cessione di calore al rigeneratore ed è completato ad opera dello scambiatore freddo. In questa fase si registra una consistente diminuzione di pressione.

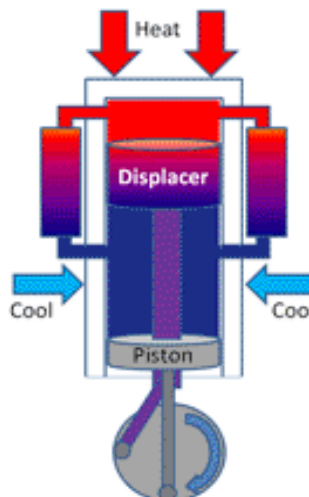


Figura 1.14 Configurazione Beta - Fase di raffreddamento isocoro [6].

- **Compressione:** si verifica la risalita del pistone che. Riducendo il volume della camera collocata nella zona inferiore del cilindro, comprime il fluido di lavoro raffreddato nella fase precedente. Idealmente il displacer rimane fisso al punto morto superiore per fare in modo che non vi sia passaggio di fluido verso la zona di espansione a contatto con il riscaldatore.

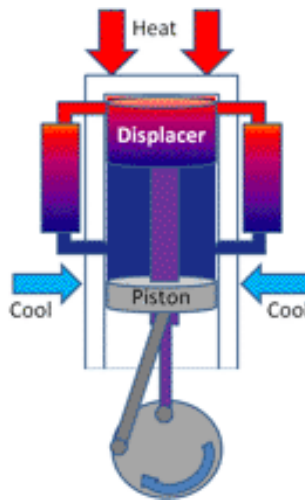


Figura 1.15 Configurazione Beta - Fase di compressione [6].

La fase di espansione, durante la quale il pistone motore realizza la corsa verso il punto morto inferiore, è quella in cui è compiuto lavoro. Si nota che le fasi di riscaldamento e raffreddamento possono essere ritenute isocore solo nell'ambito dell'analisi del ciclo ideale. In realtà durante la fase di riscaldamento si verifica via via l'espansione del gas che, grazie all'azione del dislocatore, passa nel condotto esterno di travaso e spinge verso il basso il pistone. Analogamente, durante la fase di raffreddamento si verifica la contrazione del gas che agevola la risalita del pistone.

Tra i vantaggi del motore Stirling in configurazione beta vi è la semplicità costruttiva e la compattezza del sistema. Le tenute possono essere di qualità inferiore e sono concentrate esclusivamente sul pistone. I volumi morti sono piuttosto contenuti e ciò consente benefici in termini di efficienza. Inoltre la compattezza e la possibilità di pressione medie elevate, fanno sì che la potenza specifica sia elevata. Questa configurazione, insieme a quella Alpha a doppio effetto, risulta la più promettente per applicazioni di micro-cogenerazione. Gli aspetti di maggiore criticità riguardano la modellazione termodinamica e meccanica.



### 1.2.3 Configurazione Gamma

Si tratta di una configurazione simile alla configurazione beta, la differenza sta nel fatto che il pistone motore è contenuto in un cilindro separato da quello del pistone dislocatore, nonostante i due pistoni siano collegati alla stessa trasmissione. Tale soluzione si pone come evoluzione della configurazione Beta, nella quale durante la fase di espansione si verifica che parte dell'espansione ha luogo nello spazio di compressione portando a una riduzione della potenza specifica. Tuttavia, ciò dipende dal moto non ideale del displacer e avviene anche nella configurazione Gamma con cinematismo biella-manovella.

Si nota come il volume di compressione sia diviso tra i due cilindri che costituiscono la macchina: è possibile scegliere di eseguire il raffreddamento solo sul cilindro di compressione come anche suddividerlo su entrambi i cilindri. Il vantaggio è la semplicità meccanica che rende tale soluzione adottabile nei motori a cilindri multipli. Questa soluzione, rispetto alle altre, presenta un maggiore ingombro (soprattutto se si mantiene il cinematismo biella-manovella) e i volumi morti risultano essere sensibilmente maggiori. Altri svantaggi quali i ritardi di scambio termico, i problemi di trafilamento e l'elevato livello vibratorio dovuto alla tipologia di cinematismo che muove il sistema, fanno sì che la configurazione Gamma abbia un utilizzo di nicchia, principalmente macchine di piccola taglia e modellini didattici.

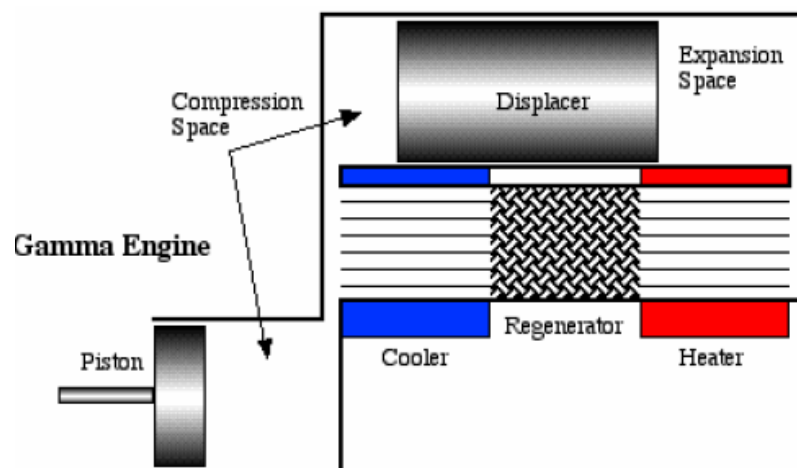


Figura 1.16 Configurazione Gamma [4].

### 1.3 WhisperGen EU1

L'unità cogenerativa montata presso il Laboratorio di Micro Cogenerazione (LMC) del Politecnico di Milano (gruppo GECOS – Group of Energy Conversion Systems), è un WhisperGen EU1 progettato dall'azienda neozelandese Whisper Tech Ltd e prodotto dalla spagnola EHE. Si tratta di un micro-cogeneratore a ciclo Stirling alimentato a gas naturale a pressione di rete, progettato per soddisfare i consumi domestici di riscaldamento ed energia elettrica fino a un massimo di 1000 W elettrici, con l'intento, quindi, di rimpiazzare la classica caldaia domestica.

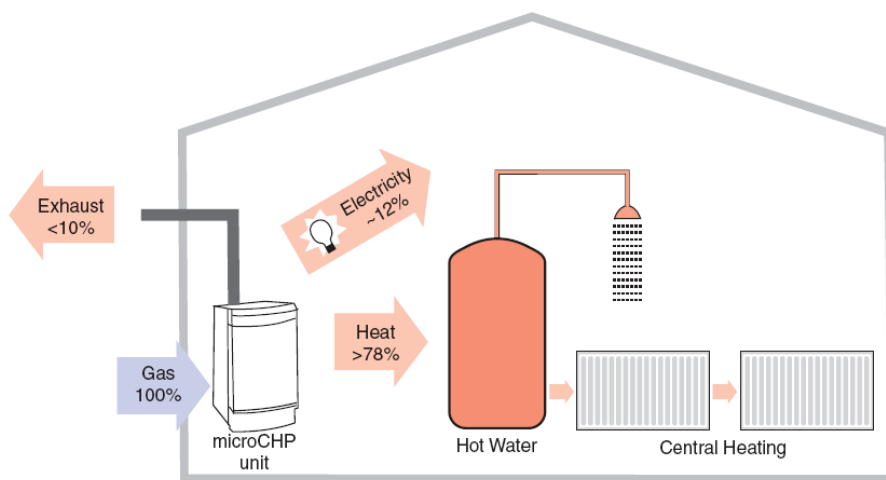


Figura 1.17 Esempio di applicazione dello WhisperGen EU1 [7].

Il motore Stirling presente nell'unità WhisperGen è costituito da un meccanismo Alpha a doppio effetto, illustrato nel paragrafo 1.2.1, a quattro pistoni (configurazione FCDA Four Cycle Double Acting) il cui moto è dato dall'espansione/contrazione del fluido di lavoro (azoto a 20 bar @ 25°C) dovuta al suo riscaldamento e successivo raffreddamento. Il meccanismo di conversione del moto da alternato a rotatorio, necessario per l'accoppiamento con il generatore ad induzione 4 poli singola fase, è denominato Wobble Yoke.

La macchina è dotata di due bruciatori catalitici premiscelati: il principale contribuisce alla produzione di potenza elettrica e termica, fino ad una potenza nominale di circa 8 kW termici, mentre il bruciatore secondario fornisce esclusivamente potenza termica per un totale di circa 14 kW di potenza elettrica. L'utilizzo con bassa potenza termica è fortemente penalizzante dal punto di vista del rendimento e quindi causa di un

maggior tempo di ritorno economico dell'investimento, pertanto sarebbe opportuno, in questi casi, prevedere l'utilizzo di un sistema di accumulo.

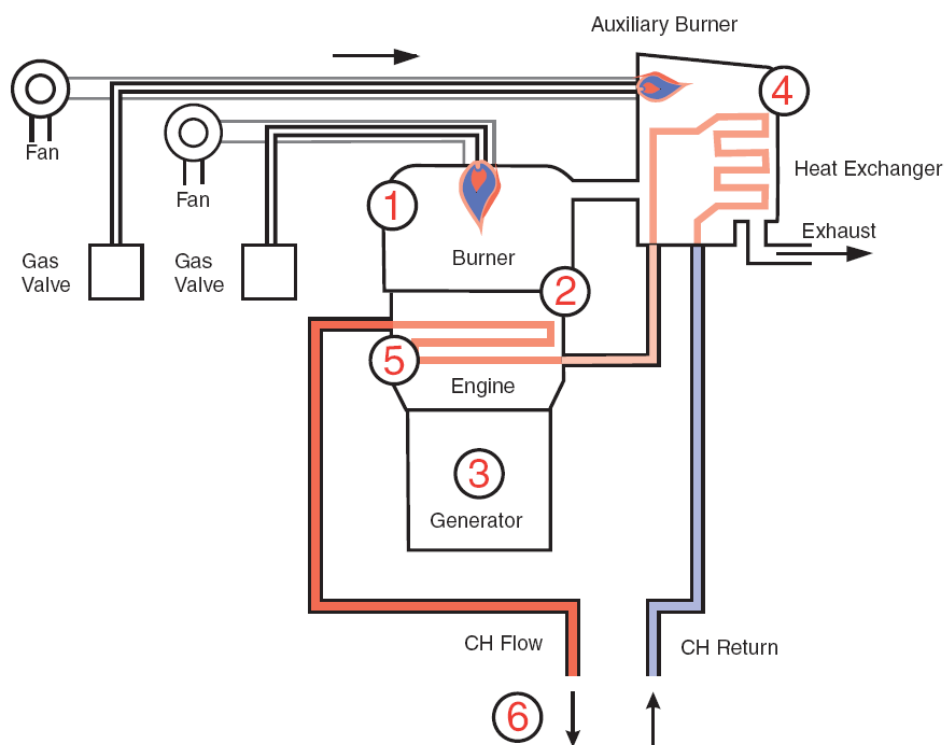


Figura 1.18 Schema d'impianto WhisperGen EU1 [7].

L'unità opera come di seguito:

1. Il gas naturale viene bruciato nella camera di combustione, situata all'estremità superiore del motore.
2. Il calore generato espande l'azoto all'interno del motore, muovendo di conseguenza i pistoni.
3. Il moto dei pistoni aziona il generatore, che produce potenza elettrica.
4. L'acqua di ritorno viene preriscaldata dai gas caldi di combustione.

5. L'acqua a questo punto passa attraverso a delle camicie nel motore, dove viene riscaldata ancora, e contemporaneamente raffredda la zona "fredda" del motore situata all'estremità inferiore.
6. L'acqua calda viene espulsa verso l'utenza termica finale.

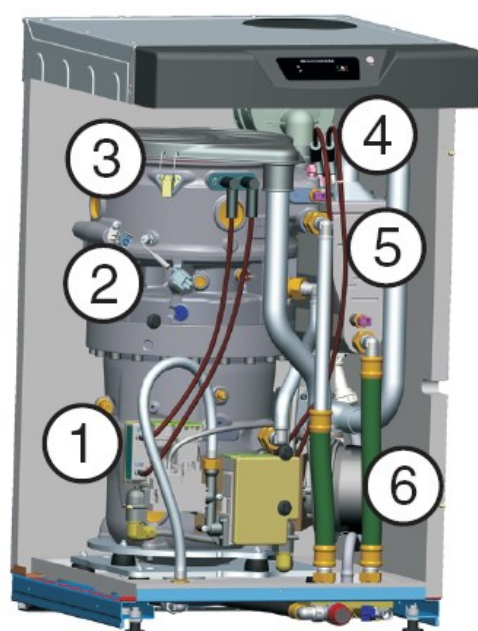
Di seguito sono elencate le principali caratteristiche tecniche del cogeneratore WhisperGen EU1:

---

<b>Combustibile:</b>	Gas naturale
<b>Potenza elettrica prodotta:</b>	1 kW
<b>Potenza elettrica assorbita:</b>	11-60 W
<b>Efficienza energetica:</b>	96%
<b>Dimensioni:</b>	49,1 x 83,8 x 56,3 cm
<b>Peso:</b>	142 kg
<b>Rumore:</b>	46 dB
<b>Potenza termica prodotta a 60-80°C:</b>	7,5 – 8,4 kW
<b>Potenza termica prodotta a 60-80°C con bruciatore secondario:</b>	13,2 – 14,5 kW

---

Tabella 1.2 Caratteristiche nominali del motore WhisperGen EU1.



Principali componenti dell'unità WhisperGen EU1:

1. Generatore elettrico
2. Motore Stirling
3. Bruciatore
4. Bruciatore ausiliario
5. Scambiatore di calore
6. Ventilatore centrifugo

Figura 1.19 Principali componenti dell'unità WhisperGen [7].

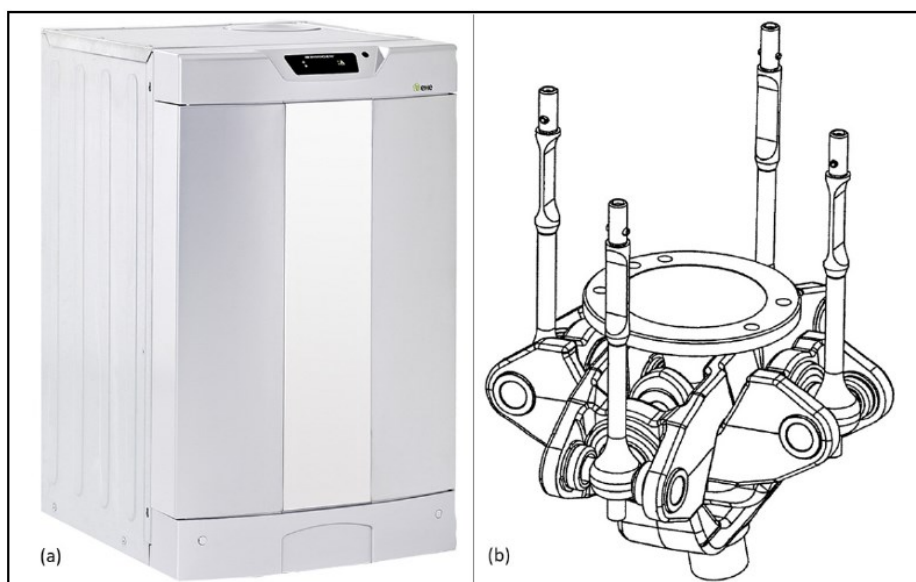


Figura 1.20 Vista esterna dell'unità WhisperGen (a) e cinematismo Wobble Yoke (b) [7].



## Capitolo 2

### Modello numerico per fluidi puri e miscele monofase / bifase

Nel presente capitolo sarà presentato il modello numerico realizzato per determinare le caratteristiche termodinamiche di acqua, gas puri e miscele monofase e bifase. La necessità di realizzare tale modello è nata durante le prime fasi di sperimentazione del motore Stirling, nelle quali il precedente foglio di calcolo, basato sull'applicativo per Excel *Refprop*, era di difficile condivisione su più computer e più piattaforme. Questo era dovuto al fatto che per funzionare, l'applicativo, fa riferimento ad indirizzi locali del PC su cui è installato. Ogni volta che il foglio di calcolo doveva essere utilizzato da un altro PC era necessario modificare tutti gli indirizzi locali, o in alternativa inserire nuovamente tutti i nuovi dati anche sul computer sulla quale si voleva lavorare, rendendo il processo di revisione complicato e laborioso.

Lo scopo principale di questo modello numerico, quindi, è di facilitare la condivisione del foglio di calcolo tra diversi computer, e di poter facilmente calcolare tutte le proprietà termodinamiche di fluidi puri e miscele con una precisione adeguata. Le due alternative su cui implementare il codice numerico sono state *Matlab*, e il linguaggio *VBA*, attraverso l'Editor di Visual Basic per Excel. Il primo è un ambiente di programmazione sofisticato e conosciuto nel settore dell'ingegneria, ma che richiede necessariamente l'installazione dell'omonimo software per poter essere utilizzato. Il secondo invece è un linguaggio di programmazione meno usato, ma che si integra perfettamente in Excel, e pertanto non richiede nient'altro tranne il famoso software di calcolo della Microsoft, su cui peraltro è già implementato il foglio di calcolo per il bilancio energetico del motore Stirling. Poiché lo scopo principale della realizzazione di questo modello matematico è quello di rendere facilmente condivisibile il foglio di calcolo, come già precedentemente detto, si è deciso di utilizzare VBA come linguaggio di programmazione. Inoltre si è deciso di implementare il codice in lingua inglese, ovvero tutti gli input di ciascuna funzione dovranno essere in lingua inglese, così come lo sono tutte le note inserite all'interno del programma che descrivono punto per punto i vari step del codice.

Il modello numerico realizzato, è quindi costituito da tre diversi moduli: “Water”, per le proprietà termodinamiche dell’acqua, “Gas”, per le proprietà termodinamiche dei gas puri (sono stati implementati i principali gas d’interesse ingegneristico), e “Mixture” per le proprietà termodinamiche delle miscele monofase e bifase. Ogni modulo viene chiamato dal foglio di calcolo tramite un’apposita funzione (LMC\_water, LMC\_gas, LMC\_mixture, dove “LMC” è l’acronimo di “Laboratorio di Micro Cogenerazione” presso il quale si sono svolte le sperimentazioni).

La principale difficoltà riscontrata nell’implementare il modello numerico, oltre al dover “imparare” un nuovo linguaggio di programmazione, è stata quella di trovare delle correlazioni numeriche facilmente implementabili e allo stesso tempo adeguate in termini di precisione e stabilità.

## 2.1 Visual Basic for Application (VBA)

Visual Basic for Application (VBA) è un’implementazione di Visual Basic inserita all’interno di applicazioni Microsoft, quali la suite Microsoft Office, e altri programmi come AutoCAD o WordPerfect, che però contengono solo un’implementazione parziale di VBA. Nonostante il suo stretto legame con *Visual Basic*, VBA non può essere usato per eseguire applicazioni *stand-alone*, ma è comunque possibile una certa interoperatività fra applicazioni (ad esempio è possibile creare un report in Word a partire da dati in Excel).

VBA è un linguaggio di programmazione ad alto livello, molto familiare alla logica del nostro linguaggio naturale, i cui principali oggetti sono *subroutine* e *function*. La subroutine, chiamata anche procedura macro, esegue automaticamente un insieme di operazioni, nella cartella, foglio o cella selezionate al momento del lancio. La function, invece, richiede come input almeno un parametro numerico o testuale per almeno una variabile indipendente.

## 2.2 Modulo “Water”

Nel modulo Water, come precedentemente accennato, è contenuta la stringa di codice per la determinazione delle proprietà termodinamiche dell’acqua, sia in fase liquida che vapore, in funzione di temperatura e pressione. L’implementazione di tale modello numerico è stata eseguita seguendo la pubblicazione “Release on the IAPWS Industrial Formulation



1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam” della IAPWS (The International Association for the Properties of Water and Steam).

La IAPWS è un’associazione internazionale no-profit, di cui fa parte anche l’Italia, con interesse nella determinazione delle proprietà termodinamiche di acqua e vapore, di particolare importanza nell’ambito dei cicli di produzione di potenza. I suoi principali obiettivi sono:

- Fornire formulazioni per la determinazione delle proprietà di vapore e acqua riconosciute a livello internazionale;
- Promuovere e coordinare la ricerca sul vapore, acqua e sistemi acquosi importanti per cicli termoelettrici;
- Raccogliere, valutare e diffondere i dati risultanti;
- Fornire un forum internazionale per lo scambio di esperienze, idee e risultati di ricerche sui mezzi acquosi ad alta temperatura.

La pubblicazione utilizzata per l’implementazione del modello numerico è nata principalmente per un uso industriale, e consiste in un’accurata approssimazione della "IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use.", comunemente detta IAPWS-95, che, come suggerito dal titolo, è adatta ad un uso prettamente scientifico. Il mondo industriale però ha esigenze diverse da quello scientifico; le proprietà dei fluidi possono essere richiamate milioni di volte durante le fasi di progettazione, pertanto la facilità d’implementazione e la velocità nell’eseguire i calcoli diventano aspetti decisivi. Da qui in avanti, con il termine IAPWS, si farà riferimento alla formulazione industriale, se non diversamente specificato.

La IAPWS consiste in un set di equazioni per differenti regioni che copre il seguente range di pressione e temperatura:

$$\begin{array}{ll} 273.15 \leq T \leq 1073.15 \text{ K} & P \leq 100 \text{ MPa} \\ 1073.15 \leq T \leq 2273.15 \text{ K} & P \leq 50 \text{ MPa} \end{array}$$

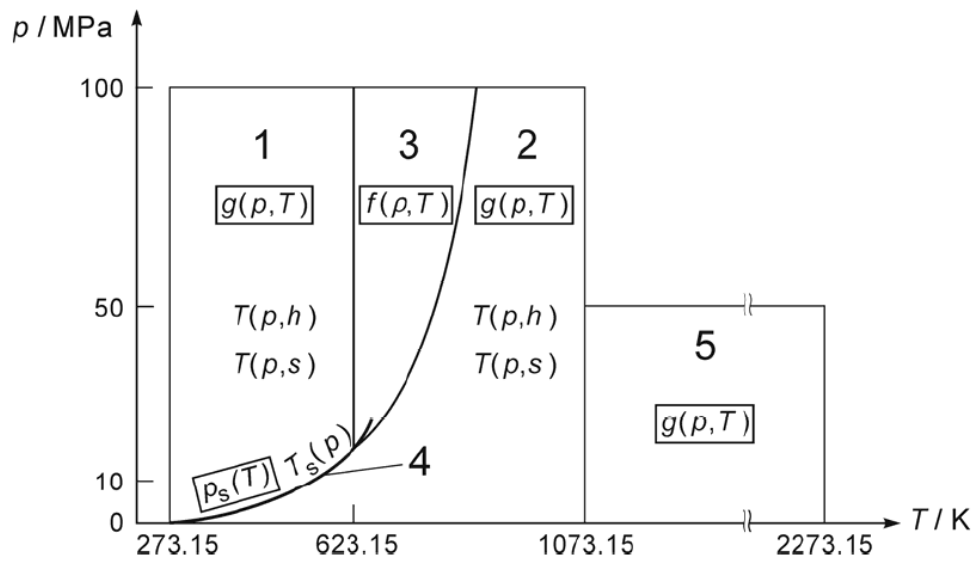


Figura 2.1 Suddivisione in regioni della IAPWS [9].

In figura 2.2 è raffigurata la suddivisione nelle 5 regioni in cui l'intero range di validità è stato suddiviso. L'equazione di base per descrivere le regioni 1, 2 e 5, è un'equazione fondamentale per l'energia libera di Gibbs in funzione di temperatura e pressione, mentre per la regione 3 viene utilizzata un'equazione fondamentale per l'energia libera di Helmholtz, funzione di densità e pressione, e la curva di saturazione nella forma  $p_s(T)$ . Le proprietà termodinamiche calcolate nativamente dalla IAPWS sono su base massica, ma all'interno della VBA, tramite un opportuno comando, è possibile convertirle in base molare.

I limiti di ciascuna regione possono essere direttamente individuati dalla figura 2.2, ad eccezione del confine tra le regioni 2 e 3; questo confine è individuato dalla cosiddetta equazione B-23, qui di seguito riportata:

$$\pi = n_1 + n_2\theta + n_3\theta^2 \quad (2.1)$$

dove  $\pi = p/p^*$  e  $\theta = T/T^*$  con  $p^* = 1 \text{ MPa}$  e  $T^* = 1 \text{ K}$ . I coefficienti da  $n_1$  a  $n_3$  sono riportati nella tabella 2.1.

In alternativa l'equazione (2.1) può anche essere espressa come:

$$\theta = n_4 + [(\pi - n_5)/n_3]^{1/2} \quad (2.2)$$

L'equazione (2.1) descrive approssimativamente una line isoentropica; i valori di entropia lungo questa curva di delimitazione variano tra  $s = 5.047 \text{ kJ Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $s = 5.261 \text{ kJ Kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

$i$	$n_i$	$i$	$n_i$
1	$0.348\ 051\ 856\ 289\ 69 \times 10^3$	4	$0.572\ 544\ 598\ 627\ 46 \times 10^3$
2	$-0.116\ 718\ 598\ 799\ 75 \times 10^1$	5	$0.139\ 544\ 598\ 627\ 46 \times 10^2$
3	$0.101\ 929\ 700\ 393\ 26 \times 10^{-2}$		

Tabella 2.1 Valori numerici per i coefficienti delle equazioni (2.1) e (2.2).

### 2.2.1 Regione 1

Come già accennato in precedenza, l'equazione di partenza per la determinazione delle proprietà termodinamiche della regione 1, è una equazione fondamentale per l'energia specifica di Gibbs. Questa equazione è espressa nella forma adimensionale:

$$\frac{g(p, T)}{RT} = \gamma(\pi, \tau) = \sum_{i=1}^{34} n_i (7.1 - \pi)^{I_i} (\tau - 1.222)^{J_i} \quad (2.2)$$

dove  $\pi = p/p^*$  e  $\tau = T/T^*$  con  $p^* = 16.53 \text{ MPa}$  e  $T^* = 1386 \text{ K}$ .

I coefficienti  $n_i$  e gli esponenti  $I_i$  e  $J_i$  sono riportati nell'*Allegato 1*.

Tutte le proprietà termodinamiche possono essere derivate direttamente dall'equazione (2.2) usando delle appropriate combinazioni dell'energia libera di Gibbs e delle sue derivate. Tutte le relazioni tra le proprietà termodinamiche e  $\gamma$  e le sue derivate sono riportate nella Tabella 2.2, mentre le derivate di  $\gamma$  sono riportate nella Tabella 2.3.

Fin dalla "5<sup>th</sup> International Conference on the Properties of Steam" a Londra nel 1956, l'energia specifica e l'entropia specifica di liquido saturo nel punto triplo sono state fissate pari a zero. Pertanto i coefficienti  $n_i$  sono stati sviluppati in tal senso, restituendo un valore di entalpia specifica nel punto triplo pari a:

$$h'_t = 0.611\ 783 \text{ J Kg}^{-1}.$$

Proprietà	Relazione
Volume specifico: $v = (\partial g / \partial p)_T$	$v(\pi, \tau) \frac{P}{RT} = \pi \gamma_\pi$
Energia interna specifica: $u = g - T(\partial g / \partial T)_P - p(\partial g / \partial p)_T$	$\frac{u(\pi, \tau)}{RT} = \tau \gamma_\tau - \pi \gamma_\pi$
Entropia specifica: $s = -(\partial g / \partial T)_p$	$\frac{s(\pi, \tau)}{R} = \tau \gamma_\tau - \gamma$
Entalpia specifica: $h = g - T(\partial g / \partial T)_P$	$\frac{h(\pi, \tau)}{RT} = \tau \gamma_\tau$
Calore specifico isobarico: $c_p = (\partial h / \partial T)_p$	$\frac{c_p(\pi, \tau)}{R} = -\tau^2 \gamma_{\tau\tau}$
Calore specifico isocoro: $c_v = (\partial u / \partial T)_v$	$\frac{c_v(\pi, \tau)}{R} = -\tau^2 \gamma_{\tau\tau} - \frac{(\gamma_\pi - \tau \gamma_{\pi\tau})^2}{\gamma_{\pi\pi}}$
Velocità del suono: $w = v[-(\partial p / \partial v)_s]^{1/2}$	$w^2(\pi, \tau) = \frac{\gamma_\pi^2}{\frac{(\gamma_\pi - \tau \gamma_{\pi\tau})^2}{\tau^2 \gamma_{\tau\tau}} - \gamma_{\pi\pi}}$
$\gamma_\pi = \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial \pi} \right]_\tau, \gamma_{\pi\pi} = \left[ \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \pi^2} \right]_\tau, \gamma_\tau = \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial \tau} \right]_\pi, \gamma_{\tau\tau} = \left[ \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \tau^2} \right]_\pi, \gamma_{\pi\tau} = \left[ \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \pi \partial \tau} \right]$	

Tabella 2.2 Relazioni proprietà termodinamiche – Regione 1.

$$\begin{aligned}\gamma &= \sum_{i=1}^{34} n_i (7.1 - \pi)^{l_i} (\tau - 1.222)^{J_i} \\ \gamma_\pi &= \sum_{i=1}^{34} -n_i l_i (7.1 - \pi)^{l_i - 1} (\tau - 1.222)^{J_i} \\ \gamma_{\pi\pi} &= \sum_{i=1}^{34} n_i l_i (l_i - 1) (7.1 - \pi)^{l_i - 2} (\tau - 1.222)^{J_i} \\ \gamma_\tau &= \sum_{i=1}^{34} n_i (7.1 - \pi)^{l_i - 1} J_i (\tau - 1.222)^{J_i - 1} \\ \gamma_{\tau\tau} &= \sum_{i=1}^{34} n_i (7.1 - \pi)^{l_i} J_i (J_i - 1) (\tau - 1.222)^{J_i - 2} \\ \gamma_{\pi\tau} &= \sum_{i=1}^{34} -n_i l_i (7.1 - \pi)^{l_i - 1} (\tau - 1.222)^{J_i - 1}\end{aligned}$$

Tabella 2.3 Derivate dell'energia libera di Gibbs.

Dalla Tabella 2.2, si può vedere come tutte le proprietà termodinamiche d'interesse possono essere calcolate a partire dall'espressione dell'energia libera di Gibbs e delle sue derivate.

I limiti di validità della regione 1 risultano:

$$273.15 \text{ K} \leq T \leq 623.15 \text{ K} \quad p_s(T) \leq p \leq 100 \text{ MPa}$$

### 2.2.2 Regione 2

Anche per questa regione l'equazione di partenza è l'equazione fondamentale per l'energia libera di Gibbs  $g(p, T)$ , espressa nella sua forma adimensionale. In questo caso, però, la formulazione adimensionale è la risultante di due contributi separati: una prima parte relativa ai gas ideali  $\gamma^o$ , e una parte residua  $\gamma^r$ .

$$\frac{g(p, T)}{RT} = \gamma(\pi, \tau) = \gamma^o(\pi, \tau) + \gamma^r(\pi, \tau) \quad (2.3)$$

dove  $\pi = p/p^*$  e  $\tau = T/T^*$  con  $p^* = 1 \text{ MPa}$  e  $T^* = 540 \text{ K}$ .

L'equazione per la parte relativa ai gas ideali dell'energia libera di Gibbs adimensionalizzata risulta:

$$\gamma^o(\pi, \tau) = \ln \pi + \sum_{i=1}^9 n_i^o \tau^{J_i^o} \quad (2.4)$$

La parte residua  $\gamma^r$ , invece, risulta essere:

$$\gamma^r(\pi, \tau) = \sum_{i=1}^{43} n_i \pi^{J_i} (\tau - 0.5)^{J_i} \quad (2.5)$$

dove  $\pi = p/p^*$  e  $\tau = T/T^*$  con  $p^* = 1$  MPa e  $T^* = 540$  K. I coefficienti presenti nell'equazione (2.4) e (2.5) sono riportati nell'*Allegato 2*.

Proprietà	Relazione
Volume specifico: $v = (\partial g / \partial p)_T$	$v(\pi, \tau) \frac{P}{RT} = \pi(\gamma_\pi^o + \gamma_\pi^r)$
Energia interna specifica: $u = g - T(\partial g / \partial T)_p - p(\partial g / \partial p)_T$	$\frac{u(\pi, \tau)}{RT} = \tau(\gamma_\tau^o + \gamma_\tau^r) - \pi(\gamma_\pi^o + \gamma_\pi^r)$
Entropia specifica: $s = -(\partial g / \partial T)_p$	$\frac{s(\pi, \tau)}{R} = \tau(\gamma_\tau^o + \gamma_\tau^r) - (\gamma^o + \gamma^r)$
Entalpia specifica: $h = g - T(\partial g / \partial T)_p$	$\frac{h(\pi, \tau)}{RT} = \tau(\gamma_\tau^o + \gamma_\tau^r)$
Calore specifico isobarico: $C_p = (\partial h / \partial T)_p$	$\frac{C_p(\pi, \tau)}{R} = -\tau^2(\gamma_{\tau\tau}^o + \gamma_{\tau\tau}^r)$
Calore specifico isocoro: $C_v = (\partial u / \partial T)_v$	$\frac{C_v(\pi, \tau)}{R} = -\tau^2(\gamma_{\tau\tau}^o + \gamma_{\tau\tau}^r) - \frac{(1 + \pi\gamma_\pi^r - \tau\pi\gamma_{\pi\tau}^r)^2}{1 - \pi^2\gamma_{\pi\pi}^r}$
Velocità del suono: $w = v[-(\partial p / \partial v)_s]^{1/2}$	$w^2(\pi, \tau) = \frac{1 + 2\pi\gamma_\pi^r + \pi^2\gamma_\pi^{r2}}{(1 - \pi^2\gamma_{\pi\pi}^r) + \frac{(1 + \pi\gamma_\pi^r - \tau\pi\gamma_{\pi\tau}^r)}{\tau^2(\gamma_{\tau\tau}^o + \gamma_{\tau\tau}^r)}}$

Tabella 2.4 Relazioni proprietà termodinamiche – Regione 2.

Come per la regione 1, di seguito sono elencate tutte le componenti delle derivate dell'energia libera di Gibbs nella sua forma adimensionale, necessarie per il calcolo delle proprietà termodinamiche dell'acqua all'interno della regione 2. Nella Tabella 2.5 sono presenti le derivate della componente ideale  $\gamma^o$ , mentre nella Tabella 2.6 sono presenti le derivate della componente relativa  $\gamma^r$ .

$$\gamma^o = \ln \pi + \sum_{i=1}^9 n_i^o \tau^{J_i^o}$$

$$\gamma_{\pi}^o = 1/\pi + 0$$

$$\gamma_{\pi\pi}^o = -1/\pi^2 + 0$$

$$\gamma_{\tau}^o = 0 + \sum_{i=1}^9 n_i^o J_i^o \tau^{J_i^o - 1}$$

$$\gamma_{\tau\tau}^o = 0 + \sum_{i=1}^9 n_i^o J_i^o (J_i^o - 1) \tau^{J_i^o - 2}$$

$$\gamma_{\pi\tau}^o = 0 + 0$$

---


$$\gamma_{\pi}^o = \left[ \frac{\partial \gamma^o}{\partial \pi} \right]_{\tau}, \gamma_{\pi\pi}^o = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^o}{\partial \pi^2} \right]_{\tau}, \gamma_{\tau}^o = \left[ \frac{\partial \gamma^o}{\partial \tau} \right]_{\pi},$$

$$\gamma_{\tau\tau}^o = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^o}{\partial \tau^2} \right]_{\pi}, \gamma_{\pi\tau}^o = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^o}{\partial \pi \partial \tau} \right]$$

Tabella 2.5 Derivate della parte di gas ideale dell'energia libera di Gibbs.

$$\begin{aligned} \gamma^r &= \sum_{i=1}^{43} n_i \pi^{l_i} (\tau - 0.5)^{J_i} \\ \gamma_{\pi}^r &= \sum_{i=1}^{43} n_i \pi^{l_i-1} (\tau - 0.5)^{J_i} \\ \gamma_{\pi\pi}^r &= \sum_{i=1}^{43} n_i l_i (l_i - 1) \pi^{l_i-2} (\tau - 0.5)^{J_i} \\ \gamma_{\tau}^r &= \sum_{i=1}^{43} n_i \pi^{l_i} J_i (\tau - 0.5)^{J_i-1} \\ \gamma_{\tau\tau}^r &= \sum_{i=1}^{43} n_i \pi^{l_i} J_i (J_i - 1) (\tau - 0.5)^{J_i-2} \\ \gamma_{\pi\tau}^r &= \sum_{i=1}^{43} n_i l_i \pi^{l_i-1} J_i (\tau - 0.5)^{J_i-1} \end{aligned}$$

---


$$\begin{aligned} \gamma_{\pi}^r &= \left[ \frac{\partial \gamma^r}{\partial \pi} \right]_{\tau}, \quad \gamma_{\pi\pi}^r = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^r}{\partial \pi^2} \right]_{\tau}, \quad \gamma_{\tau}^r = \left[ \frac{\partial \gamma^r}{\partial \tau} \right]_{\pi}, \\ \gamma_{\tau\tau}^r &= \left[ \frac{\partial^2 \gamma^r}{\partial \tau^2} \right]_{\pi}, \quad \gamma_{\pi\tau}^r = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^r}{\partial \pi \partial \tau} \right] \end{aligned}$$

Tabella 2.6 Derivate della parte residua dell'energia libera di Gibbs.

L'equazione (2.3), e quindi tutte le proprietà ad essa correlate, vale per il seguente range di pressione e temperatura:

$$\begin{aligned} 273.15 \text{ K} \leq T \leq 623.15 \text{ K} & \quad 0 \leq p \leq p_s(T)_{Eq.(2.6)} \\ 623.15 \text{ K} < T \leq 863.15 \text{ K} & \quad 0 \leq p \leq p_s(T)_{Eq.(2.1)} \\ 863.15 \text{ K} < T \leq 1073.15 \text{ K} & \quad 0 \leq p \leq 100 \text{ MPa} \end{aligned}$$

I primi due range di pressione sono a loro volta delimitati superiormente da un valore di pressione che dipende dalla temperatura. L'equazione (2.1) cui fa riferimento il secondo intervallo, già introdotta nel capitolo 2.2, rappresenta il confine tra la regione 2 e la regione 3.



L'equazione (2.6), invece, rappresenta l'equazione della pressione di saturazione in funzione della temperatura:

$$\frac{p_s}{p^*} = \left[ \frac{2C}{-B + (B^2 - 4AC)^{1/2}} \right]^4 \quad (2.6)$$

Dove  $p^* = 1\text{MPa}$ , e:

$$A = \vartheta^2 + n_1\vartheta + n_2$$

$$B = n_3\vartheta^2 + n_4\vartheta + n_5$$

$$C = n_6\vartheta^2 + n_7\vartheta + n_8$$

Dove  $\vartheta$  rappresenta:

$$\vartheta = \frac{T_s}{T^*} + \frac{n_9}{(T_s/T^*) - n_{10}} \quad (2.6)$$

con  $p^* = 1\text{MPa}$  e  $T^* = 1\text{ K}$ . I valori dei coefficienti  $n_i$  sono riportati nell'Allegato 2.

### 2.2.3 Regione 3

Per la regione 3 l'equazione di partenza è un'equazione fondamentale per l'energia libera di Helmholtz, anch'essa nella sua forma adimensionale:

$$\frac{f(\rho, T)}{RT} = \phi(\delta, \tau) = n_1 \ln \delta + \sum_{i=2}^{40} n_i \delta^{i_i} \tau^{j_i} \quad (2.7)$$

dove  $\delta = \rho / \rho^*$ ,  $\tau = T^* / T$  con  $\rho^* = 322\text{ kg m}^{-3}$ ,  $T^* = 647.096\text{ K}$ .

Come si vede l'equazione fondamentale, e quindi le sue derivate attraverso le quali calcolare le proprietà termodinamiche, sono funzione della densità, a sua volta variabile all'interno della Regione 3.

Per la determinazione della densità in funzione della temperatura e pressione (gli input del modello termodinamico), la IAPWS fornisce una release supplementare denominata *“Supplementary Release on Backward Equations for Specific Volume as a Function of Pressure and Temperature*

$v(p,T)$  for Region 3 of the IAPWS Industrial formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam”.

La Regione 3 viene a sua volta divisa in 20 sotto-regioni, caratterizzate da coefficienti e modelli numerici differenti.

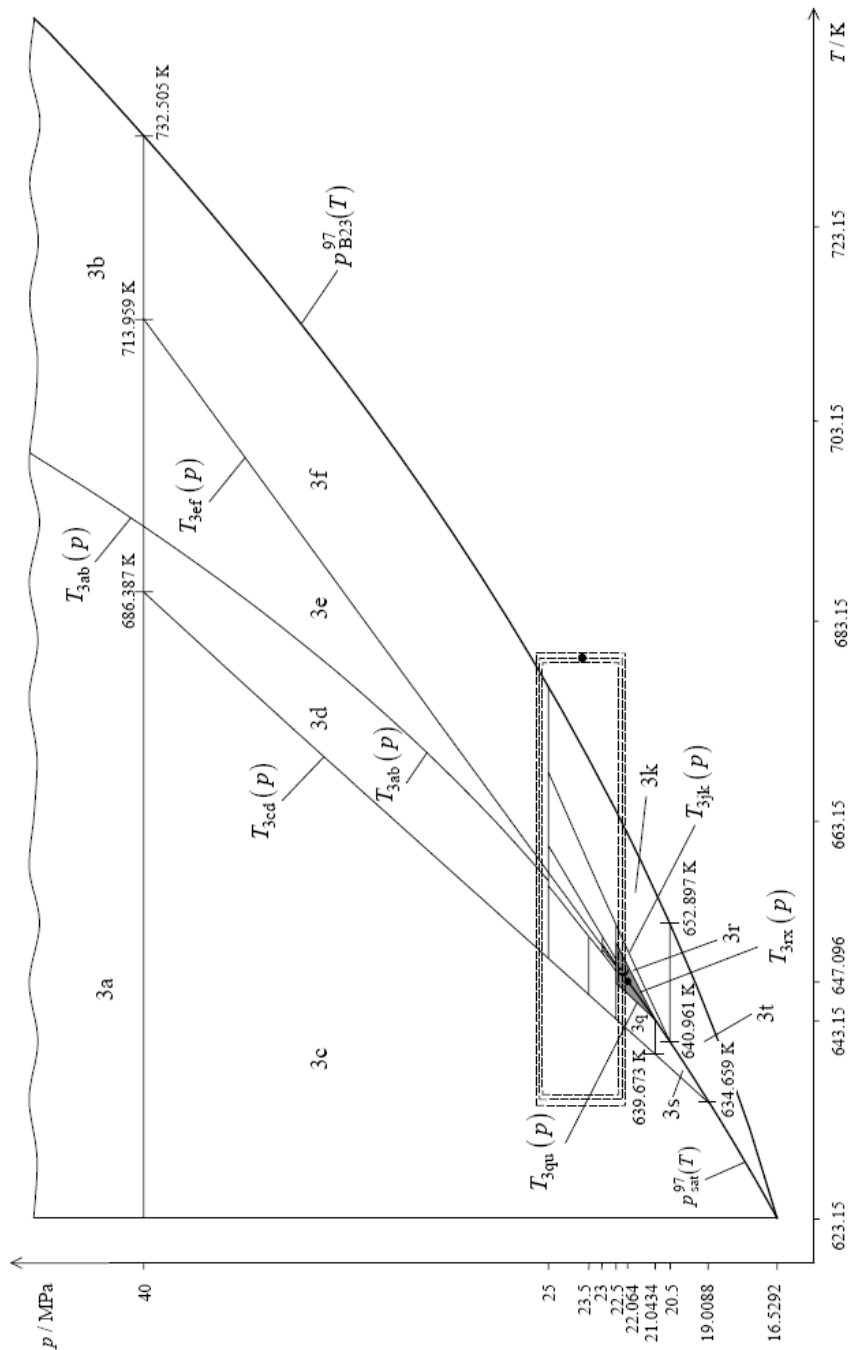


Figura 2.2 Suddivisione in sotto-regione per la Regione 3 [10].

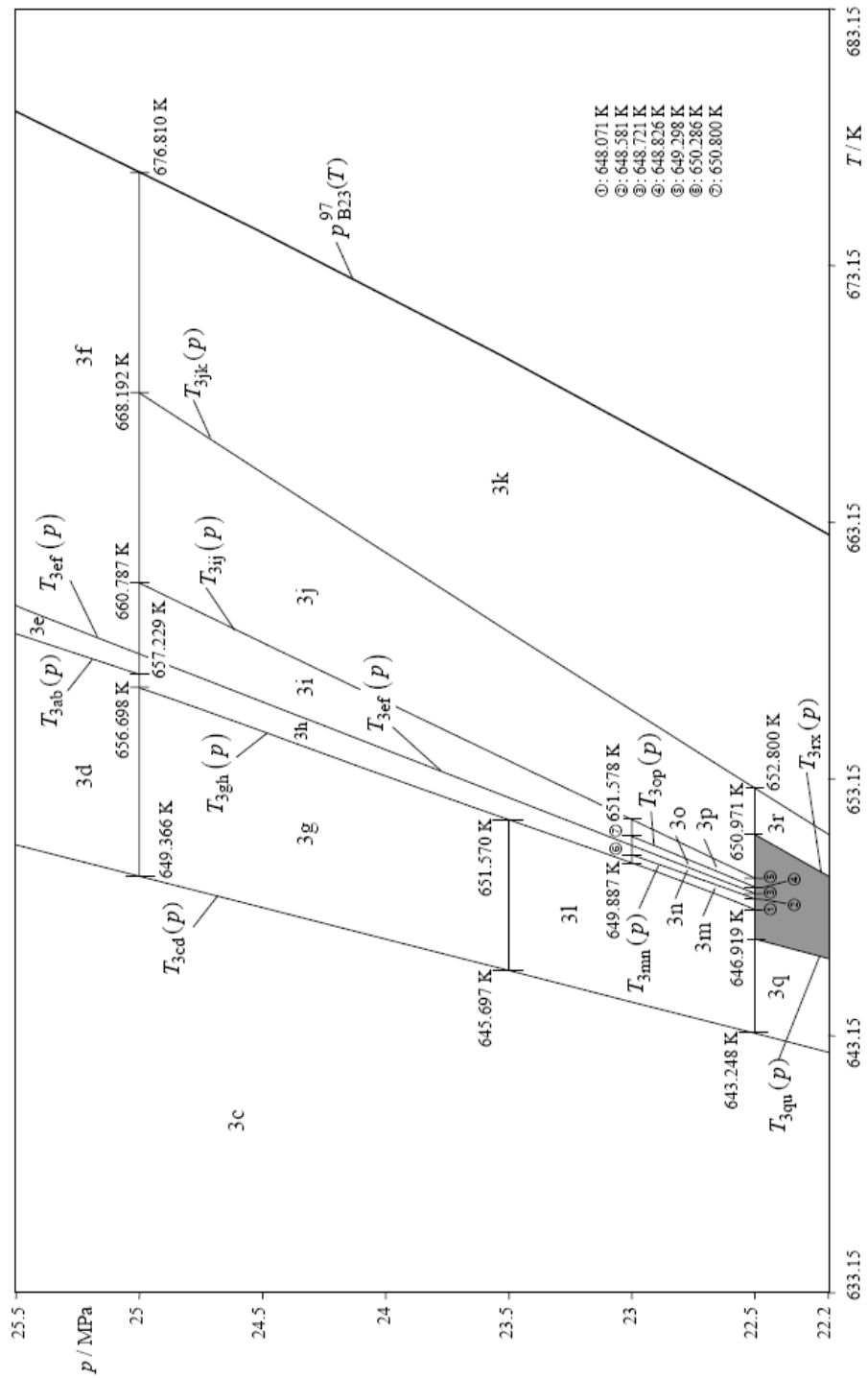


Figura 2.3 Ingrandimento delle sotto-regioni da 3c a 3r [10].

È evidente la notevole difficoltà nell'individuare correttamente i confini delle 20 sotto-regioni, nonché la consistente quantità di dati necessari per calcolare tutte le proprietà. Considerando l'elevato range di temperatura cui si rivolge questa regione, si è deciso di non implementarla, almeno per ora, all'interno del modello matematico.

#### 2.2.4 Regione 4

La Regione 4 rappresenta la linea di saturazione dell'acqua, descritta da un'equazione quadratica che può essere direttamente risolta per quanto riguarda pressione di saturazione  $p_s$  e temperatura di saturazione  $T_s$ .

$$\beta^2\theta^2 + n_1\beta^2\theta + n_2\beta^2 + n_3\beta\theta^2 + n_4\beta\theta + n_5\beta + n_6\theta^2 + n_7\theta + n_8 = 0 \quad (2.8)$$

Dove,

$$\beta = (p_s/p^*)^{1/4} \quad (2.8a)$$

$$\theta = \frac{T_s}{T^*} + \frac{n_9}{(T_s/T^*) - n_{10}} \quad (2.8b)$$

Con  $p^* = 1\text{MPa}$  e  $T^* = 1\text{ K}$ . I valori dei coefficienti  $n_i$  sono riportati nell'*Allegato 3*.

La soluzione dell'equazione (2.8), in merito alla pressione di saturazione, risulta essere:

$$\frac{p_s}{p^*} = \left[ \frac{2C}{-B + (B^2 - 4AC)^{1/2}} \right]^4 \quad (2.9)$$

Nella quale  $p^* = 1\text{MPa}$ , e:

$$A = \vartheta^2 + n_1\vartheta + n_2$$

$$B = n_3\vartheta^2 + n_4\vartheta + n_5$$

$$C = n_6\vartheta^2 + n_7\vartheta + n_8$$

La soluzione in termini di temperatura di saturazione è:

$$\frac{T_s}{T^*} = \frac{n_{10} + D - [(n_{10} + D)^2 - 4(n_9 + n_{10}D)]^{1/2}}{2} \quad (2.10)$$

dove  $T^* = 1\text{ K}$ , e

$$D = \frac{2G}{-F - (F^2 - 4EG)^{1/2}}$$

$$E = \beta^2 + n_3\beta + n_6$$

$$F = n_1\beta^2 + n_4\beta + n_7$$

$$G = n_2\beta^2 + n_5\beta + n_8$$

con  $\beta$  in accordo all'equazione (2.8a).

Il range di validità delle equazioni (2.8), (2.9) e (2.10) è:

$$273.15 \text{ K} \leq T \leq 647.096 \text{ K}$$

$$611.213 \text{ Pa} \leq p \leq 22.064 \text{ MPa}$$

### 2.2.5 Regione 5

Anche per la regione 5, ad alta temperatura, l'equazione di partenza è l'equazione fondamentale per l'energia libera di Gibbs  $g(p, T)$ , espressa nella sua forma adimensionale. Come nel caso della regione 2, la formulazione adimensionale è la risultante di due contributi separati: una prima parte relativa ai gas ideali  $\gamma^o$ , e una parte residua  $\gamma^r$ .

$$\frac{g(p, T)}{RT} = \gamma(\pi, \tau) = \gamma^o(\pi, \tau) + \gamma^r(\pi, \tau) \quad (2.11)$$

dove  $\pi = p/p^*$  e  $\tau = T/T^*$  con  $p^* = 1 \text{ MPa}$  e  $T^* = 1000 \text{ K}$ .

L'equazione per la parte relativa ai gas ideali dell'energia libera di Gibbs adimensionalizzata risulta:

$$\gamma^o(\pi, \tau) = \ln \pi + \sum_{i=1}^6 n_i^o \tau^{J_i^o} \quad (2.12)$$

La parte residua  $\gamma^r$ , invece, risulta essere:

$$\gamma^r(\pi, \tau) = \sum_{i=1}^6 n_i \pi^{L_i} \tau^{J_i} \quad (2.13)$$

dove  $\pi = p/p^*$  e  $\tau = T/T^*$  con  $p^* = 1$  MPa e  $T^* = 1000$  K. I coefficienti presenti nell'equazione (2.4) e (2.5) sono riportati nell'*Allegato 4*.

Come per le altre regioni del modulo "Water", nelle Tabelle 2.7, 2.8 e 2.9 sono riportate le derivate della componente ideale  $\gamma^o$  e residua  $\gamma^r$  dell'equazione (2.11) e le correlazioni per le proprietà termodinamiche.

---


$$\gamma^o = \ln \pi + \sum_{i=1}^6 n_i^o \tau^{J_i^o}$$

$$\gamma_{\pi}^o = 1/\pi + 0$$

$$\gamma_{\pi\pi}^o = -1/\pi^2 + 0$$

$$\gamma_{\tau}^o = 0 + \sum_{i=1}^6 n_i^o J_i^o \tau^{J_i^o - 1}$$

$$\gamma_{\tau\tau}^o = 0 + \sum_{i=1}^6 n_i^o J_i^o (J_i^o - 1) \tau^{J_i^o - 2}$$

$$\gamma_{\pi\tau}^o = 0 + 0$$

---


$$\gamma_{\pi}^o = \left[ \frac{\partial \gamma^o}{\partial \pi} \right]_{\tau}, \gamma_{\pi\pi}^o = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^o}{\partial \pi^2} \right]_{\tau}, \gamma_{\tau}^o = \left[ \frac{\partial \gamma^o}{\partial \tau} \right]_{\pi},$$

$$\gamma_{\tau\tau}^o = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^o}{\partial \tau^2} \right]_{\pi}, \gamma_{\pi\tau}^o = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^o}{\partial \pi \partial \tau} \right]$$

Tabella 2.7 Derivate della parte di gas ideale dell'energia libera di Gibbs.

$$\gamma^r = \sum_{i=1}^6 n_i \pi^{I_i} \tau^{J_i}$$

$$\gamma_{\pi}^r = \sum_{i=1}^6 n_i I_i \pi^{I_i-1} \tau^{J_i}$$

$$\gamma_{\pi\pi}^r = \sum_{i=1}^6 n_i I_i (I_i - 1) \pi^{I_i-2} \tau^{J_i}$$

$$\gamma_{\tau}^r = \sum_{i=1}^6 n_i \pi^{I_i} J_i \tau^{J_i-1}$$

$$\gamma_{\tau\tau}^r = \sum_{i=1}^6 n_i \pi^{I_i} J_i (J_i - 1) \tau^{J_i-2}$$

$$\gamma_{\pi\tau}^r = \sum_{i=1}^6 n_i I_i \pi^{I_i-1} J_i \tau^{J_i-1}$$

$$\gamma_{\pi}^r = \left[ \frac{\partial \gamma^r}{\partial \pi} \right]_{\tau}, \gamma_{\pi\pi}^r = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^r}{\partial \pi^2} \right]_{\tau}, \gamma_{\tau}^r = \left[ \frac{\partial \gamma^r}{\partial \tau} \right]_{\pi},$$

$$\gamma_{\tau\tau}^r = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^r}{\partial \tau^2} \right]_{\pi}, \gamma_{\pi\tau}^r = \left[ \frac{\partial^2 \gamma^r}{\partial \pi \partial \tau} \right]$$

Tabella 2.8 Derivate della parte residua dell'energia libera di Gibbs.

**Proprietà**

**Relazione**

Volume specifico:  
 $v = (\partial g / \partial p)_T$

$$v(\pi, \tau) \frac{P}{RT} = \pi(\gamma_{\pi}^o + \gamma_{\pi}^r)$$

Energia interna specifica:  
 $u = g - T(\partial g / \partial T)_p - p(\partial g / \partial p)_T$

$$\frac{u(\pi, \tau)}{RT} = \tau(\gamma_{\tau}^o + \gamma_{\tau}^r) - \pi(\gamma_{\pi}^o + \gamma_{\pi}^r)$$

Entropia specifica:  
 $s = -(\partial g / \partial T)_p$

$$\frac{s(\pi, \tau)}{R} = \tau(\gamma_{\tau}^o + \gamma_{\tau}^r) - (\gamma^o + \gamma^r)$$

Entalpia specifica: $h = g - T(\partial g/\partial T)_p$	$\frac{h(\pi, \tau)}{RT} = \tau(\gamma_{\tau}^o + \gamma_{\tau}^r)$
Calore specifico isobarico: $C_p = (\partial h/\partial T)_p$	$\frac{C_p(\pi, \tau)}{R} = -\tau^2(\gamma_{\tau\tau}^o + \gamma_{\tau\tau}^r)$
Calore specifico isocoro: $C_v = (\partial u/\partial T)_v$	$\frac{C_v(\pi, \tau)}{R} = -\tau^2(\gamma_{\tau\tau}^o + \gamma_{\tau\tau}^r) - \frac{(1 + \pi\gamma_{\pi}^r - \tau\pi\gamma_{\pi\tau}^r)^2}{1 - \pi^2\gamma_{\tau\tau}^r}$
Velocità del suono: $w = v[-(\partial p/\partial v)_s]^{1/2}$	$w^2(\pi, \tau) = \frac{1 + 2\pi\gamma_{\pi}^r + \pi^2\gamma_{\pi}^{r2}}{(1 - \pi^2\gamma_{\pi\pi}^r) + \frac{(1 + \pi\gamma_{\pi}^r - \tau\pi\gamma_{\pi\tau}^r)}{\tau^2(\gamma_{\tau\tau}^o + \gamma_{\tau\tau}^r)}}$

---

Tabella 2.9 Relazioni proprietà termodinamiche – Regione 5.

L'equazione (2.11) ha validità nel campo di pressioni e temperature:

$$1073.15 \text{ K} \leq T \leq 2273.15 \text{ K}$$

$$0 \leq p \leq 50 \text{ MPa}$$

### 2.2.6 Struttura modulo “Water”

In generale, i tre moduli della VBA, sono strutturati come segue: la prima parte, “*Declarations*”, nella quale sono dichiarate le principali variabili e costanti, necessarie per il calcolo numerico. Successivamente è presente una sezione denominata “*Gateways Function*”, nel quale viene strutturata la funzione pubblica con cui l'utente richiama il modulo, e che ha il compito di richiamare le diverse funzioni necessarie per il calcolo della proprietà richiesta dall'utente (*subroutine* nel caso si voglia eseguire una serie di operazioni, o *private function* nel caso si voglia restituire un valore). In pratica, per quanto riguarda il modulo Water, a seconda della proprietà termodinamica richiesta, e della temperatura e pressione impostata, la sezione *Gateways Functions* fa in modo di implementare i calcoli necessari alla sola proprietà termodinamica richiesta, evitando quindi di fare calcoli inutili e dispendiosi. Per ultima è presente la sezione “*Property Functions*”, nella quale sono inserite tutte le funzioni richiamate dalla *Gateways Functions*.

Il modulo “Water” è richiamato dalla *function* “*LMC\_water*”, nella quale sono implementate le 5 regioni come descritto nei paragrafi precedenti. La



funzione necessita come input la proprietà termodinamica desiderata e la base cui fare riferimento (massica “*mass*”, che rappresenta l’output nativo della IAPWS, o molare “*mole*”). Come input opzionali (ovvero tutti gli ingressi necessari solo per il calcolo di alcune proprietà termodinamiche), la funzione riceve la temperatura in Kelvin “K”, la pressione assoluta in “MPa” ed una ulteriore variabile, denominata “Reference”, con lo scopo di indicare se si vuole calcolare l’entalpia (o l’entropia) inglobando anche l’entalpia (o l’entropia) di formazione oppure no. Nella tabella sottostante sono presenti le unità di misura di tutte le funzioni del modulo Water:

	Base massica	Base molare
Volume specifico ( <i>v</i> )	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup>
Calore specifico ( <i>C<sub>p</sub></i> )	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	kJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Calore specifico ( <i>C<sub>v</sub></i> )	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	kJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Entalpia ( <i>h</i> )	kJ kg <sup>-1</sup>	kJ kmol <sup>-1</sup>
Energia interna ( <i>u</i> )	kJ kg <sup>-1</sup>	kJ kmol <sup>-1</sup>
Entropia ( <i>s</i> )	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	kJ kmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Velocità del suono ( <i>w</i> )	m s <sup>-1</sup>	m s <sup>-1</sup>
Temp. di saturazione ( <i>T<sub>sat</sub></i> )	K	K
Press. di saturazione ( <i>P<sub>sat</sub></i> )	MPa	MPa

Tabella 2.10 Unità di misura VBA.

### 2.2.7 Energia libera di Gibbs

L’energia libera di Gibbs (o entalpia libera) è una funzione di stato usata in termodinamica e termochimica per rappresentare l’energia libera nelle trasformazioni isothermobariche (a cui appartengono la maggior parte delle reazioni chimiche), e può essere usata per determinare la spontaneità di una reazione.

L’energia libera di Gibbs “*G*” è definita come l’opposto della trasformata di Legendre dell’entalpia “*H*” rispetto all’entropia “*S*”:

$$G(T, p, n) = -H^*(S, p, n) = -\frac{\partial H}{\partial S} S + H = H - TS \quad (2.14)$$

dove “*T*” è la temperatura assoluta. Quest’ultima equivalenza segue dalla definizione di entropia. In effetti essendo l’entalpia a sua volta l’opposto

della trasformata dell'energia interna "U" in base al primo principio della termodinamica, "G" rappresenta la trasformata inversa dell'energia interna rispetto all'entropia e al volume.

Il differenziale totale della funzione energia libera di Gibbs (2.14) risulta:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.15)$$

Considerando il differenziale totale della funzione entalpia:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (2.16)$$

si ottiene quindi:

$$dG = dU + pdV + Vdp - Tds - SdT \quad (2.17)$$

Dal primo principio della termodinamica si ha che:

$$dU + pdV = dQ \quad (2.18)$$

quindi sostituendo la (A.5) nella (A.4) si ottiene:

$$dG = dQ + Vdp - Tds - SdT \quad (2.19)$$

Se il processo è spontaneo, ovvero irreversibile, allora per tale processo è valida la disuguaglianza di Clausius:

$$dS > \frac{dQ_{irr}}{T} \quad (2.20)$$

da cui si ricava:

$$TdS > dQ_{irr} \quad (2.21)$$

L'equazione (A.6), quindi, può essere riscritta nella disuguaglianza:

$$dG < Tds + Vdp - Tds - SdT \quad (2.22)$$

ovvero:

$$dG < Vdp - SdT \quad (2.23)$$

Quindi se il processo avviene a temperatura e pressione costante, poiché risulterebbe  $dT=0$  e  $dp=0$  risulta:

$$dG < 0 \quad (2.24)$$

Questo permette di affermare che in un processo spontaneo a temperatura e pressione costante, l'energia libera "G" diminuisce. Di conseguenza se  $dG > 0$ , il processo non è spontaneo nel verso indicato, mentre lo sarebbe nel verso opposto. Infine se  $dG = 0$  il sistema si trova all'equilibrio e non ha alcuna tendenza ad evolvere né in un senso né nel verso opposto.

Dall'espressione (2.14) si possono valutare come i due termini concorrano alla spontaneità della reazione:

- Se la reazione è esotermica ( $\Delta H < 0$ ) e avviene con un aumento di entropia ( $\Delta S > 0$ ), allora essa sarà sempre spontanea, poiché  $\Delta G < 0$  sempre.
- Se la reazione è endotermica ( $\Delta H > 0$ ) e avviene con una diminuzione di entropia ( $\Delta S < 0$ ), entrambi i termini saranno sfavorevoli alla spontaneità del processo, poiché  $\Delta G$  sarà sempre positivo.

Quando  $\Delta H$  e  $\Delta S$  hanno lo stesso segno, la temperatura "T" diventa decisiva per determinare la spontaneità o meno del processo: se  $T\Delta S > \Delta H$  allora  $\Delta G < 0$  e il processo sarà spontaneo, mentre se  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono entrambi negativi sarà necessario che la temperatura sia sufficientemente bassa affinché la loro differenza abbia valore negativo e la reazione risulti spontanea. Esisterà inoltre una temperatura tale per cui  $\Delta H$  e  $T\Delta S$  saranno numericamente identici e quindi  $\Delta G$  sarà pari a zero, ovvero il sistema sarà all'equilibrio.

### 2.2.8 Energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz è una funzione di stato utilizzata in termodinamica per rappresentare l'energia libera in una trasformazione isotermocora, ovvero a temperatura e volume costante.

L'energia libera di Helmholtz "F" è definita come l'opposto della trasformata di Legendre dell'energia interna "U" rispetto all'entropia "S".

$$F(T, V, n) = -U^*(S, V, n) = -\frac{\partial U}{\partial S} S + U = U - TS \quad (2.25)$$

dove “ $T$ ” è la temperatura assoluta. Quest’ultima equivalenza segue dalla definizione di entropia.

La disuguaglianza di Clausius impone che:

$$dS > \frac{dQ_{irr}}{T} \quad (2.26)$$

Nel caso in cui la sola forma di lavoro sia quella di pressione-volume (espansione o compressione), si ha che il calore diventa il differenziale esatto  $dQ = dU$ , e quindi la disuguaglianza può anche essere scritta nel seguente modo:

$$dU - TdS \leq 0 \quad (2.27)$$

Introducendo l’equazione (B.1) nella (B.3), quest’ultima può essere riscritta come:

$$dA \leq 0 \quad (2.28)$$

Questa relazione indica che nelle trasformazioni isotermocore l’energia libera di Helmholtz diminuisce per un processo spontaneo (differenziale negativo), mentre è nullo ad un valore minimo (differenziale nullo) per un processo reversibile, cioè in condizioni di equilibrio.

### 2.3 Modulo “Gas”

Nel modulo “Gas” sono state implementate le proprietà termodinamiche di tutte quelle specie chimiche d’interesse ingegneristico per quanto riguarda un bilancio energetico di un ciclo termodinamico generico, ovvero tutte quelle specie solitamente presenti in una combustione. In questo caso sono stati inseriti i principali composti del gas naturale (Metano, Etano, Propano, Normal-Butano, Iso-Butano, Normal-Pentano, Iso-Pentano ed Esano), e i principali componenti presenti nell’aria ambiente (azoto, ossigeno, argon, biossido di carbonio, monossido di carbonio), ed in aggiunta l’idrogeno. Ovviamente non è stata inclusa l’acqua poiché per quest’ultima vi è il modulo dedicato.

In questo modulo è possibile calcolare entalpia, entropia, calore specifico a pressione costante, massa molare, potere calorifico inferiore e superiore delle specie precedentemente elencate, supposte tutte nello stato aeriforme.

La stima delle proprietà termodinamiche dei singoli composti, in funzione questa volta della sola temperatura, viene eseguita implementando l'equazione di Shomate [11]. Si tratta di un metodo ormai validato per la determinazione delle proprietà termodinamica attraverso l'uso di un'equazione polinomiale. In letteratura esistono diverse costanti da utilizzare in funzione del tipo di polinomio utilizzato per la regressione, di queste l'equazione di Shomate è una delle più accurate e usate. I coefficienti implementati all'interno della VBA sono stati presi tramite il WebBook della NIST ("National Institute of Standards and Technology"), il quale riporta i coefficienti dell'equazione di Shomate per ogni composto, divisi per classi di temperatura.

Il National Institute of Standards and Technology (NIST) è un'agenzia del governo degli Stati Uniti d'America che si occupa della gestione delle tecnologie. Fa parte del Dipartimento del Commercio e il suo compito è la promozione dell'economia Americana attraverso il lavoro con l'industria per sviluppare standard, tecnologie e metodologie che favoriscano la produzione e il commercio. Inizialmente si chiamava National Bureau of Standards (NBS).

Di seguito sono riportati i polinomi interpolatori, come indicati nel WebBook della NIST, per la stima di calore specifico a pressione costante, entalpia ed entropia dei composti puri inseriti nel modulo "Gas", tutti riferiti alla pressione costante di 1 bar assoluto:

$$C_p^o = A + B * t + C * t^2 + D * t^3 + E/t^2 \quad (2.29)$$

$$H^o - H_{298.15}^o = A * t + B * t^2/2 + C * t^3/3 + D * t^4/4 + E/t + F - H \quad (2.30)$$

$$S^o = A * \ln t + B * t + C * t^2/2 + D * t^3/3 - E/(2 * t^2) + G \quad (2.31)$$

Come è logico aspettarsi, i polinomi riferiti al delta entalpico e all'entropia delle singole specie, sono ricavabili a partire dall'equazione del calore specifico, a meno di termini costanti, rispettivamente derivando ed integrando l'equazione (2.14).

Dalla pagina WebBook, oltre alle costanti da utilizzare per l'equazione di Shomate su base molare, sono disponibili anche i dati relativi a massa molare, entalpia di formazione ed entropia di formazione; tali informazioni sono stati utilizzati per calcolare, in analogia al modulo Water, le proprietà specifiche alla massa e per il calcolo di entalpia ed entropia inglobando le grandezze di riferimento. In questo modo l'equazione (2.15) viene in realtà implementata nella forma seguente:

$$H^o = A * t + B * t^2 / 2 + C * t^3 / 3 + D * t^4 / 4 + E / t + F - H + H_{298.15}^o \quad (2.32)$$

Poiché in realtà la costante  $H$  dell'equazione (2.15) è proprio il valore dell'entalpia di formazione della specie considerata, all'interno del modulo "Gas" non si è fatto altro che porre uguale a zero tale costante per ogni specie chimica.

Per quanto riguarda l'equazione (2.16), è stato deciso di affinarla introducendo anche la pressione come variabile indipendente, pertanto il polinomio presente nel modulo "Gas" risulta essere:

$$S^o = A * \ln t + B * t + C * t^2 / 2 + D * t^3 / 3 - E / (2 * t^2) + G - R \ln \left( \frac{P}{P_{rif}} \right) \quad (2.33)$$

dove  $R = 8.314$  kJ/kmol K, ovvero la costante universale dei gas, e  $P_{rif}$  risulta essere la pressione di riferimento, che in questo caso è pari ad 1 bar.

Il NIST non fornisce per tutti i composti presenti nella VBA le costanti da implementare nella *Shomate*; per questi composti (Etano, Propano, Normal-Butano, Iso-Butano, Normal-Pentano, Iso-Pentano ed Esano) sono però tabulati i valori di  $C_p(T)$ . Partendo da questi valori, attraverso un'interpolazione polinomiale del terzo ordine, è stato possibile ricavare i valori delle costanti da applicare all'equazione seguente:

$$H^o = A * t + B * t^2 / 2 + C * t^3 / 3 + D * t^4 / 4 + E / t + F \quad (2.34)$$

analogamente viene calcolata l'entropia in funzione della temperatura.

Il potere calorifico superiore e inferiore sono calcolati ipotizzando una combustione stechiometrica:

$$HV_{C_nH_{2n+2}} = H_{C_nH_{2n+2}}^o - (n + 1) * H_{H_2O}^o - nH_{CO_2}^o \quad (2.35)$$

dove  $H_{C_nH_{2n+2}}^o$ ,  $H_{H_2O}^o$  e  $H_{CO_2}^o$  sono rispettivamente l'entalpia di formazione dell'idrocarburo considerato, l'entalpia di formazione dell'acqua (allo stato aeriforme per il potere calorifico inferiore e allo stato liquido per il potere calorifico superiore) e l'entalpia di formazione per l'anidride carbonica.

### 2.3.1 Struttura modulo "Gas"

Il modulo "Gas" è strutturato nel medesimo modo del modulo "Water": è presente una prima sezione "*Declarations*" per la dichiarazione delle variabili e delle costanti, una "*Gateways Function*" per ottimizzare il

processo di calcolo ed infine una “*Property Functions*” in cui sono presenti le funzioni descritte sopra per il calcolo delle proprietà richieste.

Analogamente al modulo “Water”, il modulo “Gas” è richiamato attraverso la *function* “*LMC\_gas*”, la cui sintassi è analoga a quella del modulo “Water”, tranne per il fatto che l’input iniziale della funzione riguarda la specie chimica di cui si vuole calcolare la proprietà termodinamica. Come già accennato nei capitoli precedenti, si è scelto di implementare il codice numerico in lingua inglese, pertanto anche l’input delle specie dovrà essere in inglese.

## 2.4 Modulo “Mixture”

Il modulo “Mixture”, come già anticipato consente di calcolare le proprietà termodinamiche di miscele monofase, allo stato gassoso, e bifase liquido-gas. In quest’ultimo caso, si è semplificato il modello ipotizzando che la fase liquida sia composta solo da acqua, tutti gli altri composti sono stati trattati come incondensabili. In entrambi i casi, per il calcolo delle proprietà termodinamiche, si è considerata una miscela ideale di gas ideali, ovvero una miscela nella quale tutte le proprietà parziali molari di un componente sono uguali alle corrispondenti proprietà molari del composto puro come gas perfetto, calcolate alla stessa temperatura della miscela e ad una pressione pari alla pressione parziale del componente. In questo modo si possono trattare le particelle di ogni singolo gas che compone la miscela come masse puntiformi, trascurando le forze intermolecolari che dipendono dalla loro natura chimica. Viceversa, se gli effetti di miscelamento non possono essere trascurati, la miscela sarà detta “reale”.

In questo modo è possibile applicare quella che è comunemente chiamata *legge di Gibbs-Dalton*, che può essere riassunta come segue:

*“La pressione totale di una miscela ideale di gas è uguale alla somma delle pressioni parziali di ogni singolo componente; si definisce pressione parziale di un componente la pressione che assumerebbe tale componente qualora occupasse da solo, alla medesima temperatura e nella quantità in cui è presente nella miscela, lo stesso volume occupato dalla miscela. L’energia interna totale di una miscela ideale di gas è uguale alla somma dell’energia interna di ogni singolo componente; si definisce energia interna di un componente l’energia interna propria alla quantità del singolo componente alla medesima temperatura della miscela.”*

Si ha pertanto:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad U = \sum_{i=1}^N U_i \quad (2.36)$$

Tenendo conto della definizione di entalpia, è facile dedurre come anche l'entalpia  $H$  della miscela sia data dalla somma delle entalpie  $H_i$  dei singoli componenti.

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (2.37)$$

Analogamente si possono calcolare il calore specifico e l'entropia della miscela considerata:

$$C_p = \sum_{i=1}^n C_{p_i} \quad S = \sum_{i=1}^N S_i \quad (2.38)$$

Il codice numerico implementato nella VBA, quindi, non fa altro che calcolare le proprietà di ogni singolo composto utilizzando le funzioni dedicate dei moduli Water e Gas, e quindi restituire la proprietà termodinamica della miscela.

Fino ad ora si è trattato la miscela come costituita dalla sola fase gassosa, ma nel caso di presenza di acqua tra i composti, è necessario effettuare una verifica sulla presenza o meno di condense. Questo viene fatto attraverso l'esecuzione di una VLE (Vapor-Liquid Equilibrium); il procedimento adottato viene descritto nel capitolo seguente.

#### 2.4.1 VLE: Vapor-Liquid Equilibrium

L'equilibrio liquido-vapore (in inglese Vapor-Liquid Equilibrium o VLE) è la condizione in cui due fasi, una fase liquida e una fase vapore, sono in equilibrio termodinamico tra loro. L'equilibrio che si viene a creare è di tipo dinamico, ovvero la velocità di evaporazione del liquido eguaglia la velocità di condensazione del vapore. Infatti l'interfaccia liquido-vapore è interessata da continui scambi di materia tra le due fasi.

Come precedentemente accennato, il modello numerico è stato semplificando considerando solo l'acqua come gas condensabile, pertanto la VLE viene eseguita solamente in presenza di quest'ultima tra i composti della miscela. Nel caso non sia presente acqua, la VLE non viene eseguita, e la miscela viene trattata come monofase allo stato gassoso, ed il calcolo



delle proprietà termodinamiche è eseguito secondo quanto descritto nel capitolo 2.4. Viceversa in caso di presenza di acqua, si esegue per prima cosa un controllo sulla sua quantità presente nella miscela; se la pressione parziale dell'acqua in miscela è inferiore alla sua pressione di saturazione, alla temperatura della miscela, allora non è presente una frazione liquida e ancora una volta si utilizzano le equazione descritte precedentemente per il calcolo delle proprietà termodinamiche della miscela. Se invece la pressione parziale risulta maggiore della pressione di saturazione, allora una parte di acqua si trova allo stato liquido; in questo caso è necessario eseguire la VLE per determinare la composizione del vapore, la frazione di liquido e la frazione di vapore (la composizione, per quanto detto in precedenza è nota e si tratta di sola acqua).

Di seguito viene riportato il procedimento adottato per il calcolo dell'equilibrio liquido-vapore (il pedice "L" indica la frazione liquida, mentre il pedice "V" indica la frazione di vapore, "F" indica la somma della frazione liquida e di vapore):

$$P_v = P_l \quad \text{Equilibrio Meccanico} \quad (2.39)$$

$$T_v = T_l \quad \text{Equilibrio Termico} \quad (2.40)$$

Si indica con  $x_i$  e  $y_i$  rispettivamente le frazioni di liquido e vapore del componente i-esimo della miscela, mentre con  $z_i$  indica la frazione totale presente nella miscela.

Risulterà quindi:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad \text{Bilancio miscela} \quad (2.41)$$

$$\alpha = \frac{L}{F} \quad \beta = \frac{V}{F} = 1 - \alpha \quad (2.42)$$

Pertanto valutando la frazione " $\alpha$ " di liquido è possibile calcolare la frazione " $\beta$ " di vapore; per il calcolo della frazione liquida si suppone che la fase vapore sia alla saturazione, pertanto tutta quantità d'acqua eccedente condenserà:

$$\alpha = \frac{z_{H_2O} - z_{H_2O,max}}{1 - z_{H_2O,max}} \quad (2.43)$$

dove  $z_{H_2O,max}$  rappresenta la massima quantità di acqua presente alla saturazione nella fase vapore della miscela, ed è ricavabile a partire dalla

pressione di saturazione dell'acqua alla medesima temperatura della miscela, e dalla pressione della miscela stessa.

$$z_{H_2O,max} = \frac{P_{water,sat}}{P} \quad (2.44)$$

Combinando l'equazione (2.26) con la (2.27), si ottiene:

$$z_i = \alpha x_i + (1 - \alpha)y_i \quad (2.45)$$

Come detto più volte, l'unico composto in fase liquido può essere solo l'acqua, per il modello considerato, pertanto risulta:

$$\begin{cases} x_i = 0, & \forall i, i \neq water \\ x_i = 1, & i = water \end{cases} \quad (2.46)$$

A questo punto è possibile calcolare facilmente le frazioni molari  $y_i$  che compongono la fase vapore della miscela:

$$y_i = \frac{z_i - \alpha x_i}{1 - \alpha} \quad (2.47)$$

Una volta note le frazioni molari della fase liquida e della fase vapore, le proprietà termodinamiche della miscela bifase possono essere calcolate facilmente nel seguente modo nel seguente modo:

$$h_i = \alpha \sum_{i=1}^N x_i * h_i(T, p) + \beta \sum_{i=1}^N y_i * h_i(T, p_i^o) \quad (2.48)$$

dove “ $T$ ” è la temperatura della miscela, “ $p$ ” la sua pressione e “ $p_i^o$ ” la pressione parziale della specie  $i$ -esima.

L'equazione (2.33) può essere usate anche per le altre grandezze termodinamiche calcolabili.

### 2.4.2 Struttura modulo “Mixture”

La struttura del modulo “Mixture” riprende quella dei moduli “Water” e “Gas” precedentemente descritti. Anche in questo caso il modulo è diviso in “*Declarations*”, “*Gateways Function*” e “*Property Functions*”, che svolgono la medesima funzione.

Il modulo è chiamato dalla *function* “*LMC\_mixture*”, che ha la medesima sintassi della funzione per richiamare il modulo gas tranne per il fatto che il secondo input riguarda le frazioni molari che compongono la miscela.



## Capitolo 3

### Prove sperimentali al variare della pressione del fluido di lavoro

Nel presente capitolo verranno illustrate le attività sperimentali svolte durante il periodo di tesi. In precedenza sono state svolte sperimentazione sullo WhisperGen EU1 per valutarne le prestazioni in termini di rendimento elettrico e rendimento termico, riferiti al potere calorifico inferiore e superiore (PCI e PCS). I test sono stati eseguiti variando la portata di acqua cogenerativa, entro i limiti imposti dal costruttore, e la temperatura dell'acqua di ritorno (30°C, 50°C e 70°C) per verificare l'andamento delle prestazioni dell'unità cogenerativa al variare dei principali parametri operativi. Il rendimento termico ha mostrato una forte dipendenza dalla temperatura dell'acqua di ritorno; i migliori risultati sono stati rilevati nelle prove con temperatura dell'acqua di ritorno da 50 a 30 °C, dove la temperatura dei fumi risulta pari a circa 30 °C, nella quale si verifica una notevole condensazione dei fumi e quindi una notevole potenza termica scambia trasferita all'acqua, raggiungendo rendimenti di primo principio quasi unitari rispetto al PCS. Per quanto riguarda il rendimento elettrico si è rilevato un leggero incremento all'aumentare della temperatura dell'acqua di ritorno, con un massimo a 70°C.

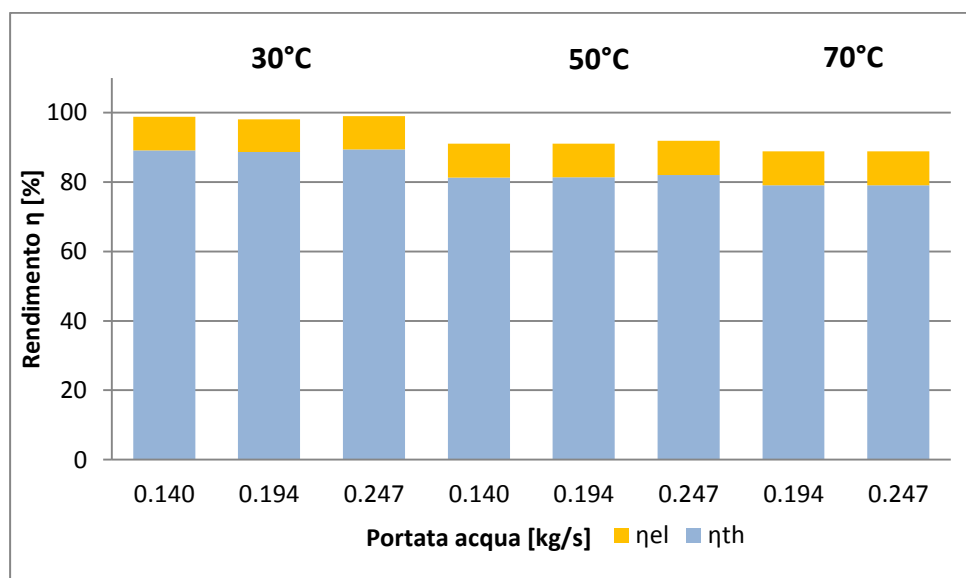


Figura 3.1 Rendimento elettrico e termico riferito al PCS.

In tutte queste prove, però, non si era intervenuti sulla pressione del fluido di lavoro (azoto), che è rimasta al suo valore nominale pari a 20 bar alla temperatura di 25°C; si è quindi deciso di compiere delle prove al variare della pressione dell'azoto. Scendere al di sotto del valore di progetto non rappresenta alcun rischio per l'integrità della macchina, mentre non si conosce il limite di pressione oltre la quale è possibile danneggiare lo Stirling; per questo motivo si è deciso di effettuare le prove solo al di sotto del valore nominale, per evitare di rendere inutilizzabile la macchina e quindi non poter effettuare tutte le prove programmate per il futuro.

Gli scopi di questi test sono molteplici: da un lato si vogliono misurare le prestazioni della macchina al variare della pressione del fluido di lavoro, in termini di potenza elettrica e termica, mentre dall'altro lato si vuole verificare il corretto funzionamento del modello numerico descritto nel Capitolo 2. L'obiettivo principale, comunque, è quello di confrontare le prestazioni rilevate sperimentalmente con quelle valutate da un modello numerico dello WhisperGen EU1 implementato dall'Ing. Nicola Fergnani. Il confronto, tra il modello numerico e i rilievi sperimentali, sarà di estrema utilità per una eventuale affinazione del modello numerico stesso.

Di seguito saranno descritti brevemente il modello numerico del motore Stirling, la tipologia di test effettuati ed i risultati delle prove sperimentali, sia in termini di confronto con il modello numerico, che in termini di potenza elettrica e termica sviluppati.

### **3.1 Brevi cenni sul modello numerico del motore Stirling**

Il motore Stirling è caratterizzato da un funzionamento piuttosto complesso e dalla presenza di una serie di trasformazioni termodinamiche che, come descritto nel Capitolo 1, si discostano fortemente dal ciclo ideale.

Tra i diversi metodi numerici riportati in letteratura per la modellizzazione e la simulazione di motori Stirling di diversa tipologia, il primo tentativo di analisi è riconosciuto a Finkelstein. Seguirono numerosi miglioramenti di questo primo modello, tra i quali il più importante è dovuto ad Urieli nel 1973, il cui approccio risulta tuttora un riferimento per la modellizzazione del motore Stirling nelle sue varianti, e sul quale si basa il modello di simulazione dell'Ing. Fergnani. Il modello numerico proposto da Urieli, specialmente nella sua variante *simple analysis*, rappresenta infatti un buon compromesso tra semplicità di calcolo e accuratezza della soluzione.

Nel seguito viene descritto il modello di simulazione basato sull'analisi adiabatica di Urieli, che costituisce la base per il successivo sviluppo dell'analisi semplificata di secondo ordine, trattata nel par. 3.1.2 e finalizzata alla valutazione dei fattori di non idealità che intervengono nel ciclo.

### **3.1.1 Modello adiabatico di Urieli**

Urieli condusse a partire dal 1977 numerosi studi relativi al ciclo Stirling, partendo da modelli semplificati per giungere, negli anni successivi e con la collaborazione di Berchowitz, allo sviluppo di analisi più complesse. Partendo dal ciclo ideale (analisi isoterma - first order), essi sostituirono le trasformazioni isoterme proprie del ciclo ideale con trasformazioni adiabatiche, più rappresentative della reale evoluzione del gas all'interno del motore (analisi adiabatica - second order), introducendo in seguito un ulteriore livello di analisi ("simple analysis") con il proposito di valutare gli effetti delle non idealità presenti nel ciclo e delle relative conseguenze in termini di prestazioni dello stesso.

Tutti i livelli di analisi si basano su un approccio a parametri concentrati, che prevede la schematizzazione del motore mediante cinque elementi connessi in serie.

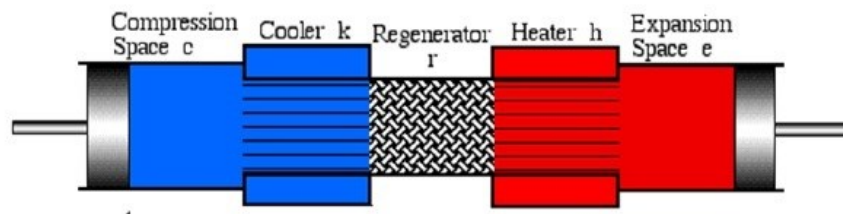


Figura 3.2 Schema semplificato del motore Stirling [12].

In figura risultano visibili il volume di compressione (c), il refrigeratore o cooler (k), il rigeneratore (r), il riscaldatore o heater (h) e il volume di espansione (e). Tale approccio implica che ogni componente sia considerato un'entità omogenea, in cui il fluido ivi contenuto è caratterizzato istantaneamente dalla massa complessiva interna alla cella  $m$ , dalla temperatura assoluta  $T$  e dal volume della cella  $V$ , che risulta variabile nel caso delle celle di compressione ed espansione. La pressione, invece, viene considerata uniforme in tutto il motore, trascurando in prima analisi gli effetti delle perdite di carico.

Il modello adiabatico di Urieli si basa sull'assunzione che nelle celle di compressione ed espansione abbiano luogo trasformazioni perfettamente adiabatiche, e che gli scambi di calore verso l'esterno intervengano per effetto dalla transizione del gas da una cella all'altra. Si trascurano quindi le irreversibilità di scambio termico, imponendo quindi che la temperatura del gas all'interno delle celle di *cooler* ed *heater* sia la medesima della temperatura di parete delle suddette celle. Un altro aspetto importante riguarda l'assegnazione di temperature condizionali di ingresso del fluido nelle diverse celle, come schematizzato in Figura 3.3.

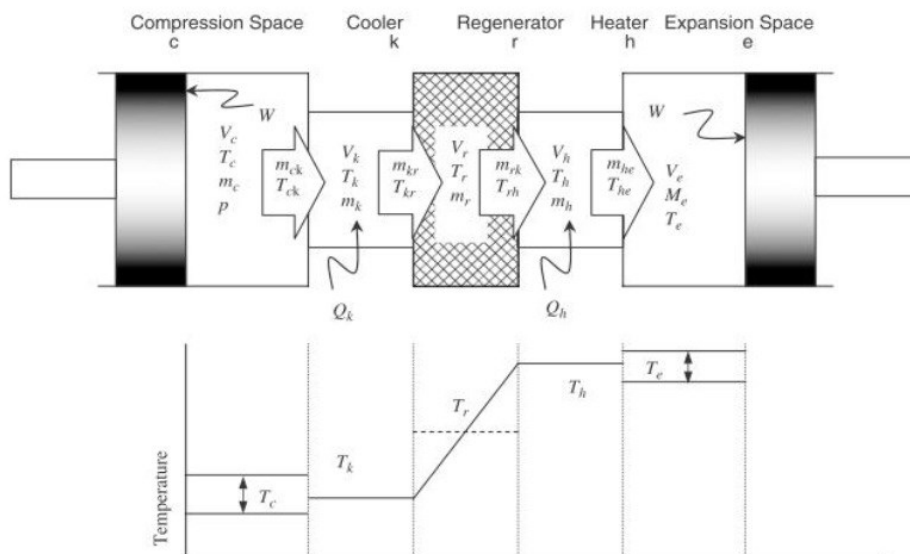


Figura 3.3 Schema di impostazione del modello adiabatico e profilo di temperatura all'interno del motore [12].

Le frecce rappresentano la direzione positiva del fluido di lavoro, definita arbitrariamente dal volume di compressione a quello di espansione. Le temperature  $T_{ck}$ ,  $T_{kr}$ ,  $T_{rh}$ , e  $T_{he}$  sono definite condizionali poiché dipendono dalla direzione del flusso. Per la direzione rappresentata in figura, esse indicano che il gas che fluisce dal volume di compressione a quello del *cooler* verrà a trovarsi “istantaneamente” alla temperatura di parete del cooler, che coincide anche con la temperatura dell'estremo freddo del rigeneratore. Il gas che dal rigeneratore fluisce nell'*heater* non subirà variazioni di temperatura in quanto, al presente livello di analisi, il rigeneratore si comporta in modo ideale, mentre il gas che passa dall'*heater* al volume di espansione si troverà alla temperatura di parete



dell'*heater*. Effetti analoghi si ottengono nel caso di passaggio del fluido in senso opposto.

Secondo tale approccio il calore scambiato rispettivamente nel *cooler* e nell'*heater* deriva unicamente dalla variazione di temperatura che il fluido di lavoro subisce durante le trasformazioni adiabatiche che si verificano all'interno delle celle di compressione ed espansione. Il flusso termico scambiato con l'ambiente risulta pari, istante per istante, alla potenza necessaria per riscaldare/raffreddare la portata di fluido entrante nella rispettiva cella fino alla temperatura condizionale specifica, a partire dalla temperatura antecedente l'ingresso.

Risulta facilmente intuibile come l'analisi adiabatica non consideri gli importanti effetti relativi alla non idealità del rigeneratore e alle irreversibilità di scambio termico che si verificano all'interno dell'*heater* e del *cooler*. Essa permette tuttavia di valutare in prima approssimazione l'andamento di diverse grandezze termodinamiche durante il ciclo, nonché dei flussi massici che si instaurano tra le varie celle. La risoluzione del modello Adiabatico avviene mediante l'applicazione delle equazioni di conservazione della massa e dell'energia tra un volume di controllo e il successivo, nel rispetto dell'equazione di continuità relativa all'intero sistema. Si ottiene così un sistema di 22 variabili in 16 incognite, come riportato in Figura 3.4.

Le equazioni così ottenute non sono esplicitamente integrabili e il sistema diviene non lineare, richiedendo il ricorso a metodi di soluzione numerici. Il ciclo è quindi discretizzato in una serie di intervalli (tipicamente 36), ciascuno dei quali è individuato da una posizione iniziale e una posizione finale dell'albero motore. All'interno di ciascun intervallo di discretizzazione il sistema viene studiato come se si trattasse di una condizione stazionaria, trascurando gli effetti inerziali e di transitorio legati alla variazione di velocità e condizioni termodinamiche del fluido. Note tutte le condizioni al contorno che caratterizzano il motore, la soluzione del sistema si riconduce alla soluzione di un problema ai valori iniziali, costituiti dalle temperature del fluido contenuto nelle celle di compressione e di espansione per l'angolo di manovella iniziale ( $\theta=0^\circ$ ). Il problema si considera risolto quando al termine di un manovellismo completo ( $\theta=360^\circ$ ) le temperature del fluido contenuto nelle due celle menzionate risultano pari a quelle iniziali, a meno di un margine di tolleranza predefinito. Tale vincolo equivale all'imposizione della condizione di stazionarietà di funzionamento del motore, ossia all'assenza di fenomeni di accumulo termico all'interno delle diverse celle da un ciclo motore al successivo.

$p = M R / (V_c / T_c + V_k / T_k + V_r / T_r + V_h / T_h + V_e / T_e)$ $dp = \frac{-\gamma p (dV_c / T_c + dV_e / T_e)}{[V_c / T_c + \gamma(V_k / T_k + V_r / T_r + V_h / T_h) + V_e / T_e]}$	Pressure
$m_c = p V_c / (R T_c)$ $m_k = p V_k / (R T_k)$ $m_r = p V_r / (R T_r)$ $m_h = p V_h / (R T_h)$ $m_e = p V_e / (R T_e)$	Masses
$dm_c = (p dV_c + V_c dp / \gamma) / (R T_c)$ $dm_e = (p dV_e + V_e dp / \gamma) / (R T_e)$ $dm_k = m_k dp / p$ $dm_r = m_r dp / p$ $dm_h = m_h dp / p$	Mass Accumulations
$m_{ck}' = -dm_c$ $m_{kr}' = m_{ck}' - dm_k$ $m_{he}' = dm_e$ $m_{rh}' = m_{he}' + dm_h$	Mass Flow
<b>if</b> $m_{ck}' > 0$ <b>then</b> $T_{ck} = T_c$ <b>else</b> $T_{ck} = T_k$ <b>if</b> $m_{he}' > 0$ <b>then</b> $T_{he} = T_h$ <b>else</b> $T_{he} = T_e$	Conditional Temperatures
$dT_c = T_c (dp / p + dV_c / V_c - dm_c / m_c)$ $dT_e = T_e (dp / p + dV_e / V_e - dm_e / m_e)$	Temperatures
$dQ_k = V_k dp c_v / R - c_p (T_{ck} m_{ck}' - T_k m_{kr}')$ $dQ_r = V_r dp c_v / R - c_p (T_k m_{kr}' - T_h m_{rh}')$ $dQ_h = V_h dp c_v / R - c_p (T_h m_{rh}' - T_{he} m_{he}')$ $dW_c = p dV_c$ $dW_e = p dV_e$ $dW = dW_c + dW_e$ $W = W_c + W_e$	Energy

Figura 3.4 Sistema di equazioni del modello ideale adiabatico [12].

La simulazione mediante il modello adiabatico del funzionamento di motori operanti in condizioni standard porta all'individuazione di rendimenti di secondo principio prossimi al 90%. È evidente come tale valore non sia rappresentativo delle reali prestazioni del ciclo, che corrispondono generalmente a rendimenti di secondo principio compresi tra il 30 e il 60%. Pertanto il modello adiabatico di Urieli non risulta soddisfacente ai fini della descrizione del comportamento di un motore Stirling reale.

Nel seguito sono ricapitolate le principali cause di tale scostamento:

- **Ipotesi di comportamento ideale del rigeneratore** che risulta in grado di fornire/assorbire dal fluido di lavoro tutto il calore necessario a realizzare il riscaldamento/raffreddamento dalla temperatura del cooler a quella dell'*heater*, e viceversa;
- **Ipotesi di idealità dei processi di introduzione e rimozione del calore**, con conseguente isothermicità del fluido di lavoro rispetto alla temperatura di parete di *heater* e *cooler*;
- **Ipotesi di assenza delle perdite di carico** che si originano per effetto degli attriti viscosi all'interno del fluido, fenomeno particolarmente marcato all'interno del rigeneratore che è caratterizzato da sezioni di passaggio ridotte e percorsi tortuosi;
- Mancata valutazione delle **perdite per conduzione sulle pareti** che danno luogo a un flusso dissipato dall'*heater* verso il *cooler*, e dal *cooler* verso l'ambiente;
- Mancata valutazione delle **perdite per attrito meccanico** a carico del cinematismo e delle tenute atte a garantire l'assenza di trafilamenti del fluido di lavoro verso l'ambiente;
- Valutazione di tutti i fenomeni in **regime stazionario**, trascurando tutti gli effetti dinamici e di transitorio;
- **Ipotesi di adiabaticità** delle celle di compressione ed espansione, nelle quali si impone che il fluido non scambi calore con le pareti;
- Assegnazione di una **pressione istantaneamente uniforme** in tutto il motore, determinata in funzione del volume e della temperatura istantanea di ogni cella, trascurano le disuniformità conseguenti la presenza delle perdite di carico.

### **3.1.2 Analisi semplificata di secondo ordine**

Come già accennato nei paragrafi precedenti, l'analisi semplificata di secondo ordine si pone come step successivo rispetto all'analisi adiabatica di Urieli ed è stata sviluppata al fine di fornire una valutazione dei seguenti fenomeni:

- **Comportamento termico non ideale del rigeneratore;**
- **Irreversibilità di scambio termico** all'interno delle celle di *heater* e *cooler*;
- **Perdite di carico concentrate** e distribuite all'interno delle celle di *heater*, *cooler* e rigeneratore;
- **Perdite per conduzione** dall' *heater* verso il *cooler* attraverso le pareti e le camicie del motore.

Purtroppo la maggior parte degli studi riguardanti i fenomeni di scambio termico riportati in letteratura si riferiscono a condizioni di flusso stazionario, ben lontane dalla condizione di flusso oscillante a velocità variabile riscontrabile all'interno del motore Stirling. La modellizzazione si basa quindi, nella maggior parte dei casi, su un approccio di tipo quasi-stazionario analogo a quello utilizzato relativamente all'analisi adiabatica. L'analisi semplificata di secondo ordine prevede che per ciascun intervallo di discretizzazione del ciclo siano assegnati dei valori medi di velocità del flusso, rappresentativi dell'effettiva distribuzione di velocità all'interno dell'intervallo stesso. Tali valori medi sono successivamente utilizzati per la determinazione dei coefficienti di scambio termico e di attrito viscoso caratteristici di ciascuna sezione del motore e di ciascun intervallo temporale di discretizzazione.

L'approccio quasi-stazionario rappresenta un'assunzione forte nello studio del funzionamento del ciclo Stirling poiché tende nella maggior parte dei casi a sovrastimare i coefficienti di scambio termico e sottostimare quelli di attrito viscoso, portando all'individuazione di rendimenti ottimistici rispetto alle reali prestazioni del ciclo. Le possibili alternative a tale approccio sono due:

- Valutazione dei coefficienti di scambio termico e di attrito viscoso mediante correlazioni derivanti da **studi specifici condotti in condizioni di flusso oscillante**, per geometrie analoghe rispetto a quella oggetto di studio;
- Impiego di **metodi CFD** per la determinazione del reale comportamento del fluido all'interno degli scambiatori e, più in generale, di tutte le sezioni del motore caratterizzate dalla presenza di fenomeni di attrito viscoso o di scambio termico.

Il secondo metodo è più generale rispetto al primo in quanto consente di simulare motori caratterizzati da architetture anche molto diverse tra loro, spaziando sia in termini di geometria costruttiva che di tipologia di materiali e conformazione delle sezioni di scambio termico. Esso risulta però scarsamente conciliabile con l'approccio a parametri concentrati scelto nel presente studio e richiede tempi lunghi sia in termini di messa a punto del modello di analisi, sia di tempi di calcolo, risultando difficilmente conciliabile con le tempistiche richieste per un confronto parallelo rispetto allo sviluppo delle prove sperimentali.

Si è quindi optato per la prima alternativa che, in relazione alla specifica tipologia di rigeneratore presente all'interno del motore oggetto di studio, risulta attuabile grazie agli studi condotti da Gedeon e Wood nel 1996 presso le strutture della NASA [18] e finalizzati allo studio delle prestazioni di diverse tipologie di rigeneratore per applicazioni Stirling in condizioni di flusso oscillante.

### **3.2 Prove sperimentali**

Il WhisperGen EU1 è una macchina in grado di lavorare in diverse condizioni operative, caratterizzate da diversi valori di portata e temperatura di ritorno dell'acqua, e come si è già visto i maggiori benefici si hanno alle basse temperatura dell'acqua, sfruttando la condensazione dei fumi. Per questi test, si è deciso di rimanere nelle condizioni nominali dell'unità cogenerativa, ovvero 0.194 Kg/s e 50°C per la temperatura dell'acqua di ritorno, mentre per quanto riguarda il settaggio della pressione dell'azoto si sono scelti i valori di 20, 16, 12 e 8 bar.

Il motore Stirling è stato installato nella cella di prova del laboratorio in modo analogo a quanto sarebbe eseguito se il motore fosse installato in una unità abitativa reale. Durante le prove le grandezze misurate e controllate sono: portata massica e temperatura dell'acqua di ritorno alla macchina; la prima tramite il numero di giri della pompa e la seconda tramite un controllore Proporzionale-Derivativo-Integrale (PID) che regola la dissipazione nel circuito di raffreddamento. Inoltre vengono misurate, ma non controllate:

- portata massica e composizione del gas naturale;
- temperatura ed umidità dell'aria ambiente;

- temperatura dell'acqua di mandata della macchina;
- potenza elettrica generata;
- temperatura, composizione ed emissioni (CO, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e tenore di O<sub>2</sub>) nei fumi;
- quantità di condensa dai fumi.

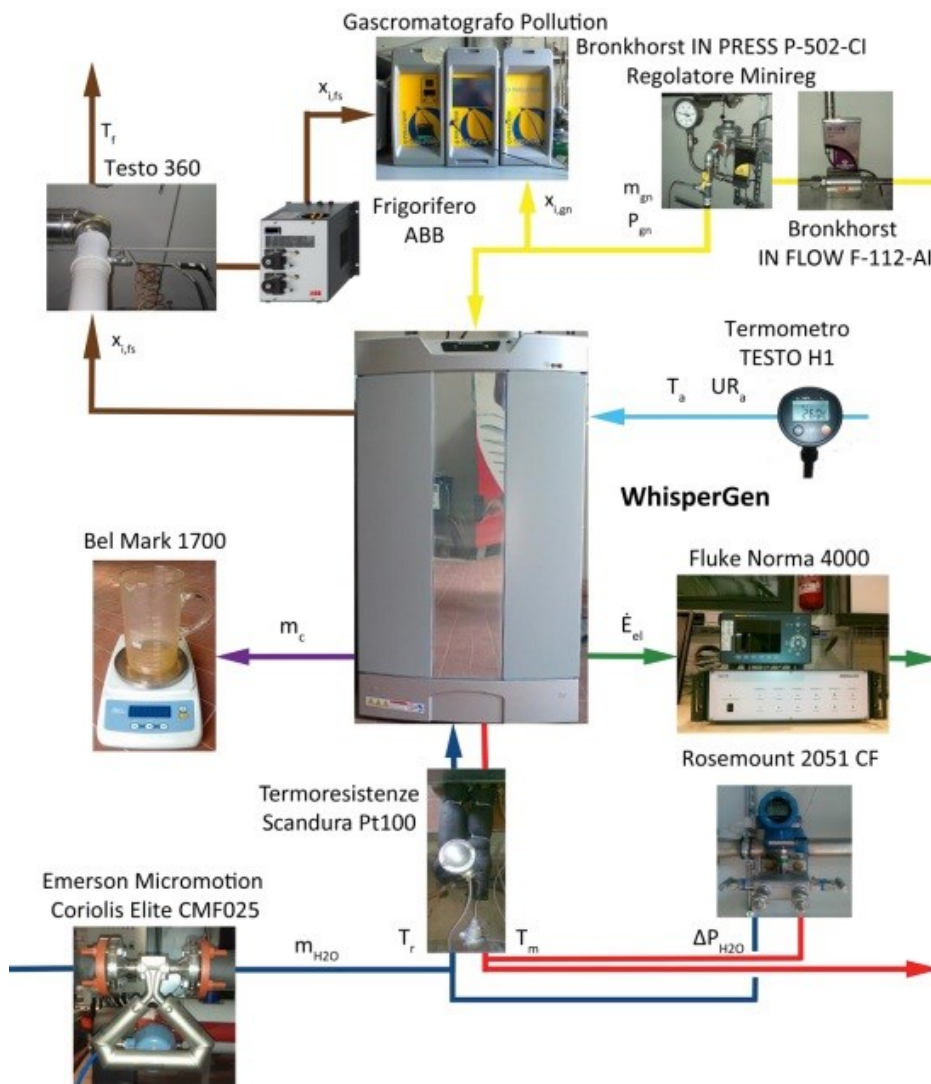


Figura 3.5 Schema di misurazione [13].

L'apporto di combustibile è garantito attraverso una linea di gas naturale pressurizzato a 10 bar da un compressore a vite e poi laminata, all'interno della cella, a 2 bar per permettere una misura di portata massica accurata per mezzo del Bronkhorst IN-FLOW 112-AI. La composizione è misurata tramite micro-gascromatografo Pollution VEGA-GC, che viene periodicamente tarato con miscele preparate gravimetricamente da Sapio S.p.a. La composizione e le emissioni nei fumi sono misurate anidre a seguito di una deumidificazione per mezzo di un frigorifero ABB Sample gas cooler Advance SCC-C. La composizione molare è misurata con il micro-gascromatografo precedentemente citato. Le condizioni dell'aria comburente aspirata dall'ambiente sono misurate da una termo resistenza Scandura Pt100 1/3 DIN e da un semplice e portatile termometro Testo H1 in grado di rilevare anche l'umidità relativa.

La potenza elettrica scambiata dal motore con la rete (assorbita in alcuni momenti e generata in molti altri), la sua tensione e l'angolo di fase sono rilevati tramite un wattmetro Fluke Norma 4000 accoppiato con trasformatori amperometrici collegati a Signaltec MCTS.

La temperatura dell'acqua in ingresso al motore, come anticipato, è controllata tramite PID implementato sul PLC del laboratorio. La temperatura in ingresso e quella in uscita sono misurate con termo resistenze Scandura Pt100 1/3 DIN, la portata massica con Emerson Micromotion Coriolis Elite CMF025 e, infine, la pressione differenziale tra le due sezioni tramite Emerson Rosemount 2051 CF.

Le condense dei gas combustibili vengono misurate tramite la bilancia Bel Mark 1700 (bilancia che verrà sostituita in futuro con una cella di carico).

Tutte queste grandezze misurate, vengono successivamente elaborate per verificare il bilancio energetico delle singole prove; il test si ritiene valido se la differenza tra energia in ingresso ed energia in uscita è minore di una tolleranza predefinita.

### **3.2.1 Prove in stato stazionario**

Per lo svolgimento delle prove a diversa pressione dell'azoto, si è deciso di considerare le misurazioni una volta raggiunta la condizione di regime; dopo aver impostato la quantità di acqua da far circolare, regolando il numero di giri della pompa DAB, il sistema si considera in stato stazionario quando la potenza sviluppata e la temperatura dell'acqua di ritorno si stabilizza al valore desiderato, ammettendo al più una variazione di  $\pm 0.3$  °C dell'acqua.

Come già accennato nelle pagine precedenti, la temperatura dell'acqua di ritorno viene regolata e stabilizzata al valore desiderato tramite un controllore PID (Proporzionale Integrale Derivativo). Durante le prime prove abbiamo riscontrato diversi problemi con il controllore stesso, che ci impediva di raggiungere una situazione di regime stabile. Le variazioni di temperatura erano molto maggiori della tolleranza ammessa, pertanto si è dovuto procedere ad una nuova taratura dei parametri propri del controllore  $K_p$ ,  $K_i$  e  $K_d$ . Questo ha richiesto una notevole quantità di prove e di tempo, ma alla fine si è riuscito a trovare una nuova terna che non solo permettesse di rientrare nelle tolleranze richieste, ma anche di mantenere una temperatura dell'acqua di ritorno molto più costante e precisa di quanto si potesse ottenere in precedenza. Di seguito si riporta a titolo di esempio il grafico della temperatura dell'acqua di ritorno della prova a 8 bar, in cui si può notare come le variazioni della temperatura rispetto al valore desiderato sono molto piccole (circa  $\pm 0.1$  °C contro i  $\pm 0.3$  °C ammissibili). Si ricorda che il valore di temperatura impostato è di 50°C:

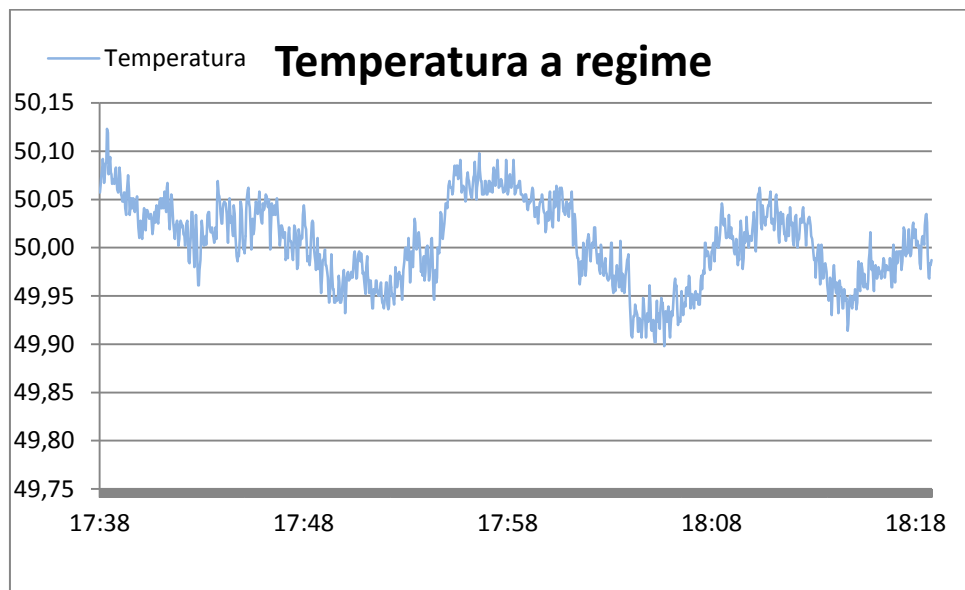


Figura 3.6 Andamento della temperatura dell'acqua di ritorno (8 bar).

All'avvio dell'impianto viene imposto un determinato numero di giri e quindi una certa portata volumetrica, in modo che la portata massica letta dal misuratore corrisponda con quella richiesta dalla prova. Il riscaldamento dell'acqua del circuito ha come conseguenza la diminuzione della viscosità dell'acqua e quindi delle perdite di carico distribuite lungo



le tubazioni; in condizioni di regime termico è quindi necessario modificare il numero di giri della pompa per avere la portata massica desiderata.

Una volta raggiunto la condizione di regime, viene avviata l'acquisizione dei dati tramite il programma di controllo LabVIEW del laboratorio, dal quale è possibile inoltre verificare l'andamento nel tempo della temperatura dell'acqua. Per quanto riguarda la durata della prova, prima si considerava un intervallo di tempo pari a circa 4 cicli di oscillazione della temperatura dell'acqua di ritorno, per un massimo di 40-50 minuti. Considerando la maggiore stabilità ottenuta durante queste ultime prove, si è scelto di considerare la prova conclusa dopo circa 30 minuti dall'avvio. Durante i test si è osservata una caratteristica diminuzione del consumo di gas naturale più o meno ogni 15 minuti, per la durata di circa 10 secondi, in corrispondenza delle quali è possibile osservare anche la diminuzione della potenza elettrica prodotta e delle emissioni; la presenza di questo fenomeno non è citata sul manuale del WhisperGen ma ha una scarsa influenza sulle prestazioni, in quanto interessa un intervallo di tempo molto breve.

Per eseguire i bilanci energetici delle varie prove, sono stati usati come valori indicativi di ogni grandezza misurata il proprio valor medio durante l'intero periodo di test.

### **3.2.2 Procedura di carico / scarico dell'azoto**

Lo scopo di variare la pressione del fluido di lavoro è quello di modificare la quantità di azoto all'interno dell'unità Stirling. Fissata una temperatura, infatti, un abbassamento della pressione comporta una diminuzione di azoto all'interno del motore, viceversa un aumento di pressione comporta una maggiore quantità di gas. È evidente che anche la temperatura gioca un ruolo decisivo, poiché agisce anch'essa sulla pressione misurata, pertanto risulta importante scegliere una condizione nominale alla quale fare riferimento per le variazioni di pressione. In tal senso, il manuale del WhisperGen [7] riporta come la pressione dell'azoto all'interno del motore sia di 20 bar @ 20°C (o in alternativa 24 bar @ 70°C); si è scelto quindi di tenere questa condizione come quella di riferimento.

Durante le operazioni di carica / scarica dell'azoto, quindi, è stato importante mantenere l'unità ad una temperatura più vicina possibile ai 20°C; per fare ciò si è sfruttata l'acqua di torre, che è ad una temperatura di circa 18-22°C, e non subisce grosse variazioni durante l'anno. In pratica si procedeva a far circolare acqua all'interno del motore Stirling fino a

quando la sua temperatura in uscita dall'unità fosse sostanzialmente uguale alla temperatura in ingresso; in questo modo si raffredda l'unità WhisperGen fino ad una temperatura prossima a quella di riferimento. Dopodiché è possibile modificare correttamente la pressione dell'azoto.

Per le operazioni di carica / scarica, è stato necessario utilizzare un manometro fornito direttamente dalla casa madre, che si collega al punto di ricarica del motore Stirling.

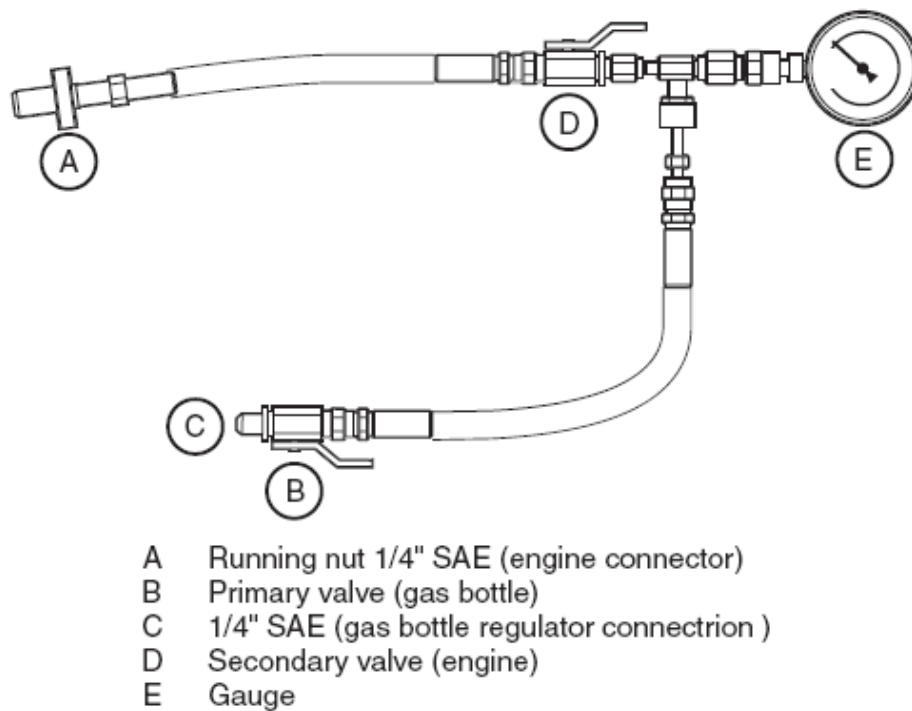


Figura 3.7 Manometro [7].

La procedura di scarica consiste in:

- Rimuovere il tappo dal punto di ricarica sul motore
- Assicurarsi che le valvole B e D siano chiuse
- Collegare il dado A al punto di ricarica

- Aprire la valvola D e rilevare la pressione dal manometro
- Aprire la valvola B lentamente fino al valore di pressione desiderato



Figura 3.8 Punto di ricarica dell'unità Stirling.

Nel caso in cui si debba aumentare la pressione dell'azoto, si può eseguire la medesima procedura indicata sopra, con l'unica differenza che la connessione C deve essere collegata ad una bombola di azoto (la linea di azoto della cella di prova può eventualmente arrivare fino a 18 bar).

### 3.2.3 Bilancio energetico

Un importante controllo che viene effettuato per validare le prove eseguite è quello sul bilancio di energia, che idealmente dovrebbe permettere di osservare l'uguaglianza tra i flussi energetici entranti e quelli uscenti. Il bilancio è realizzato su base molare e non su base massica, poiché le composizioni dei campioni analizzati dal micro gascromatografo sono fornite su base molare.

La portata molare del gas naturale è calcolata a partire dalla portata massica attraverso i coefficienti  $C_1$  e  $C_2$ :

$$\dot{n}_{gn} = \dot{m}_{gn} C_1 C_2 \quad (3.1)$$

dove  $C_1$  è un coefficiente di conversione da base massica a base molare e da minuti a secondi:

$$C_1 = \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \frac{1 \text{ mol}}{22.414 \text{ Nl}} \quad (3.2)$$

mentre  $C_2$  è un coefficiente correttivo per il misuratore di portata Bronkhorst, tarato sulla misura di metano puro. Il coefficiente  $C_2$  è calcolato tenendo conto della frazione molare,  $x_{i,gn}$  [%], e del coefficiente correttivo,  $B_i$ , di ogni componente del gas naturale e del coefficiente correttivo del gas naturale utilizzato per la taratura dello strumento,  $B_{tar}$ , (nel nostro caso, essendo il gas di taratura metano,  $B_{tar} = B_{CH_4}$ ) indicati nel manuale del misuratore Bronkhorst e riportati nella tabella di seguito.

Composto	$B_i$
CH <sub>4</sub>	0.76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.49
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.34
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.25
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> – C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.49

CO <sub>2</sub>	0.74
N <sub>2</sub>	1

---

Tabella 3.1 Coefficienti correttivi B<sub>i</sub> per il misuratore di portata Bronkhorst.

Il coefficiente C<sub>2</sub> risulta quindi:

$$C_2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{x_{i,gn}}{B_i}\right)^{-1}}{B_{tar}} \frac{mol_{gn}}{mol_{tar}} \quad (3.3)$$

Il Potere Calorifico Superiore del gas naturale viene calcolato utilizzando la funzione implementata nel modello VBA descritto nel capitolo precedente.

Per considerare i cambiamenti della composizione e della portata dei prodotti di combustione al camino al variare della portata di condensa, sono stati denominati “gas combust” i prodotti formatasi dalla combustione e “fumi” ciò che transita nel camino, al netto della condensa formatasi. Si definisce β il rapporto molare tra gas combust e combustibile:

$$\beta = x_{N_2,gn} + x_{CO_2,gn} + \sum_{n=1}^6 x_{C_n,gn} \left( 2n + 1 + \frac{3n + 1}{2} \frac{e + 1 - x_{O_2,au}}{x_{O_2,au}} \right) \quad (3.4)$$

Nota quindi la portata molare di gas naturale, è possibile ricavare la portata molare di gas combust:

$$\dot{n}_{gc} = \beta \dot{n}_{gn} \quad (3.5)$$

pari alla somma della portata molare dei fumi umidi e della portata molare di condensa:

$$\dot{n}_{gc} = \dot{n}_{fu} + \dot{n}_c \quad (3.6)$$

dove  $\dot{n}_c$  viene calcolato a partire dalla misura della massa condensata attraverso la bilancia BEL Mark 1700:

$$\dot{n}_c = \frac{m_c}{\Delta T * MM_{H_2O}} \quad (3.7)$$

La portata di fumi umidi risulta quindi essere:

$$\dot{n}_{fu} = \dot{n}_{gc} - \dot{n}_c \quad (3.8)$$

La portata molare di acqua presente nei gas combusti, formatasi in parte dalla combustione e in parte proveniente dall'aria comburente, è pari a:

$$\dot{n}_{H_2O,gc} = \dot{n}_{gn} \sum_{n=1}^6 x_{C_n,gn} \left( n + 1 + \frac{3n + 1}{2} (1 + e) \frac{x_{H_2O,au}}{x_{O_2,au}} \right) \quad (3.9)$$

Avendo calcolato in precedenza la portata molare di condensa è possibile ricavare la portata molare di acqua nei fumi, pari a:

$$\dot{n}_{H_2O,fu} = \dot{n}_{H_2O,gc} - \dot{n}_c \quad (3.10)$$

che permette di calcolare la frazione molare di acqua nei fumi:

$$x_{H_2O,fu} = \frac{\dot{n}_{H_2O,fu}}{\dot{n}_{fu}} \quad (3.11)$$

attraverso cui si può ricavare la composizione molare dei fumi umidi dalla misura gascromatografica dei fumi secchi:

$$x_{i,fu} = x_{i,fs} (1 - x_{H_2O,fu}) \quad (3.12)$$

Definito il rapporto molare stechiometrico aria / combustibile:

$$\alpha_{st} = \frac{1}{x_{O_2,au}} \sum_{n=1}^6 x_{C_n,gn} \frac{3n + 1}{2} \quad (3.13)$$

è quindi possibile calcolare il rapporto molare aria / combustibile:

$$\alpha = \alpha_{st} (1 + e) \quad (3.14)$$

Nota la portata molare di gas naturale si ricava la portata di aria comburente:

$$\dot{n}_{au} = \alpha \dot{n}_{gn} \quad (3.15)$$

Precedentemente il bilancio energetico veniva effettuato esplicitando le potenze scambiate e verificando che:

$$\begin{cases} E_{in} = E_{out} \\ E_{in} = Q_{in} + Q_{out} \\ E_{out} = L_{el} + Q_{th} + Q_f + Q_c \end{cases} \quad (3.16)$$

In seguito è stato deciso un approccio diverso, valutando i flussi entalpici in ingresso e uscita e verificando la loro uguaglianza:

$$\begin{cases} H_{in} = \sum \dot{n}_{i,in} h_{i,in} \\ H_{out} = \sum \dot{n}_{i,out} h_{i,out} \end{cases} \quad (3.17)$$

La prova è ritenuta valida quando la differenza tra il flusso entalpico in ingresso e il flusso entalpico in uscita, risulta inferiore ad una tolleranza massima, in questo caso pari al 4%.

$$\frac{|H_{in} - H_{out}|}{\min(H_{in}, H_{out})} < 4\% \quad (3.18)$$

Una volta constatato che il bilancio energetico rispettasse la tolleranza massima indicata, è stato possibile valutare effettivamente le potenze termiche scambiate. La potenza elettrica è misurata direttamente dal wattmetro Fluke Norma 4000, di conseguenza il valore preso in considerazione è la media dei dati acquisiti sull'intera durata della prova. Per quanto riguarda la potenza termica scambiata, anch'essa effetto utile del ciclo termodinamico, viene calcolata come segue:

$$\dot{Q}_{th} = \dot{n}_{H_2O} (h_{H_2O}(T_m) - h_{H_2O}(T_r)) \quad (3.19)$$

È quindi possibile calcolare il rendimento elettrico, termico e di primo principio delle diverse prove:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{\dot{Q}_{in}} \quad (3.20)$$

$$\eta_{th} = \frac{\dot{Q}_{th}}{\dot{Q}_{in}} \quad (3.21)$$

$$\eta_I = \frac{P_{el} + \dot{Q}_{th}}{\dot{Q}_{in}} \quad (3.22)$$

Dove  $\dot{Q}_{in}$  rappresenta la potenza termica entrante attraverso la combustione, riferita al Potere Calorifico Superiore (PCS) poiché si sfrutta la condensazione dei fumi:

$$\dot{Q}_{in} = \dot{n}_{gn} PCS \quad (3.23)$$

### 3.2.4 Risultati prove sperimentali

Di seguito sono riportati i risultati delle prove sperimentali al variare della pressione del fluido di lavoro. Tali valori sono riferiti all'intera unita cogenerativa, considerando il calore entrante come definito dall'equazione (3.23). Le stime delle proprietà termodinamiche di tutte le specie coinvolte sono state eseguite utilizzando il modello numerico descritto nel *Capitolo 2*, utilizzando le formule descritte precedentemente per il calcolo delle potenze scambiate.

Si può notare come la potenza elettrica netta sviluppata aumenti all'aumentare della pressione dell'azoto, viceversa si ha un aumento della potenza termica al diminuire della pressione dell'azoto.

	8 bar	12 bar	16 bar	20 bar
$\dot{Q}_{in,HHV}$ [kW]	8.68	9.13	8.99	9.52
$\dot{Q}_{in,Stirling}$ [kW]	4.54	5.10	5.41	6.03
$\dot{Q}_{th}$ [kW]	7.63	7.88	7.57	8.15
$P_{el}$ [kW]	0.374	0.611	0.745	0.885
$\eta_{el}$ [%]	4.31	6.70	8.29	9.29
$\eta_{th}$ [%]	87.96	86.32	84.19	85.56
$\eta_I$ [%]	92.27	93.02	92.47	94.86

Tabella 3.2 Risultati prove sperimentali.

Un abbassamento della pressione dell'azoto corrisponde ad una minor quantità di fluido di lavoro nel ciclo termodinamico, e, poiché i volumi



massimi e minimi sono imposti dal cinematismo dell'unità Stirling, si avranno anche pressioni massime e minime inferiore rispetto alla condizione di design, e di conseguenza una diminuzione della potenza elettrica sviluppata. Si ricorda, a tal proposito, come il lavoro specifico prodotto dal ciclo termodinamico, sia equivalente all'area interna al ciclo nel diagramma pressione-volume.

Si nota, inoltre, come al diminuire della pressione dell'azoto, aumenti il rendimento termico dell'unità cogenerativa; questo perché la capacità termica del fluido di lavoro diminuisce, a causa di una sua minore massa, determinando una capacità di assorbimento di calore dall'heater inferiore. Di conseguenza una maggiore porzione di calore entrante viene disperso tramite le pareti dell'heater, e trasferito all'acqua cogenerativa. In termini assoluti la potenza termica dell'unità cogenerativa tende a diminuire con la pressione del fluido di lavoro, ma, come si vede dalla Tabella 3.2., anche il calore in ingresso diminuisce, e in maniera maggiore rispetto alla diminuzione di potenza termica rilevata, determinando, globalmente, un aumento del rendimento termico.

Si ricorda infine che tutti i rendimenti sono calcolati seguendo la procedura descritta nel paragrafo precedente, considerando il calore entrante attraverso il combustibile nell'unità cogenerativa  $\dot{Q}_{in,HHV}$ .

### **3.3 Confronto tra prove sperimentali e modello numerico**

Per poter effettuare il confronto tra le prove sperimentali ed il modello numerico sviluppato dall'Ing. Fergnani, è necessario un approccio leggermente diverso rispetto a quanto descritto nel *Capitolo 3.2.3*. Difatti il modello numerico riguarda la sola unità Stirling, non l'intera unità cogenerativa, pertanto è essenziale poter valutare nella maniera più accurata possibile, la quantità di calore entrante sulle teste dei cilindri (*heater*) rispetto al totale entrante nello WhisperGen. Questo perché la restante quota parte non contribuisce alla produzione di potenza elettrica, non essendo in realtà calore entrante nel ciclo termodinamico. La quantificazione della potenza termica entrante nel ciclo Stirling può quindi essere effettuata mediante due modalità di calcolo:

- Come somma del calore rimosso al cooler e nel circuito di raffreddamento del generatore (ceduto all'acqua), del calore ceduto all'ambiente dalle pareti del motore e della potenza elettrica lorda

prodotta, ottenuta a sua volta come somma di potenza elettrica netta e assorbimento degli ausiliari;

- Per differenza considerando come input energetico la somma del calore entrante sotto forma di potere calorifico superiore del gas naturale inviato al combustore, del calore sensibile posseduto dall'aria in ingresso al combustore (a seguito dei pre-riscaldamenti) e del calore latente legato all'umidità presente nell'aria. A tali fattori devono essere sottratti tutti i flussi termici ad esclusione di quelli elencati in precedenza.

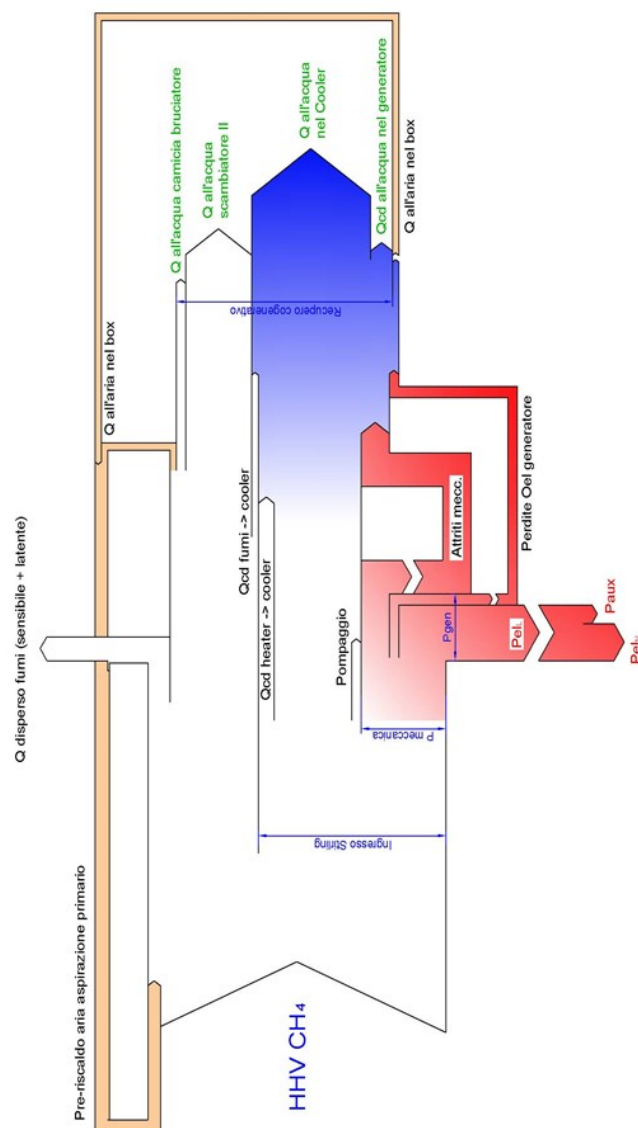


Figura 3.9 Flussi energetici dell'unità WhisperGen EU1.

Come valore indicativo della potenza termica entrante, si è considerato il valore medio derivante dai due metodi descritti sopra.

Di seguito si riporta il confronto tra il modello sperimentale e il modello numerico in termini di quantità di calore in ingresso nel ciclo Stirling, potenza elettrica netta prodotta e rendimento elettrico. Si ricorda che tali valori di rendimento non sono riferiti al flusso energetico complessivamente entrante nell'unità cogenerativa sotto forma di PCS del combustibile, ma alla sola potenza termica entrante nel motore Stirling.

	<b>8 bar</b>	<b>12 bar</b>	<b>16 bar</b>	<b>20 bar</b>
<b>Prove sperimentali</b>				
$Q_{in,HHV}$ [kW]	8.68	9.13	8.99	9.52
$Q_{in,Stirling}$ [kW]	4.54	5.10	5.41	6.03
Var. % VS 20 bar	-25%	-15%	-10%	0%
$T_{Heater}$ [K]	682	639	566	566
$T_{Cooler}$ [K]	55	56	56	56
$P_{el,netta}$ [kW]	0.374	0.611	0.745	0.885
Var. % VS 20 bar	-44%	-18%	-6%	0%
$\eta_{Stirling}$	8.2%	12.0%	13.8%	14.7%
Var. % VS 20 bar	-44%	-18%	-6%	0%
<b>Simulazione numerica</b>				
$Q_{in,Stirling}$ [kW]	4.31	4.96	5.31	6.15
Var. % VS 20 bar	-30%	-19%	-14%	0%
$P_{el,netta}$ [kW]	0.446	0.689	0.781	0.993
Var. % VS 20 bar	-55%	-31%	-21%	0%
$\eta_{Stirling}$	10%	14%	15%	16%
Var. % VS 20 bar	-36%	-14%	-9%	0%

Tabella 3.3 Confronto prove sperimentali - modello numerico.

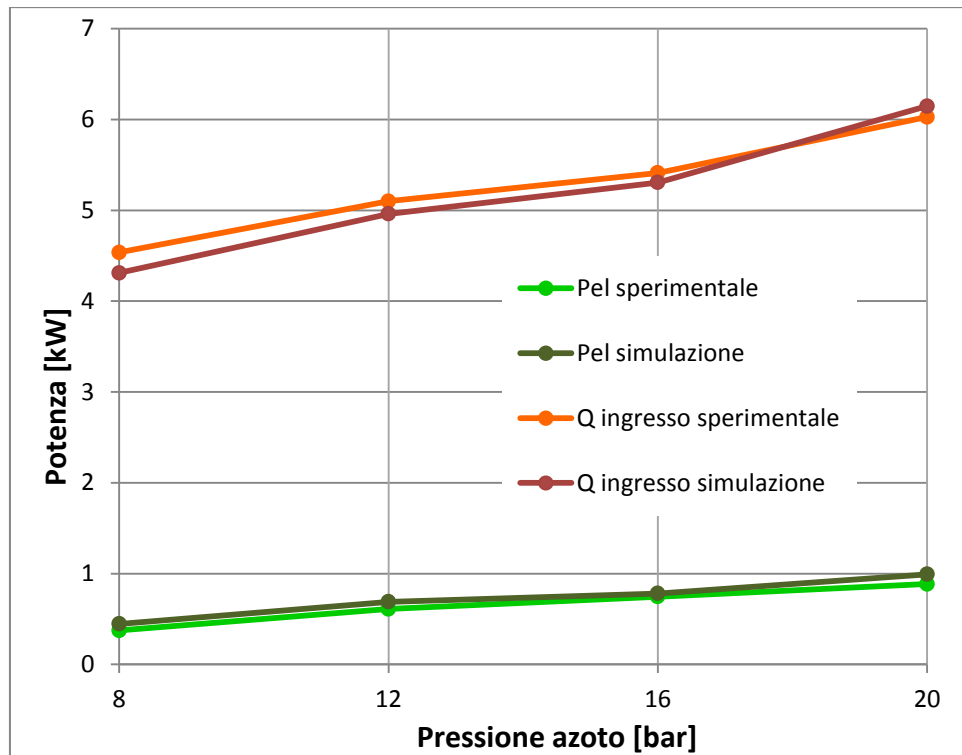


Figura 3.10 Confronto potenze prove sperimentali - modello.

Com'è logico aspettarsi, dalla Figura 3.10 si nota come al diminuire della pressione del fluido di lavoro, si ha un decremento della potenza elettrica netta prodotta. Difatti ad un abbassamento della pressione dell'azoto corrisponde ad una minor quantità di fluido di lavoro nel ciclo termodinamico, e poiché i volumi massimi e minimi sono imposti dal cinematismo dell'unità Stirling, si avranno anche pressioni massime e minime inferiore rispetto alla condizione di design, e quindi una diminuzione della potenza elettrica sviluppata.

Inoltre è interessante notare come ad un abbassamento della pressione operativa, corrisponda una minore quantità di calore entrante nell'unità Stirling; questo fenomeno è l'effetto principale della minore capacità termica di assorbire calore dall'heater già citata in precedenza. A conferma di ciò, in Figura 3.12, si nota come la temperatura misurata di una delle teste del motore Stirling (che corrisponde sostanzialmente all'heater), aumenti al diminuire della pressione.

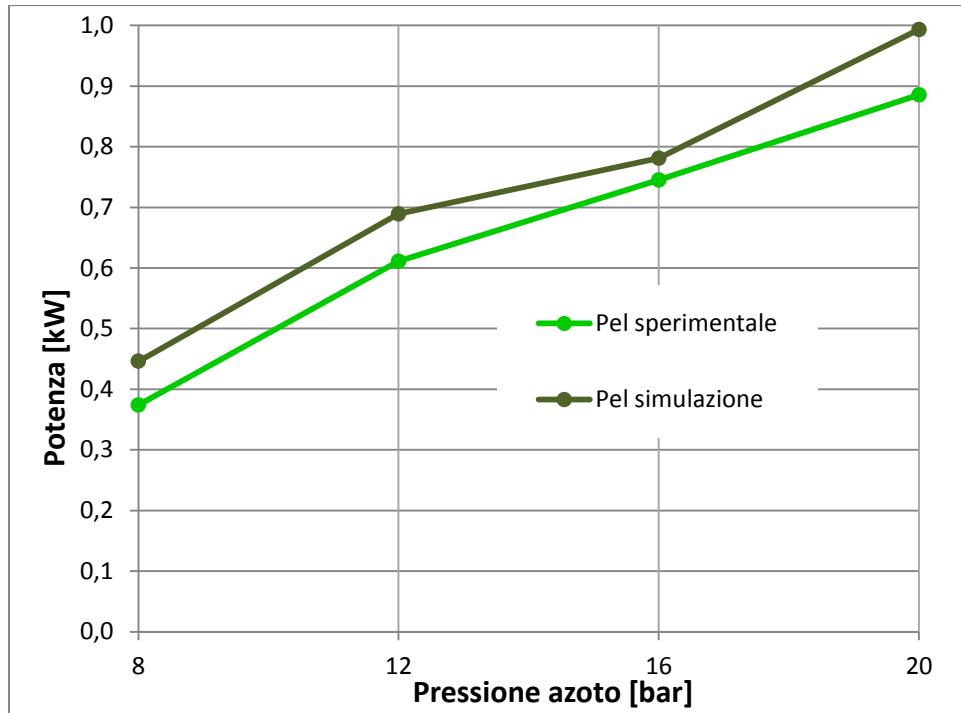


Figura 3.11 Confronto potenza elettrica prove sperimentali - modello.

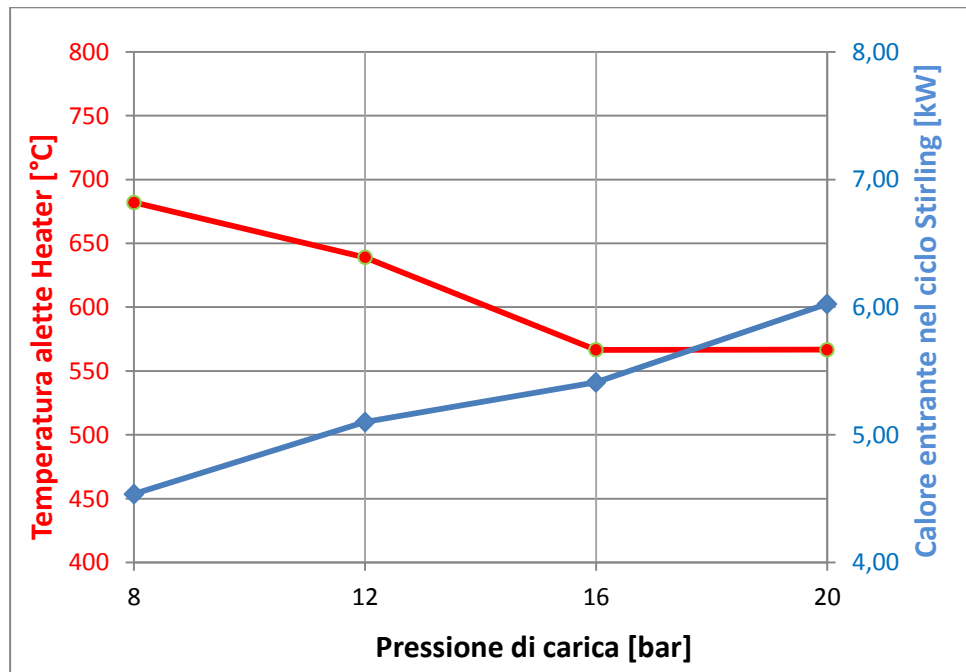


Figura 3.12 Calore entrante nel ciclo Stirling.

Bisogna inoltre ricordare che la potenza elettrica prodotta, non è influenzata solo dalla pressione del fluido di lavoro, ma anche dalle temperature del ciclo stesso. Difatti la diminuzione della potenza elettrica al diminuire della pressione dell'azoto è in parte mitigata dall'aumento di temperatura dell'heater; ci si aspetta che questo fenomeno si presenti, in maniera invertita, all'aumentare della pressione. In questo caso, infatti, si dovrebbe osservare anche una diminuzione della temperatura dell'heater dovuta ad una maggiore capacità termica dell'azoto.

In figura 3.13 si riportano i dati relativi ai rendimenti elettrici misurati sperimentalmente e quelli previsti dal modello numerico

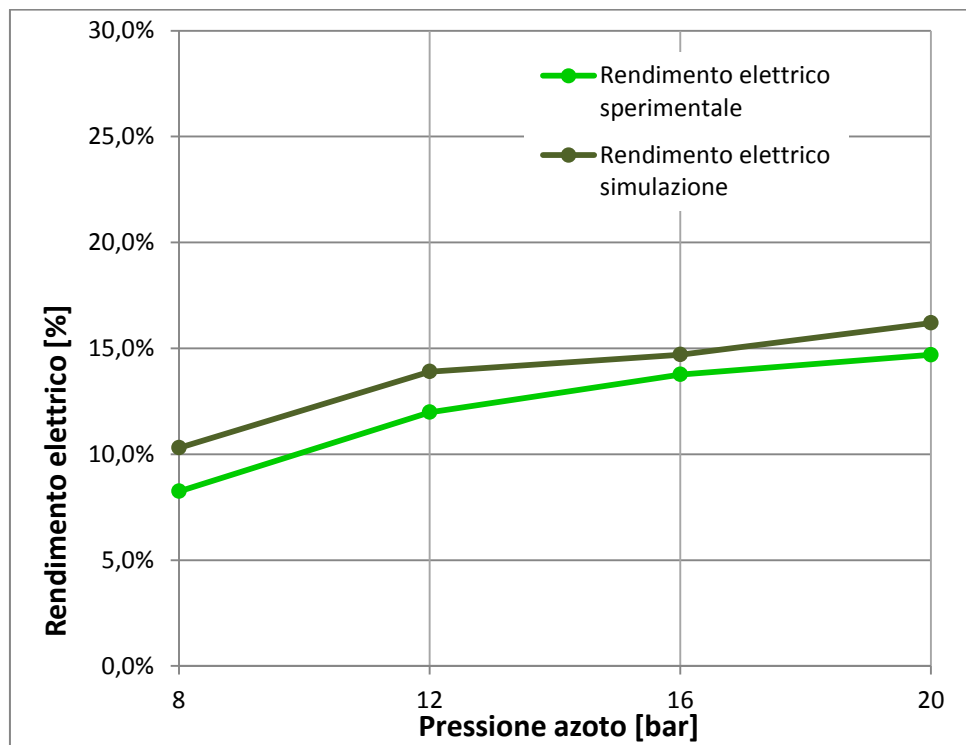


Figura 3.13 Confronto rendimento elettrico.

Si nota come alle basse pressioni operative, si ha una maggiore incidenza delle perdite fisse (attriti meccanici e perdite per il consumo degli ausiliari).

La potenza elettrica rilevata sperimentalmente risulta mediamente inferiore di circa il 12%; tuttavia, la prova effettuata nelle condizioni nominali di 20 bar, ha dato risultati inferiori, in termini di potenza sviluppata, anche a

tutte le precedenti prove svolte a 20 bar. Pertanto si ritiene che l'unità cogenerativa possa essere stata in qualche modo danneggiata, o rimontata in malo modo, dalle ripetute operazioni di montaggio e smontaggio svolte durante questi anni di test, ed è quindi necessario effettuare ulteriori prove nelle 4 diverse condizioni di pressione per accertarsi dei valori misurati.

### **3.4 Propagazione degli errori**

Poiché l'apparato strumentale per la misurazione di tutti i parametri necessari all'esecuzione del bilancio energetico dell'unità cogenerativa, non è cambiato rispetto le precedenti prove, si rimanda, per la determinazione delle incertezze, al *Capitolo 6* della tesi di E. Zattoni “*Prove Sperimentali su un Sistema Micro-Cogenerativo basato su ciclo Stirling*”.

Si riportano comunque una stima degli errori, relativi alla prova in condizione nominale a 20 bar:

$$P_{el} = 0.885 \pm 0.002 \text{ [kW]}$$

$$\dot{Q}_{th} = 8.15 \pm 0.15 \text{ [kW]}$$

$$\eta_{el} = 9.29 \pm 0.26 \text{ [%]}$$

$$\eta_{th} = 85.56 \pm 2.66 \text{ [%]}$$





## Capitolo 4

### Conclusioni e sviluppi futuri

Si riportano, di seguito, le osservazioni conclusive sulle attività svolte:

- Per quanto riguarda la bontà del modello numerico per il calcolo delle proprietà termodinamiche, descritto nel *Capitolo 2*, ci si può ritenere soddisfatti sia in termini di facilità di utilizzo, che in termini di errori numerici, infatti si è riusciti ad chiudere i bilanci energetici con uno scarto mediamente inferiore a quanto era possibile in precedenza. Questo è probabilmente dovuto alla migliore valutazione delle proprietà termodinamiche, in primo luogo dell'entalpia, delle miscele bifase.
- È stata elaborata una nuova procedura per le operazioni di carica / scarica dell'azoto, che potrà essere utilizzata, in seguito, anche come procedure per il cambio del fluido di lavoro all'interno dell'unità Stirling.
- Le prove sull'unità Stirling cogenerativa hanno dato i risultati ipotizzati: si nota una diminuzione della potenza elettrica e del rendimento elettrico al diminuire della pressione del fluido di lavoro. Viceversa il rendimento termico aumenta al diminuire della pressione del fluido di lavoro. La quantità di combustibile, e quindi di potenza termica in ingresso all'unità cogenerativa, invece, è determinata da una logica di controllo propria della macchina.
- Il confronto tra le prove sperimentali ed il modello numerico dell'unità Stirling, ha dato risultati concordi. La previsione sulla potenza termica entrante nel motore Stirling è coerente con i risultati sperimentali, mentre la potenza elettrica netta misurata e quella prevista dal modello numerico, risultano meno concordi numericamente ma presentano il medesimo andamento al variare della pressione operativa. La differenza, come già precedentemente accennato, potrebbe essere causata da un danneggiamento dello WhisperGen durante le numerose fasi di montaggio / smontaggio in questi anni di prove.

## 4.1 Sviluppi futuri

Poiché è stato possibile effettuare una singola prova per ogni pressione operativa, nell'immediato futuro sarà necessario ripetere più volte le prove al fine di verificarne la ripetibilità e la correttezza dei dati rilevati, soprattutto per la potenza elettrica sviluppata che come già citato precedentemente è stata inferiore rispetto alle precedenti prove a pari condizioni operative. Una volta verificata la ripetibilità, verranno eseguite prove sperimentali a pressioni maggiori di quella di design.

In secondo luogo si eseguiranno prove sperimentali con l'unità cogenerativa in una nuova configurazione. L'obiettivo sarà quello di preriscaldare l'aria comburente, effettuando un ricircolo di energia posseduta dai fumi verso l'ingresso del motore Stirling. In questo modo, a parità di energia entrante nel sistema, si diminuisce la frazione di energia direttamente imputabile al combustibile, aumentando di conseguenza il rendimento globale del sistema.

$$PCS * \dot{n}_c + \Delta H_{O_2}^0 * \dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{O_2} \int_{T_0}^T C_{p,O_2}(T) * dT = \dot{Q}_{in} \quad (4.1)$$

Come si vede dall'equazione (4.1), a pari energia termica entrante nel ciclo,  $\dot{Q}_{in}$ , un aumento della temperatura dell'aria comburente, e quindi dell'ossigeno, comporta una minore portata di combustibile necessaria,  $\dot{m}_c$ , e quindi una minore energia chimica in ingresso. Un ulteriore vantaggio è dato dalla maggiore temperatura dei gas inerti in camera di combustione, presenti in gran quantità nell'aria ambiente, e quindi un minor calore assorbito da questi ultimi per raggiungere la temperatura adiabatica di fiamma. A livello pratico, il preriscaldamento dell'aria comburente, è reso possibile mediante l'utilizzo di uno scambiatore aria/fumi a fascio tubiero, posto a monte dello scambiatore secondario e a valle della camera di combustione. La scelta del preriscaldatore di aria comburente, date le piccole portate di gas combusto e aria, è stata vincolata dalla disponibilità del mercato, in quanto poche aziende hanno interesse nel produrre scambiatori per alte temperature di così piccole dimensioni. La scelta, quasi obbligata, è quindi ricaduta su di uno scambiatore della "LU-VE S.p.a." a fascio tubiero alettato e flusso incrociato, che in condizioni di design permette il preriscaldamento dell'aria fino ad una temperatura di circa 320°C e di raffreddare i gas combusto fino ad una temperatura stimata di 106 °C. La configurazione impiantistica finale, con l'introduzione dello scambiatore recuperativo, prevede quest'ultimo a valle della camera di combustione, ed a monte dello scambiatore secondario, il quale è

comunque necessario per raffreddare ulteriormente i fumi e ottenere elevati rendimenti di primo principio dell'unità cogenerativa. L'inserimento del preriscaldamento dell'aria ha introdotto notevoli problematiche sul layout impiantistico, le principali delle quali sono state la scelta del collocamento del miscelatore aria/combustibile e del ventilatore aspirante aria dall'ambiente. Nella configurazione standard, questi due componenti, sono posti entrambi a monte della camera di combustione, con il miscelamento che avviene prima dell'ingresso nella stessa. Mantenere la miscelazione aria-combustibile immediatamente a valle del ventilatore, comporterebbe il rischio di autoaccensione della miscela di combustibile all'interno dello scambiatore recuperativo, poiché la miscela raggiungerebbe una temperatura di circa 320°C. In realtà, con il rapporto aria/combustibile usato, la temperatura di autoaccensione è di circa 500°C, quindi più elevata della temperatura raggiungibile, ma rimane il rischio di contatto con punti caldi dello scambiatore, pertanto si è deciso di porre il miscelatore a valle. Il ventilatore, viceversa, avendo la girante in materiale plastico, è stato lasciato a monte dello scambiatore; inoltre, dal punto di vista energetico, risulterebbe più dispendioso "comprimere" la miscela calda piuttosto che la sola aria alla temperatura ambiente. Di seguito sono riportati i principali dati di progetto dello scambiatore scelto:

<b>Fluido Esterno ai Tubi: Aria</b>		
Portata Massica:	0.005	kg/s
Temperatura (Inlet / Outlet):	25.000 / 323.317	°C
Velocità (std / reale):	0.017 / 0.026	m/s
Perdita di pressione:	0.014	Pa
<b>Fluido Interno ai Tubi: Gas Combusti</b>		
Portata Massica:	0.005	kg/s
Temperatura (Inlet / Outlet):	400.000 / 106.262	°C
Velocità (std / reale):	9.634	m/s
Perdita di pressione:	1.028	Pa
<b>Proprietà:</b>		
Potenza termica scambiata:	1.521	kW

Tabella 4.1 Principali caratteristiche scambiatore LU-VE.



## Bibliografia

- [1] R. Cremonesi, G. Pilati, G. Bergamini, *Dossier Microcogenerazione Progetto RES & RUE Dissemination*.
- [2] Israel Urieli, David M. Berchowitz, *Stirling Cycle Engine Analysis*. Adam Hilger Ltd, Redcliffe Way, Bristol (1984).
- [3] N. Benedetti, Tesi di Laurea: *Il motore Stirling tra tradizione e innovazione: una scommessa per il futuro?* Università degli Studi di Udine (2007-2008).
- [4] <http://www.triz-journal.com/archives/2009/09/02/>.
- [5] [http://solarcellcentral.com/stirling\\_page.html](http://solarcellcentral.com/stirling_page.html).
- [6] M. Ciavatta, Tesi di Laurea: *Modello Numerico e attività di sperimentazione su un micro-cogeneratore Stirling a gas naturale*. Politecnico di Milano (2011).
- [7] EHE, *WhisperGen® (EU1) micro CHP Installation & Technical Manual*, 2009.
- [8] <http://glassocean.net/office-2010-breaks-backwards-compatibility-with-certain-vba-projects/>.
- [9] IAPWS, *Revised Release on the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam Switzerland (August 2007)*.  
<http://www.iapws.org/>
- [10] IAPWS, *Supplementary Release on Backward Equations for Specific Volume as a Function of Pressure and Temperature  $v(p, T)$  for Region 3 of the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam. Greece (July 2005)*.  
<http://www.iapws.org/>.
- [11] <http://www.nist.gov>.

- [12] E. Macchi, P. Silva, G. Valenti, N. Fergnani, N. Lazzari, C. Sacco, A. Ravidà, *Sviluppo e realizzazione di un micro-cogeneratore a ciclo Stirling alimentato a gas naturale (progetto MICROGEN)*, Politecnico di Milano (Giugno 2012).
- [13] E. Zattoni, *Tesi di Laurea: Prove Sperimentali su un sistema Micro-Cogenerativo basato su Ciclo Stirling*, Politecnico di Milano (2012).
- [14] Stephen R. Turns, *An Introduction to Combustion*.  
Published by McGraw-Hill Higher Education  
Wiley Publishing Inc., Indianapolis (2004)
- [15] P. Kimmel, S. Bullen, J. Green, R. Bovey, R. Rosenberg,  
*Excel 2003 VBA Programmer's Reference*.  
Published by Wiley Publishing Inc., Indianapolis (2004)
- [16] William R, Martini. *Stirling Engine Design Manual*.  
Martini Engineering Publications (1983)  
Prepared for National Aeronautics and Space Administration,  
Lewis Research Center, Under Grant NSG - 3194
- [17] G. Valenti, P. Silva, N. Fergnani, G. Di Marcoberardino, S. Campanari, E. Macchi, *Experimental and numerical study of a micro-cogeneration Stirling engine for residential application*.  
In 68° Convegno Nazionale Associazione Termotecnica,  
Bologna (2013)
- [18] D. Gedeon, J.G. Wood, *Oscillating-Flow Regenerator Test Rig: Hardware and Theory With Derived Correlations for Screens and Felts*. NASA Contractor Report 198442. (1996)

*Allegato 1: Tabella coefficienti Regione Idell' acqua.*

$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$
1	0	-2	0.146 329 712 131 67
2	0	-1	-0.845 481 871 691 14
3	0	0	-0.375 636 036 720 40 x 10 <sup>1</sup>
4	0	1	0.338 551 691 683 85 x 10 <sup>1</sup>
5	0	2	-0.957 919 633 878 72
6	0	3	0.157 720 385 132 28
7	0	4	-0.166 164 171 995 01 x 10 <sup>-1</sup>
8	1	5	0.812 146 299 835 68 x 10 <sup>-3</sup>
9	1	-9	0.283 190 801 238 04 x 10 <sup>-3</sup>
10	1	-7	-0.607 063 015 658 74 x 10 <sup>-3</sup>
11	1	-1	-0.189 900 682 184 19 x 10 <sup>-1</sup>
12	1	0	-0.325 297 487 705 05 x 10 <sup>-1</sup>
13	1	1	-0.218 417 171 754 14 x 10 <sup>-1</sup>
14	1	3	-0.528 383 579 699 30 x 10 <sup>-4</sup>
15	2	-3	-0.471 843 210 732 67 x 10 <sup>-3</sup>
16	2	0	-0.300 017 807 930 26 x 10 <sup>-3</sup>
17	2	1	0.476 613 939 069 87 x 10 <sup>-4</sup>
18	2	3	-0.441 418 453 308 46 x 10 <sup>-5</sup>
19	2	17	-0.726 949 962 975 94 x 10 <sup>-15</sup>
20	3	-4	-0.316 796 448 450 54 x 10 <sup>-4</sup>
21	3	0	-0.282 707 979 853 12 x 10 <sup>-5</sup>
22	3	6	-0.852 051 281 201 03 x 10 <sup>-9</sup>
23	4	-5	-0.224 252 819 080 00 x 10 <sup>-5</sup>
24	4	-2	-0.651 712 228 956 01 x 10 <sup>-6</sup>
25	4	10	-0.143 417 299 379 24 x 10 <sup>-12</sup>
26	5	-8	-0.405 169 968 601 17 x 10 <sup>-6</sup>

$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$
27	8	-11	$-0.127\ 343\ 017\ 416\ 41 \times 10^{-8}$
28	8	-6	$-0.174\ 248\ 712\ 306\ 34 \times 10^{-9}$
29	21	-29	$-0.687\ 621\ 312\ 995\ 31 \times 10^{-18}$
30	23	-31	$0.144\ 783\ 078\ 285\ 21 \times 10^{-19}$
31	29	-38	$0.263\ 357\ 816\ 627\ 95 \times 10^{-22}$
32	30	-39	$-0.119\ 476\ 226\ 400\ 71 \times 10^{-22}$
33	31	-40	$0.182\ 280\ 945\ 814\ 04 \times 10^{-23}$
34	32	-41	$0.182\ 280\ 945\ 814\ 04 \times 10^{-23}$



*Allegato 2: Tabella coefficienti Regione 2 dell' acqua*

$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$
1	1	0	$-0.177\ 317\ 424\ 732\ 13 \times 10^{-2}$
2	1	1	$-0.178\ 348\ 622\ 923\ 58 \times 10^{-1}$
3	1	2	$-0.459\ 960\ 136\ 963\ 65 \times 10^{-1}$
4	1	3	$-0.575\ 812\ 590\ 834\ 32 \times 10^{-1}$
5	1	6	$-0.503\ 252\ 787\ 279\ 30 \times 10^{-1}$
6	2	1	$-0.330\ 326\ 416\ 702\ 03 \times 10^{-4}$
7	2	2	$-0.189\ 489\ 875\ 163\ 15 \times 10^{-3}$
8	2	4	$-0.393\ 927\ 772\ 433\ 55 \times 10^{-2}$
9	2	7	$-0.437\ 972\ 956\ 505\ 73 \times 10^{-1}$
10	2	36	$-0.266\ 745\ 479\ 140\ 87 \times 10^{-4}$
11	3	0	$0.204\ 817\ 376\ 923\ 09 \times 10^{-7}$
12	3	1	$0.438\ 706\ 672\ 844\ 35 \times 10^{-6}$
13	3	3	$-0.322\ 776\ 772\ 385\ 70 \times 10^{-4}$
14	3	6	$-0.150\ 339\ 245\ 421\ 48 \times 10^{-2}$
15	3	35	$-0.406\ 682\ 535\ 626\ 49 \times 10^{-1}$
16	4	1	$-0.788\ 473\ 095\ 593\ 67 \times 10^{-9}$
17	4	2	$0.127\ 907\ 178\ 522\ 85 \times 10^{-7}$
18	4	3	$0.482\ 253\ 727\ 185\ 07 \times 10^{-6}$
19	5	7	$0.229\ 220\ 763\ 376\ 61 \times 10^{-5}$
20	6	3	$-0.167\ 147\ 664\ 510\ 61 \times 10^{-10}$
21	6	16	$-0.211\ 714\ 723\ 213\ 55 \times 10^{-2}$
22	6	35	$-0.238\ 957\ 419\ 341\ 04 \times 10^2$
23	7	0	$-0.590\ 595\ 643\ 242\ 70 \times 10^{-17}$
24	7	11	$-0.126\ 218\ 088\ 991\ 01 \times 10^{-5}$
25	7	25	$-0.389\ 468\ 424\ 357\ 39 \times 10^{-1}$
26	8	8	$0.112\ 562\ 113\ 604\ 59 \times 10^{-10}$

$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$
27	8	36	$-0.823\ 113\ 408\ 979\ 98 \times 10^1$
28	9	13	$0.198\ 097\ 128\ 020\ 88 \times 10^{-7}$
29	10	4	$0.104\ 069\ 652\ 101\ 74 \times 10^{-18}$
30	10	10	$-0.102\ 347\ 470\ 959\ 29 \times 10^{-12}$
31	10	14	$0.100\ 181\ 793\ 795\ 11 \times 10^{-8}$
32	16	29	$-0.808\ 829\ 086\ 469\ 85 \times 10^{-10}$
33	16	50	0.106 930 318 794 09
34	18	57	-0.336 622 505 741 71
35	20	20	$0.891\ 858\ 453\ 554\ 21 \times 10^{-24}$
36	20	35	$0.306\ 293\ 168\ 762\ 32 \times 10^{-12}$
37	20	48	$-0.420\ 024\ 676\ 982\ 08 \times 10^{-5}$
38	21	21	$-0.590\ 560\ 296\ 856\ 39 \times 10^{-25}$
39	22	53	$0.378\ 269\ 476\ 134\ 57 \times 10^{-5}$
40	23	39	$-0.127\ 686\ 089\ 346\ 81 \times 10^{-14}$
41	24	26	$0.730\ 876\ 105\ 950\ 61 \times 10^{-28}$
42	24	40	$0.554\ 147\ 153\ 507\ 78 \times 10^{-16}$
43	24	58	$-0.943\ 697\ 072\ 412\ 10 \times 10^{-6}$

*Allegato 3: Tabella coefficienti Regione 4 dell'acqua.*

<i>i</i>	<i>n<sub>i</sub></i>
1	0.116 705 214 527 67 x 10 <sup>4</sup>
2	-0.724 213 167 032 06 x 10 <sup>6</sup>
3	-0.170 738 469 400 92 x 10 <sup>2</sup>
4	0.120 208 247 024 70 x 10 <sup>5</sup>
5	-0.323 255 503 223 33 x 10 <sup>7</sup>
6	0.149 151 086 135 30 x 10 <sup>2</sup>
7	-0.482 326 573 615 91 x 10 <sup>4</sup>
8	0.405 113 405 420 57 x 10 <sup>6</sup>
9	-0.238 555 575 678 49
10	0.650 175 348 447 98 x 10 <sup>3</sup>



*Allegato 4: Tabella coefficienti Regione 5 dell'acqua.*

$i$	$J_i^o$	$n_i^o$
1	0	$-0.131\ 799\ 836\ 742\ 01 \times 10^2$
2	1	$0.685\ 408\ 416\ 344\ 34 \times 10^1$
3	-3	$-0.248\ 051\ 489\ 344\ 66 \times 10^{-1}$
4	-2	$0.369\ 015\ 349\ 803\ 33$
5	-2	$-0.311\ 613\ 182\ 139\ 25 \times 10^1$
6	2	$-0.329\ 616\ 265\ 389\ 17$

$i$	$I_i$	$J_i$	$n_i$
1	1	1	$0.157\ 364\ 048\ 552 \times 10^{-2}$
2	1	2	$0.901\ 537\ 616\ 739\ 44 \times 10^{-3}$
3	1	3	$-0.502\ 700\ 776\ 776\ 48 \times 10^{-2}$
4	2	3	$0.224\ 400\ 374\ 094\ 85 \times 10^{-5}$
5	2	9	$-0.411\ 632\ 754\ 534\ 71 \times 10^{-5}$
6	3	7	$0.379\ 194\ 548\ 229\ 55 \times 10^{-7}$



*Allegato 5: Modulo "Water".*

.....  
''' DECLARATIONS '''  
.....

''' add reference !!!

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs free energy for region 1, Eq. (7) (Table 2, page 7) '''

Private J\_R1(1 To 34) As Integer 'J(i)  
Private I\_R1(1 To 34) As Integer 'I(i)  
Private N\_R1(1 To 34) As Double 'n(i)

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs free energy for region 2, Eq.(16) (table 10, page13) and Eq.(17) (Table 11, page 14) '''

Private J0\_R2(1 To 9) As Integer 'J0(i)  
Private N0\_R2(1 To 9) As Double 'n0(i)  
Private J\_R2(1 To 43) As Integer 'J(i)  
Private I\_R2(1 To 43) As Integer 'I(i)  
Private N\_R2(1 To 43) As Double 'n(i)

''' Numerical values of the coefficients of the B23-equation, Eqs. (5) and (6), for defining the boundary between regions 2 and 3 (Table 1, page 6) '''

Private N\_R23(1 To 5) As Double 'n(i)

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Helmholtz free energy for region 3, Eq.(28) (Table 30, page 30) '''

Private J\_R3(1 To 40) As Integer 'J(i)  
Private I\_R3(1 To 40) As Integer 'I(i)  
Private N\_R3(1 To 40) As Double 'n(i)

''' Numerical values of the coefficients of the dimensionless saturation, EQs (29) to (30) (Table 34, page 33) '''

Private N\_R4(1 To 10) As Double

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs free energy for region 5 '''

Private J0\_R5(1 To 6) As Integer 'J0(i)  
Private N0\_R5(1 To 6) As Double 'n0(i)  
Private J\_R5(1 To 6) As Integer 'J(i)  
Private I\_R5(1 To 6) As Integer 'I(i)  
Private N\_R5(1 To 6) As Double 'n(i)

Private Tred As Integer '[K] Reducing Temperature

```

Private Pred As Double           '[MPa] Reducing Pressure
Private i As Integer            'Index

Private Const MM As Double = 18.0153 '[kg/kmol] Water molar mass
Private Const Tc As Double = 647.096 '[K] Water Critical Temperature
Private Const Pc As Double = 22.064 '[MPa] Water Critical Pressure
Private Const rho As Double = 322 '[kg/m3] Water Critical Density
Private Const R As Double = 0.461526 '[kJ/kgK] Specific gas constant

```

Option Explicit

```

" END DECLARATIONS "

```

```

" GATEWAY FUNCTION "

```

```

Public Function LMC_water(prop As String, basis As String, Optional T As
Double, Optional P As Double, Optional Reference As String) As Variant

```

```

' Gateway function to call water property functions

```

```

' Local declaration

```

```

Dim X As Double ' numerical results from property functions

```

```

Dim msg As String ' string result in case of error message

```

```

Dim fOK As Integer ' flag for occurring errors: 0 an error occurred, 1 all fine

```

```

Dim fBS As Integer ' flag for changeable base: 0 not changeable, 1 changeable
from mass to mole

```

```

' initialization

```

```

X = 0

```

```

fOK = 1

```

```

fBS = 0

```

```

msg = ""

```

```

' choose property to be evaluated

```

```

If fOK = 1 Then

```

```

    Select Case LCase(prop)

```

```

        Case "v" ' m3/kg

```

```

            X = v_water(T, P)

```

```

            fBS = 1

```

```

        Case "cv" 'kJ/kg K

```

```

            X = cv_water(T, P)

```

```

            fBS = 1

```

```

        Case "cp" 'kJ/kg K

```

```

            X = cp_water(T, P)

```

```

            fBS = 1

```



```

Case "u" 'kJ/kg
  X = u_water(T, P)
  fBS = 1
Case "h" 'kJ/kg
  X = h_water(T, P)
  If LCase(Reference) = "formation" Then
    X = X - 15970.8876744642
  End If
  fBS = 1
Case "s" 'kJ/kg K
  X = s_water(T, P)
  If LCase(Reference) = "formation" Then
    X = X + 3.51557936460857
  End If
  fBS = 1
Case "w" 'm/s
  X = w_water(T, P)
Case "tsat" ' K
  X = Tsat_water(P)
Case "psat" ' MPa
  X = Psat_water(T)
Case "mm" ' kg/kmol o g/mol
  X = MM
Case "lhv"
  X = 0
  fBS = 1
Case "hhv"
  X = 0
  fBS = 1
Case Else
  fOK = 0
  msg = "Undefined property"
End Select
End If

' change basis
If fOK = 1 Then
  Select Case LCase(basis)
    Case "mass"
      ' nothing to do
    Case "mole"
      ' change specific properties to kmol
      If fBS = 1 Then
        X = X * MM
      End If
    Case Else
      fOK = 0
  End Select

```

```

        msg = "Undefined basis"
    End Select
End If

' fOK check
If fOK = 1 Then
    LMC_water = X
Else
    LMC_water = msg
End If
End Function
''''''''''''''''''''
''' END GATEWAY FUNCTION '''
''''''''''''''''''''

''''''''''''''''''''
''' PROPERTY FUNCTIONS '''
''''''''''''''''''''

' This function is called to calculate water specific volume
Private Function v_water(T As Double, P As Double)
    'Range of temperature and pression of Region 1
    If T >= 273.15 And T <= 623.15 And P <= 100 And P >= Psat_water(T) Then
        Pred = 16.53
        Tred = 1386
        v_water = R * T * GammaPR1(T, P, Tred, Pred) / Pred / 1000 'Table 3, page
        8
    'Range of temperature and pression of Region 2
    ElseIf (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat_water(T)) Or
    (T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P_R23(T)) Or (T > 863.15
    And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then
        Pred = 1
        Tred = 540
        v_water = P / Pred / P / 1000 * R * T * (GammaRPR2(T, P, Tred, Pred) +
        GammaOPR2(T, P, Tred, Pred)) 'Table 12, page 15
    'Range of temperature and pression of Region 3
    'Elseif (T >= 623.15 And T <= T_R23(P) And P >= P_R23(T) And P <= 100)
    Then
        'v_water = 5555
    'Range of temperature and pression of Region 5
    ElseIf (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then
        Pred = 1
        Tred = 1000
        v_water = P / Pred * R * T / P * (GammaOPR5(T, P, Tred, Pred) +
        GammaRPR5(T, P, Tred, Pred)) / 1000
    Else
        v_water = "Out of range"
    End If

```

End Function

' This function is called to calculate water specific isochoric heat capacity

Private Function cv\_water(T As Double, P As Double)

'Range of temperature and pression of Region 1

If T <= 623.15 And T >= 273.15 And P <= 100 And P >= Psat\_water(T) Then

Pred = 16.53

Tred = 1386

cv\_water = R \* -(Tred / T) ^ 2 \* GammaTTR1(T, P, Tred, Pred) +  
((GammaPR1(T, P, Tred, Pred) - Tred / T \* GammaPTR1(T, P, Tred,  
Pred)) ^ 2) / GammaPPR1(T, P, Tred, Pred) 'Table 3, page 8

'Range of temperature and pression of Region 2

ElseIf (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat\_water(T)) Or  
(T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P\_R23(T)) Or (T > 863.15  
And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then

Pred = 1

Tred = 540

cv\_water = -(Tred / T) ^ 2 \* (Gamma0TTR2(T, P, Tred, Pred) +  
GammaRTTR2(T, P, Tred, Pred)) - (1 + P / Pred \* GammaRPR2(T, P,  
Tred, Pred) - Tred / T \* P / Pred \* GammaRPTR2(T, P, Tred, Pred)) ^ 2 /  
(1 - (P / Pred) ^ 2 \* GammaRPPR2(T, P, Tred, Pred))) \* R 'Table 12, page  
15

'Range of temperature and pression of Region 3

'ElseIf (T >= 623.15 And T <= T\_R23(P) And P >= P\_R23(T) And P <= 100)  
Then

'cv\_water = 5555

'Range of temperature and pression of Region 5

ElseIf (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then

Pred = 1

Tred = 1000

cv\_water = -(Tred / T) ^ 2 \* (Gamma0TTR5(T, P, Tred, Pred) +  
GammaRTTR5(T, P, Tred, Pred)) - (1 + P / Pred \* GammaRPR5(T, P,  
Tred, Pred) - Tred / T \* P / Pred \* GammaRPTR5(T, P, Tred, Pred)) ^ 2 /  
(1 - (P / Pred) ^ 2 \* GammaRPPR5(T, P, Tred, Pred))) \* R

Else

cv\_water = "Out of range"

End If

End Function

' This function is called to calculate water specific isobaric heat capacity

Private Function cp\_water(T As Double, P As Double)

'Range of temperature and pression of Region 1

If T <= 623.15 And T >= 273.15 And P <= 100 And P >= Psat\_water(T) Then

Pred = 16.53

Tred = 1386

cp\_water = R \* -(Tred / T) ^ 2 \* GammaTTR1(T, P, Tred, Pred) 'Table 3,  
page 8

```

'Range of temperature and pression of Region 2
Elseif (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat_water(T)) Or
(T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P_R23(T)) Or (T > 863.15
And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then
  Pred = 1
  Tred = 540
  cp_water = -(Tred / T) ^ 2 * (Gamma0TTR2(T, P, Tred, Pred) +
  GammaRTTR2(T, P, Tred, Pred))) * R 'Table 12, page 15
'Range of temperature and pression of Region 3
'Elseif (T >= 623.15 And T <= T_R23(P) And P >= P_R23(T) And P <= 100)
Then
  'cp_water = 5555
'Range of temperature and pression of Region 5
Elseif (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then
  Pred = 1
  Tred = 1000
  cp_water = -(Tred / T) ^ 2 * (Gamma0TTR5(T, P, Tred, Pred) +
  GammaRTTR5(T, P, Tred, Pred))) * R
Else
  cp_water = "Out of range"
End If
End Function

' This function is called to calculate water specific internal energy
Private Function u_water(T As Double, P As Double)
'Range of temperature and pression of Region 1
If T >= 273.15 And T <= 623.15 And P <= 100 And P >= Psat_water(T) Then
  Pred = 16.53
  Tred = 1386
  u_water = R * T * ((Tred / T) * GammaTR1(T, P, Tred, Pred) - (P / Pred) *
  GammaPR1(T, P, Tred, Pred)) 'Table 3, page 8
'Range of temperature and pression of Region 2
Elseif (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat_water(T)) Or
(T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P_R23(T)) Or (T > 863.15
And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then
  Pred = 1
  Tred = 540
  u_water = (Tred / T * (Gamma0TR2(T, P, Tred, Pred) + GammaRTR2(T, P,
  Tred, Pred)) - P / Pred * (Gamma0PR2(T, P, Tred, Pred) +
  GammaRPR2(T, P, Tred, Pred))) * R * T 'Table 12, page 15
'Range of temperature and pression of Region 3
'Elseif (T >= 623.15 And T <= T_R23(P) And P >= P_R23(T) And P <= 100)
Then
  'u_water = 5555
'Range of temperature and pression of Region 5
Elseif (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then
  Pred = 1

```

```

Tred = 1000
u_water = (Tred / T * (Gamma0TR5(T, P, Tred, Pred) + GammaRTR5(T, P,
  Tred, Pred)) - P / Pred * (Gamma0PR5(T, P, Tred, Pred) +
  GammaRPR5(T, P, Tred, Pred))) * R * T
Else
  u_water = "Out of range"
End If
End Function

```

' This function is called to calculate water specific enthalpy

```

Private Function h_water(T As Double, P As Double)
'Range of temperature and pression of Region 1
If T <= 623.15 And T >= 273.15 And P <= 100 And P >= Psat_water(T) Then
  Pred = 16.53
  Tred = 1386
  h_water = Tred * R * GammaTR1(T, P, Tred, Pred) 'Table 3, page 8
'Range of temperature and pression of Region 2
ElseIf (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat_water(T)) Or
(T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P_R23(T)) Or (T > 863.15
And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then
  Pred = 1
  Tred = 540
  h_water = Tred / T * (Gamma0TR2(T, P, Tred, Pred) + GammaRTR2(T, P,
  Tred, Pred)) * R * T 'Table 12, page 15
'Range of temperature and pression of Region 3
'ElseIf (T >= 623.15 And T <= T_R23(P) And P >= P_R23(T) And P <= 100)
Then
  'h_water = 5555
'Range of temperature and pression of Region 5
ElseIf (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then
  Pred = 1
  Tred = 1000
  h_water = R * T * Tred / T * (Gamma0TR5(T, P, Tred, Pred) +
  GammaRTR5(T, P, Tred, Pred))
Else
  h_water = "Out of range"
End If
End Function

```

This function is called to calculate water specific entropy

```

Private Function s_water(T As Double, P As Double)
'Range of temperature and pression of Region 1
If T >= 273.15 And T <= 623.15 And P <= 100 And P >= Psat_water(T) Then
  Pred = 16.53
  Tred = 1386
  s_water = R * ((Tred / T) * GammaTR1(T, P, Tred, Pred) - GammaR1(T, P,
  Tred, Pred)) 'Table 3, page 8

```

'Range of temperature and pression of Region 2

ElseIf (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat\_water(T)) Or  
(T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P\_R23(T)) Or (T > 863.15  
And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then

Pred = 1

Tred = 540

s\_water = (Tred / T \* (Gamma0TR2(T, P, Tred, Pred) + GammaRTR2(T, P,  
Tred, Pred)) - (Gamma0R2(T, P, Tred, Pred) + GammaRR2(T, P, Tred,  
Pred))) \* R 'Table 12, page 15

'Range of temperature and pression of Region 3

'ElseIf (T >= 623.15 And T <= T\_R23(P) And P >= P\_R23(T) And P <= 100)  
Then

's\_water = 5555

'Range of temperature and pression of Region 5

ElseIf (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then

Pred = 1

Tred = 1000

s\_water = R \* (Tred / T \* (Gamma0TR5(T, P, Tred, Pred) +  
GammaRTR5(T, P, Tred, Pred)) - (Gamma0R5(T, P, Tred, Pred) +  
GammaRR5(T, P, Tred, Pred)))

Else

s\_water = "Out of range"

End If

End Function

' This function is called to calculate water speed of sound

Private Function w\_water(T As Double, P As Double) 'Function multiplied by  
sqrt(1000) to obtain the correct value

'Range of temperature and pression of Region 1

If T <= 623.15 And T >= 273.15 And P <= 100 And P >= Psat\_water(T) Then

Pred = 16.53

Tred = 1386

w\_water = (Sqr(R \* T \* GammaPR1(T, P, Tred, Pred) ^ 2 / ((GammaPR1(T,  
P, Tred, Pred) - Tred / T \* GammaPTR1(T, P, Tred, Pred)) ^ 2 / ((Tred / T)  
^ 2 \* GammaTTR1(T, P, Tred, Pred)) - GammaPPR1(T, P, Tred, Pred)))) \*  
Sqr(1000) 'Table 3, page 8

'Range of temperature and pression of Region 2

ElseIf (T >= 273.15 And T <= 623.15 And P > 0 And P <= Psat\_water(T)) Or  
(T > 623.15 And T <= 863.15 And P > 0 And P <= P\_R23(T)) Or (T > 863.15  
And T <= 1073.15 And P > 0 And P <= 100) Then

Pred = 1

Tred = 540

w\_water = (Sqr(R \* T \* ((1 + 2 \* P / Pred \* GammaRPR2(T, P, Tred, Pred)  
+ (P / Pred) ^ 2 \* GammaRPR2(T, P, Tred, Pred) ^ 2) / (1 - (P / Pred) ^ 2 \*  
GammaRPR2(T, P, Tred, Pred) + (1 + P / Pred \* GammaRPR2(T, P, Tred,  
Pred) - Tred / T \* P / Pred \* GammaRPTR2(T, P, Tred, Pred)) ^ 2 / ((Tred /

```

T) ^ 2 * (Gamma0TTR2(T, P, Tred, Pred) + GammaRTTR2(T, P, Tred,
Pred)))))) * Sqr(1000) 'Table 12, page 15
'Range of temperature and pression of Region 3
'ElseIf (T >= 623.15 And T <= T_R23(P) And P >= P_R23(T) And P <= 100)
Then
'w_water = 5555
'Range of temperature and pression of Region 5
'ElseIf (T >= 1073.15 And T <= 2273.15 And P >= 0 And P <= 50) Then
Pred = 1
Tred = 1000
w_water = (Sqr(R * T * ((1 + 2 * P / Pred * GammaRPR5(T, P, Tred, Pred)
+ (P / Pred) ^ 2 * GammaRPR5(T, P, Tred, Pred) ^ 2) / (1 - (P / Pred) ^ 2 *
GammaRPR5(T, P, Tred, Pred) + (1 + P / Pred * GammaRPR5(T, P, Tred,
Pred) - Tred / T * P / Pred * GammaRPR5(T, P, Tred, Pred)) ^ 2 / ((Tred /
T) ^ 2 * (Gamma0TTR5(T, P, Tred, Pred) + GammaRTTR5(T, P, Tred,
Pred)))))) * Sqr(1000)
Else
w_water = "Out of range"
End If
End Function

```

```

' This function is called to calculate saturation temperature
' Solution of EQ.(29) with regard to saturation temperature
Private Function Tsat_water(P As Double)

```

```

Dim beta As Double, d As Double, e As Double, f As Double, g As Double

```

```

'Range of pressure of Region 4
If P >= 0.000661213 And P <= 22.064 Then
Call CoefR4
Tred = 1
Pred = 1
beta = (P / Pred) ^ 0.25 'EQ.(29a)
e = beta ^ 2 + N_R4(3) * beta + N_R4(6)
f = N_R4(1) * beta ^ 2 + N_R4(4) * beta + N_R4(7)
g = N_R4(2) * beta ^ 2 + N_R4(5) * beta + N_R4(8)
d = 2 * g / (-f - (f ^ 2 - 4 * e * g) ^ 0.5)
Tsat_water = Tred * (N_R4(10) + d - ((N_R4(10) + d) ^ 2 - 4 * (N_R4(9) +
N_R4(10) * d)) ^ 0.5) / 2
Else
Tsat_water = "Out of range"
End If
End Function

```

```

' This function is called to calculate saturation pressure
' Solution of EQ.(29) with regard to saturation pressure
Private Function Psat_water(T As Double)

```

```

Dim teta As Double, A As Double, b As Double, c As Double
'Range of temperature of Region 4
If T >= 273.15 And T <= 647.096 Then
    Call CoefR4
    Tred = 1
    Pred = 1
    teta = T / Tred + N_R4(9) / (T / Tred - N_R4(10)) 'EQ.(29b)
    A = teta ^ 2 + N_R4(1) * teta + N_R4(2)
    b = N_R4(3) * teta ^ 2 + N_R4(4) * teta + N_R4(5)
    c = N_R4(6) * teta ^ 2 + N_R4(7) * teta + N_R4(8)
    Psat_water = Pred * (2 * c / (-b + Sqr(b ^ 2 - 4 * A * c))) ^ 4
Else
    Psat_water = "Out of range"
End If
End Function
.....
''' END PROPERTY FUNCTIONS '''
.....
''' REGION 1 '''
.....

''' The dimensionless Gibbs free energy GAMMA and its derivatives according to
Eq.(7) (Table 4, page 8)

Private Function GammaR1(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As
Double)
    Call CoefR1
    GammaR1 = 0
    For i = 1 To 34
        GammaR1 = GammaR1 + N_R1(i) * (7.1 - P / Pred) ^ I_R1(i) * (Tred / T -
1.222) ^ J_R1(i)
    Next i
End Function

Private Function GammaTR1(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR1
    GammaTR1 = 0
    For i = 1 To 34
        GammaTR1 = GammaTR1 + N_R1(i) * (7.1 - P / Pred) ^ I_R1(i) * J_R1(i)
        * (Tred / T - 1.222) ^ (J_R1(i) - 1)
    Next i
End Function

```



```

Private Function GammaPR1(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR1
    GammaPR1 = 0
    For i = 1 To 34
        GammaPR1 = GammaPR1 - N_R1(i) * I_R1(i) * (7.1 - P / Pred) ^ (I_R1(i)
        - 1) * (Tred / T - 1.222) ^ J_R1(i)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaTTR1(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR1
    GammaTTR1 = 0
    For i = 1 To 34
        GammaTTR1 = GammaTTR1 + N_R1(i) * (7.1 - P / Pred) ^ I_R1(i) *
        J_R1(i) * (J_R1(i) - 1) * (Tred / T - 1.222) ^ (J_R1(i) - 2)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaPPR1(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR1
    GammaPPR1 = 0
    For i = 1 To 34
        GammaPPR1 = GammaPPR1 + N_R1(i) * I_R1(i) * (I_R1(i) - 1) * (7.1 - P
        / Pred) ^ (I_R1(i) - 2) * (Tred / T - 1.222) ^ J_R1(i)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaPTR1(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR1
    GammaPTR1 = 0
    For i = 1 To 34
        GammaPTR1 = GammaPTR1 - N_R1(i) * I_R1(i) * (7.1 - P / Pred) ^
        (I_R1(i) - 1) * J_R1(i) * (Tred / T - 1.222) ^ (J_R1(i) - 1)
    Next i
End Function

```

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs free energy for region 1, Eq. (7) (Table 2, page 7)

```

Private Sub CoefR1()
    For i = 1 To 8
        I_R1(i) = 0
    Next i
    For i = 9 To 14

```

```

    I_R1(i) = 1
Next i
For i = 15 To 19
    I_R1(i) = 2
Next i
For i = 20 To 22
    I_R1(i) = 3
Next i
For i = 23 To 25
    I_R1(i) = 4
Next i
I_R1(26) = 5
I_R1(27) = 8
I_R1(28) = 8
I_R1(29) = 21
I_R1(30) = 23
I_R1(31) = 29
I_R1(32) = 30
I_R1(33) = 31
I_R1(34) = 32

For i = 1 To 8
    J_R1(i) = i - 3
Next i
J_R1(9) = -9
J_R1(10) = -7
J_R1(11) = -1
J_R1(12) = 0
J_R1(13) = 1
J_R1(14) = 3
J_R1(15) = -3
J_R1(16) = 0
J_R1(17) = 1
J_R1(18) = 3
J_R1(19) = 17
J_R1(20) = -4
J_R1(21) = 0
J_R1(22) = 6
J_R1(23) = -5
J_R1(24) = -2
J_R1(25) = 10
J_R1(26) = -8
J_R1(27) = -11
J_R1(28) = -6
J_R1(29) = -29
J_R1(30) = -31
J_R1(31) = -38

```

J\_R1(32) = -39  
J\_R1(33) = -40  
J\_R1(34) = -41

N\_R1(1) = 0.14632971213167  
N\_R1(2) = -0.84548187169114  
N\_R1(3) = -3.756360367204  
N\_R1(4) = 3.3855169168385  
N\_R1(5) = -0.95791963387872  
N\_R1(6) = 0.15772038513228  
N\_R1(7) = -0.016616417199501  
N\_R1(8) = 8.1214629983568E-04  
N\_R1(9) = 2.8319080123804E-04  
N\_R1(10) = -6.0706301565874E-04  
N\_R1(11) = -0.018990068218419  
N\_R1(12) = -0.032529748770505  
N\_R1(13) = -0.021841717175414  
N\_R1(14) = -5.283835796993E-05  
N\_R1(15) = -4.7184321073267E-04  
N\_R1(16) = -3.0001780793026E-04  
N\_R1(17) = 4.7661393906987E-05  
N\_R1(18) = -4.4141845330846E-06  
N\_R1(19) = -7.2694996297594E-16  
N\_R1(20) = -3.1679644845054E-05  
N\_R1(21) = -2.8270797985312E-06  
N\_R1(22) = -8.5205128120103E-10  
N\_R1(23) = -2.2425281908E-06  
N\_R1(24) = -6.5171222895601E-07  
N\_R1(25) = -1.4341729937924E-13  
N\_R1(26) = -4.0516996860117E-07  
N\_R1(27) = -1.2734301741641E-09  
N\_R1(28) = -1.7424871230634E-10  
N\_R1(29) = -6.8762131295531E-19  
N\_R1(30) = 1.4478307828521E-20  
N\_R1(31) = 2.6335781662795E-23  
N\_R1(32) = -1.1947622640071E-23  
N\_R1(33) = 1.8228094581404E-24  
N\_R1(34) = -9.3537087292458E-26

End Sub

.....

''' END REGION 1 '''

.....

.....

''' REGION 2 '''

.....

" The ideal-gas part GAMMA0 of the dimensionless Gibbs free energy and its derivatives according to Eq.(16) (Table 13, page 16)

```
Private Function Gamma0R2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
```

```
    Call CoefR2
```

```
    Gamma0R2 = Log(P / Pred)
```

```
    For i = 1 To 9
```

```
        Gamma0R2 = Gamma0R2 + N0_R2(i) * (Tred / T) ^ J0_R2(i)
```

```
    Next i
```

```
End Function
```

```
Private Function Gamma0PR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
```

```
    Gamma0PR2 = 1 / P * Pred
```

```
End Function
```

```
Private Function Gamma0PPR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)
```

```
    Gamma0PPR2 = -1 / (P / Pred) ^ 2
```

```
End Function
```

```
Private Function Gamma0TR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
```

```
    Call CoefR2
```

```
    Gamma0TR2 = 0
```

```
    For i = 1 To 9
```

```
        Gamma0TR2 = Gamma0TR2 + N0_R2(i) * J0_R2(i) * (Tred / T) ^
(J0_R2(i) - 1)
```

```
    Next i
```

```
End Function
```

```
Private Function Gamma0TTR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)
```

```
    Call CoefR2
```

```
    Gamma0TTR2 = 0
```

```
    For i = 1 To 9
```

```
        Gamma0TTR2 = Gamma0TTR2 + N0_R2(i) * J0_R2(i) * (J0_R2(i) - 1) *
(Tred / T) ^ (J0_R2(i) - 2)
```

```
    Next i
```

```
End Function
```

```
Private Function Gamma0PTR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)
```

```
    Gamma0PTR2 = 0
```

```
End Function
```

''' The residual part GAMMAR of the dimensionless Gibbs free energy and its derivatives according to Eq.(17) (Table 14, page 16)

Private Function GammaRR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR2

GammaRR2 = 0

For i = 1 To 43

GammaRR2 = GammaRR2 + N\_R2(i) \* (P / Pred) ^ I\_R2(i) \* (Tred / T - 0.5) ^ J\_R2(i)

Next i

End Function

Private Function GammaRPR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR2

GammaRPR2 = 0

For i = 1 To 43

GammaRPR2 = GammaRPR2 + N\_R2(i) \* I\_R2(i) \* (P / Pred) ^ (I\_R2(i) - 1) \* (Tred / T - 0.5) ^ J\_R2(i)

Next i

End Function

Private Function GammaRTR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR2

GammaRTR2 = 0

For i = 1 To 43

GammaRTR2 = GammaRTR2 + N\_R2(i) \* (P / Pred) ^ I\_R2(i) \* J\_R2(i) \* (Tred / T - 0.5) ^ (J\_R2(i) - 1)

Next i

End Function

Private Function GammaRPPR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR2

GammaRPPR2 = 0

For i = 1 To 43

GammaRPPR2 = GammaRPPR2 + N\_R2(i) \* I\_R2(i) \* (I\_R2(i) - 1) \* (P / Pred) ^ (I\_R2(i) - 2) \* (Tred / T - 0.5) ^ J\_R2(i)

Next i

End Function

Private Function GammaRTTR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR2

GammaRTTR2 = 0

For i = 1 To 43

```

GammaRTTR2 = GammaRTTR2 + N_R2(i) * (P / Pred) ^ I_R2(i) *
J_R2(i) * (J_R2(i) - 1) * (Tred / T - 0.5) ^ (J_R2(i) - 2)
Next i
End Function

```

```

Private Function GammaRPTR2(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)

```

```

Call CoefR2
GammaRPTR2 = 0
For i = 1 To 43
GammaRPTR2 = GammaRPTR2 + N_R2(i) * I_R2(i) * (P / Pred) ^
(I_R2(i) - 1) * J_R2(i) * (Tred / T - 0.5) ^ (J_R2(i) - 1)
Next i
End Function

```

" Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs free energy for region 2

```

Private Sub CoefR2()

```

```

'ideal-gas part GAMMA0, Eq. (16)

```

```

J0_R2(1) = 0

```

```

J0_R2(2) = 1

```

```

J0_R2(3) = -5

```

```

J0_R2(4) = -4

```

```

J0_R2(5) = -3

```

```

J0_R2(6) = -2

```

```

J0_R2(7) = -1

```

```

J0_R2(8) = 2

```

```

J0_R2(9) = 3

```

```

N0_R2(1) = -9.6927686500217

```

```

N0_R2(2) = 10.086655968018

```

```

N0_R2(3) = -0.005608791128302

```

```

N0_R2(4) = 0.071452738081455

```

```

N0_R2(5) = -0.40710498223928

```

```

N0_R2(6) = 1.4240819171444

```

```

N0_R2(7) = -4.383951131945

```

```

N0_R2(8) = -0.28408632460772

```

```

N0_R2(9) = 0.021268463753307

```

```

'residual part GAMMAR, Eq. (17)

```

```

For i = 1 To 5

```

```

I_R2(i) = 1

```

```

Next i

```

```

For i = 6 To 10

```

```

I_R2(i) = 2

```

```

Next i

```

```
For i = 11 To 15
  I_R2(i) = 3
Next i
For i = 16 To 18
  I_R2(i) = 4
Next i
I_R2(19) = 5
For i = 20 To 22
  I_R2(i) = 6
Next i
For i = 23 To 25
  I_R2(i) = 7
Next i
I_R2(26) = 8
I_R2(27) = 8
I_R2(28) = 9
For i = 29 To 31
  I_R2(i) = 10
Next i
I_R2(32) = 16
I_R2(33) = 16
I_R2(34) = 18
For i = 35 To 37
  I_R2(i) = 20
Next i
I_R2(38) = 21
I_R2(39) = 22
I_R2(40) = 23
For i = 41 To 43
  I_R2(i) = 24
Next i
```

```
J_R2(1) = 0
J_R2(2) = 1
J_R2(3) = 2
J_R2(4) = 3
J_R2(5) = 6
J_R2(6) = 1
J_R2(7) = 2
J_R2(8) = 4
J_R2(9) = 7
J_R2(10) = 36
J_R2(11) = 0
J_R2(12) = 1
J_R2(13) = 3
J_R2(14) = 6
J_R2(15) = 35
```

J\_R2(16) = 1  
J\_R2(17) = 2  
J\_R2(18) = 3  
J\_R2(19) = 7  
J\_R2(20) = 3  
J\_R2(21) = 16  
J\_R2(22) = 35  
J\_R2(23) = 0  
J\_R2(24) = 11  
J\_R2(25) = 25  
J\_R2(26) = 8  
J\_R2(27) = 36  
J\_R2(28) = 13  
J\_R2(29) = 4  
J\_R2(30) = 10  
J\_R2(31) = 14  
J\_R2(32) = 29  
J\_R2(33) = 50  
J\_R2(34) = 57  
J\_R2(35) = 20  
J\_R2(36) = 35  
J\_R2(37) = 48  
J\_R2(38) = 21  
J\_R2(39) = 53  
J\_R2(40) = 39  
J\_R2(41) = 26  
J\_R2(42) = 40  
J\_R2(43) = 58

N\_R2(1) = -1.7731742473213E-03  
N\_R2(2) = -0.017834862292358  
N\_R2(3) = -0.045996013696365  
N\_R2(4) = -0.057581259083432  
N\_R2(5) = -0.05032527872793  
N\_R2(6) = -3.3032641670203E-05  
N\_R2(7) = -1.8948987516315E-04  
N\_R2(8) = -3.9392777243355E-03  
N\_R2(9) = -0.043797295650573  
N\_R2(10) = -2.6674547914087E-05  
N\_R2(11) = 2.0481737692309E-08  
N\_R2(12) = 4.3870667284435E-07  
N\_R2(13) = -3.227767723857E-05  
N\_R2(14) = -1.5033924542148E-03  
N\_R2(15) = -0.040668253562649  
N\_R2(16) = -7.8847309559367E-10  
N\_R2(17) = 1.2790717852285E-08  
N\_R2(18) = 4.8225372718507E-07



```

N_R2(19) = 2.2922076337661E-06
N_R2(20) = -1.6714766451061E-11
N_R2(21) = -2.1171472321355E-03
N_R2(22) = -23.895741934104
N_R2(23) = -5.905956432427E-18
N_R2(24) = -1.2621808899101E-06
N_R2(25) = -0.038946842435739
N_R2(26) = 1.1256211360459E-11
N_R2(27) = -8.2311340897998
N_R2(28) = 1.9809712802088E-08
N_R2(29) = 1.0406965210174E-19
N_R2(30) = -1.0234747095929E-13
N_R2(31) = -1.0018179379511E-09
N_R2(32) = -8.0882908646985E-11
N_R2(33) = 0.10693031879409
N_R2(34) = -0.33662250574171
N_R2(35) = 8.9185845355421E-25
N_R2(36) = 3.0629316876232E-13
N_R2(37) = -4.2002467698208E-06
N_R2(38) = -5.9056029685639E-26
N_R2(39) = 3.7826947613457E-06
N_R2(40) = -1.2768608934681E-15
N_R2(41) = 7.3087610595061E-29
N_R2(42) = 5.5414715350778E-17
N_R2(43) = -9.436970724121E-07

```

End Sub

```

.....
''' END REGION 2 '''
.....

```

```

.....
''' BOUNDARY BETWEEN REGIONS 2 AND 3 '''
.....

```

''' Auxiliary equation for the boundary between Regions 2 and 3 (page 5)

Function P\_R23(T As Double)

Pred = 1

Tred = 1

Call CoefR23

P\_R23 = Pred \* (N\_R23(1) + N\_R23(2) \* T / Tred + N\_R23(3) \* (T / Tred) ^ 2) 'Eq.(5), page 5

End Function

Function T\_R23(P As Double)

Pred = 1

Tred = 1

Call CoefR23

If P < 16.5291 Or P > 100 Then

```
    T_R23 = 0
Else
    T_R23 = (N_R23(4) + ((P / Pred - N_R23(5)) / N_R23(3)) ^ 0.5) * Tred
'Eq.(6), page 6
End If
End Function
```

" Numerical values of the coefficients of the B23-equation, Eqs. (5) and (6), for defining the boundary between regions 2 and 3 (Table 1, page 6)

```
Private Sub CoefR23()
    N_R23(1) = 348.05185628969
    N_R23(2) = -1.1671859879975
    N_R23(3) = 1.0192970039326E-03
    N_R23(4) = 572.54459862746
    N_R23(5) = 13.91883977887
End Sub
```

```
.....
'" END BOUNDARY BETWEEN REGIONS 2 AND 3 '"
.....
```

```
.....
'" REGION 3 '"
.....
```

"The dimensionless Helmholtz free energy equation and its derivatives according to Eq.(28) for Region 3 (Table 32, page 31)

```
Private Function FI(T As Double, ro As Double)
    Call CoefR3
    FI = N_R3(1) * Log(ro / roc)
    For i = 1 To 40
        FI = FI + N_R3(i) * (ro / roc) ^ I_R3(i) * (Tc / T) ^ J_R3(i)
    Next
End Function
```

```
Private Function FIro(T As Double, ro As Double)
    Call CoefR3
    FIro = N_R3(1) / (ro / roc)
    For i = 1 To 40
        FIro = FIro + N_R3(i) * I_R3(i) * (ro / roc) ^ (I_R3(i) - 1) * (Tc / T) ^
            J_R3(i)
    Next i
End Function
```

```
Private Function FIroro(T As Double, ro As Double)
    Call CoefR3
```

```

Flroro = -N_R3(1) / (ro / roc) ^ 2
For i = 1 To 40
    Flroro = Flroro + N_R3(i) * I_R3(i) * (I_R3(i) - 1) * (ro / roc) ^ (I_R3(i) - 2) * (Tc / T) ^ J_R3(i)
Next i
End Function

```

```

Private Function FIT(T As Double, ro As Double)
    Call CoefR3
    FIT = 0
    For i = 1 To 40
        FIT = FIT + N_R3(i) * (ro / roc) ^ I_R3(i) * J_R3(i) * (Tc / T) ^ (J_R3(i) - 1)
    Next i
End Function

```

```

Private Function FITT(T As Double, ro As Double)
    Call CoefR3
    FITT = 0
    For i = 1 To 40
        FITT = FITT + N_R3(i) * (ro / roc) ^ I_R3(i) * J_R3(i) * (J_R3(i) - 1) * (Tc / T) ^ (J_R3(i) - 2)
    Next i
End Function

```

```

Private Function FIroT(T As Double, ro As Double)
    Call CoefR3
    FIroT = 0
    For i = 1 To 40
        FIroT = FIroT + N_R3(i) * I_R3(i) * (ro / roc) ^ (I_R3(i) - 1) * J_R3(i) * (Tc / T) ^ (J_R3(i) - 1)
    Next i
End Function

```

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Helmholtz free energy for region 3, Eq.(28) (Table 30, page 30)

```

Private Sub CoefR3()
    For i = 1 To 8
        I_R3(i) = 0
    Next i
    For i = 9 To 12
        I_R3(i) = 1
    Next i
    For i = 13 To 18
        I_R3(i) = 2
    Next i

```

```
For i = 19 To 23
  I_R3(i) = 3
Next i
For i = 24 To 27
  I_R3(i) = 4
Next i
For i = 28 To 30
  I_R3(i) = 5
Next i
For i = 31 To 33
  I_R3(i) = 6
Next i
I_R3(34) = 7
I_R3(35) = 8
I_R3(36) = 9
I_R3(37) = 9
I_R3(38) = 10
I_R3(39) = 10
I_R3(40) = 11
J_R3(1) = 0
J_R3(2) = 0
J_R3(3) = 1
J_R3(4) = 2
J_R3(5) = 7
J_R3(6) = 10
J_R3(7) = 12
J_R3(8) = 23
J_R3(9) = 2
J_R3(10) = 6
J_R3(11) = 15
J_R3(12) = 17
J_R3(13) = 0
J_R3(14) = 2
J_R3(15) = 6
J_R3(16) = 7
J_R3(17) = 22
J_R3(18) = 26
J_R3(19) = 0
J_R3(20) = 2
J_R3(21) = 4
J_R3(22) = 16
J_R3(23) = 26
J_R3(24) = 0
J_R3(25) = 2
J_R3(26) = 4
J_R3(27) = 26
J_R3(28) = 1
```

J\_R3(29) = 3  
J\_R3(30) = 26  
J\_R3(31) = 0  
J\_R3(32) = 2  
J\_R3(33) = 26  
J\_R3(34) = 2  
J\_R3(35) = 26  
J\_R3(36) = 2  
J\_R3(37) = 26  
J\_R3(38) = 0  
J\_R3(39) = 1  
J\_R3(40) = 26

N\_R3(1) = 1.0658070028513  
N\_R3(2) = -15.732845290239  
N\_R3(3) = 20.944396974307  
N\_R3(4) = -7.6867707878716  
N\_R3(5) = 2.6185947787954  
N\_R3(6) = -2.808078114862  
N\_R3(7) = 1.2053369696517  
N\_R3(8) = -8.4566812812502E-03  
N\_R3(9) = -1.2654315477714  
N\_R3(10) = -1.1524407806681  
N\_R3(11) = 0.88521043984318  
N\_R3(12) = -0.64207765181607  
N\_R3(13) = 0.38493460186671  
N\_R3(14) = -0.85214708824206  
N\_R3(15) = 4.8972281541877  
N\_R3(16) = -3.0502617256965  
N\_R3(17) = 0.039420536879154  
N\_R3(18) = 0.12558408424308  
N\_R3(19) = -0.2799932969871  
N\_R3(20) = 1.389979956946  
N\_R3(21) = -2.018991502357  
N\_R3(22) = -8.2147637173963E-03  
N\_R3(23) = -0.47596035734923  
N\_R3(24) = 0.0439840744735  
N\_R3(25) = -0.44476435428739  
N\_R3(26) = 0.90572070719733  
N\_R3(27) = 0.70522450087967  
N\_R3(28) = 0.10770512626332  
N\_R3(29) = -0.32913623258954  
N\_R3(30) = -0.50871062041158  
N\_R3(31) = -0.022175400873096  
N\_R3(32) = 0.094260751665092  
N\_R3(33) = 0.16436278447961  
N\_R3(34) = -0.013503372241348

```

N_R3(35) = -0.014834345352472
N_R3(36) = 5.7922953628084E-04
N_R3(37) = 3.2308904703711E-03
N_R3(38) = 8.0964802996215E-05
N_R3(39) = -1.6557679795037E-04
N_R3(40) = -4.4923899061815E-05
End Sub
" END REGION 3 "

" REGION 4 "

" Numerical values of the coefficients of the dimensionless saturation, EQs (29)
to (30) (Table 34, page 33)
Private Sub CoefR4()
N_R4(1) = 1167.0521452767
N_R4(2) = -724213.16703206
N_R4(3) = -17.073846940092
N_R4(4) = 12020.82470247
N_R4(5) = -3232555.0322333
N_R4(6) = 14.91510861353
N_R4(7) = -4823.2657361591
N_R4(8) = 405113.40542057
N_R4(9) = -0.23855557567849
N_R4(10) = 650.17534844798
End Sub
" END REGION 4 "

" REGION 5 "

" The ideal-gas part GAMMA0 of the dimensionless Gibbs free energy and its
derivatives according to Eq.(33) (Table 40, page 38)
Private Function Gamma0R5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
Call CoefR5
Gamma0R5 = Log(P / Pred)
For i = 1 To 6
Gamma0R5 = Gamma0R5 + N0_R5(i) * (Tred / T) ^ J0_R5(i)
Next i
End Function

```

Private Function Gamma0PR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Gamma0PR5 = 1 / P \* Pred

End Function

Private Function Gamma0PPR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Gamma0PPR5 = -1 / (P / Pred) ^ 2

End Function

Private Function Gamma0TR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR5

Gamma0TR5 = 0

For i = 1 To 6

Gamma0TR5 = Gamma0TR5 + N0\_R5(i) \* J0\_R5(i) \* (Tred / T) ^ (J0\_R5(i) - 1)

Next i

End Function

Private Function Gamma0TTR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR5

Gamma0TTR5 = 0

For i = 1 To 6

Gamma0TTR5 = Gamma0TTR5 + N0\_R5(i) \* J0\_R5(i) \* (J0\_R5(i) - 1) \* (Tred / T) ^ (J0\_R5(i) - 2)

Next i

End Function

Private Function Gamma0PTR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Gamma0PTR5 = 0

End Function

''' The residual part GAMMAR of the dimensionless Gibbs free energy and its derivatives according to Eq.(34) (Table 41, page 38)

Private Function GammaRR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred As Double)

Call CoefR5

GammaRR5 = 0

For i = 1 To 6

GammaRR5 = GammaRR5 + N\_R5(i) \* (P / Pred) ^ I\_R5(i) \* (Tred / T) ^ J\_R5(i)

Next i

End Function

```

Private Function GammaRPR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR5
    GammaRPR5 = 0
    For i = 1 To 6
        GammaRPR5 = GammaRPR5 + N_R5(i) * I_R5(i) * (P / Pred) ^ (I_R5(i) -
1) * (Tred / T) ^ J_R5(i)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaRTR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer, Pred
As Double)
    Call CoefR5
    GammaRTR5 = 0
    For i = 1 To 6
        GammaRTR5 = GammaRTR5 + N_R5(i) * (P / Pred) ^ I_R5(i) * J_R5(i) *
(Tred / T) ^ (J_R5(i) - 1)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaRPPR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)
    Call CoefR5
    GammaRPPR5 = 0
    For i = 1 To 6
        GammaRPPR5 = GammaRPPR5 + N_R5(i) * I_R5(i) * (I_R5(i) - 1) * (P /
Pred) ^ (I_R5(i) - 2) * (Tred / T) ^ J_R5(i)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaRTTR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)
    Call CoefR5
    GammaRTTR5 = 0
    For i = 1 To 6
        GammaRTTR5 = GammaRTTR5 + N_R5(i) * (P / Pred) ^ I_R5(i) *
J_R5(i) * (J_R5(i) - 1) * (Tred / T) ^ (J_R5(i) - 2)
    Next i
End Function

```

```

Private Function GammaRPTR5(T As Double, P As Double, Tred As Integer,
Pred As Double)
    Call CoefR5
    GammaRPTR5 = 0
    For i = 1 To 6
        GammaRPTR5 = GammaRPTR5 + N_R5(i) * I_R5(i) * (P / Pred) ^
(I_R5(i) - 1) * J_R5(i) * (Tred / T) ^ (J_R5(i) - 1)
    Next i
End Function

```



Next i  
End Function

''' Numerical values of the coefficients and exponents of the dimensionless Gibbs  
free energy for region 5

Private Sub CoefR5()

'ideal-gas part GAMMA0, Eq. (33) (Table 37, page 36)

J0\_R5(1) = 0

J0\_R5(2) = 1

J0\_R5(3) = -3

J0\_R5(4) = -2

J0\_R5(5) = -1

J0\_R5(6) = 2

N0\_R5(1) = -13.179983674201

N0\_R5(2) = 6.8540841634434

N0\_R5(3) = -0.024805148933466

N0\_R5(4) = 0.36901534980333

N0\_R5(5) = -3.1161318213925

N0\_R5(6) = -0.32961626538917

'residual part GAMMAR, Eq. (34) (Table 38, page 37)

I\_R5(1) = 1

I\_R5(2) = 1

I\_R5(3) = 1

I\_R5(4) = 2

I\_R5(5) = 2

I\_R5(6) = 3

J\_R5(1) = 1

J\_R5(2) = 2

J\_R5(3) = 3

J\_R5(4) = 3

J\_R5(5) = 9

J\_R5(6) = 7

N\_R5(1) = 1.5736404855259E-03

N\_R5(2) = 9.0153761673944E-04

N\_R5(3) = -5.0270077677648E-03

N\_R5(4) = 2.2440037409485E-06

N\_R5(5) = -4.1163275453471E-06

N\_R5(6) = 3.7919454822955E-08

End Sub

''' END REGION 5 '''

*Allegato 6: Modulo "Gas".*

```

.....
""" DECLARATIONS """
.....

" Reference for constanst: NIST webbook "
" http://webbook.nist.gov/ "

Private A As Double, b As Double, c As Double, d As Double, e As Double, f As
Double, g As Double, h As Double, MM As Double
Private Const Ru As Double = 8.314 '[kJ/kmolK] Universal gas constant
Private Const Trif As Double = 298.15 '[K] Standard temperature
Private Const Prif As Double = 0.101325 '[MPa] Standard pressure

Option Explicit
.....
" END DECLARATIONS "
.....

.....
" GATEWAY FUNCTION "
.....

' Gateway function to call (ideal) gas property functions
Public Function LMC_gas(species As String, prop As String, base As String,
Optional T As Double, Optional P As Double) As Variant
'species indicate the selected species:
'prop indicate the property:
'base indicate the selected base: mole or mass
'T is the temperature in [K]
'P is the pressure in MPa

' Local declaration
Dim X As Double      ' numerical results from property functions
Dim msg As String    ' string result in case of error message
Dim fOK As Integer   ' flag for occuring errors: 0 an error occurred, 1 all
fine
Dim fBS As Integer   ' flag for changeable base: 0 not changeable, 1
changeable from mass to mole

' initialization
X = 0
fOK = 1
fBS = 0
msg = ""

```

```

If LCase(prop) = "mm" Or LCase(prop) = "hhv" Or LCase(prop) = "lhv"
Then
    T = Trif
End If

```

```
' retrieve gas parameters
```

```

If fOK = 1 Then
    Select Case LCase(species)
    Case "argon"
        If T >= 273.15 And T < 6000 Then
            Call CoefAr_R1
        End If
    Case "carbondioxide"
        If T >= 273.15 And T < 1200 Then
            Call CoefCO2_R1
        ElseIf T >= 1200 And T < 6000 Then
            Call CoefCO2_R2
        End If
    Case "carbonmonoxide"
        If T >= 273.15 And T < 1300 Then
            Call CoefCO_R1
        ElseIf T >= 1300 And T < 6000 Then
            Call CoefCO_R2
        End If
    Case "hydrogen"
        If T >= 273.15 And T < 1000 Then
            Call CoefH2_R1
        ElseIf T >= 1000 And T < 2500 Then
            Call CoefH2_R2
        ElseIf T >= 2500 And T <= 6000 Then
            Call CoefH2_R3
        End If
    Case "methane"
        If T >= 273.15 And T < 1200 Then
            Call CoefCH4_R1
        ElseIf T >= 1200 And T < 6000 Then
            Call CoefCH4_R2
        End If
    Case "nitrogen"
        If T >= 100 And T < 500 Then
            Call CoefN2_R1
        ElseIf T >= 500 And T < 2000 Then
            Call CoefN2_R2
        ElseIf T >= 2000 And T <= 6000 Then
            Call CoefN2_R3
        End If
    Case "oxygen"

```

```

    If T >= 100 And T < 700 Then
        Call CoefO2_R1
    ElseIf T >= 700 And T < 2000 Then
        Call CoefO2_R2
    ElseIf T >= 2000 And T <= 6000 Then
        Call CoefO2_R3
    End If
Case "ethane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefC2H6
    End If
Case "propane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefC3H8
    End If
Case "isobutane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefiC4H10
    End If
Case "normalbutane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefnC4H10
    End If
Case "isopentane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefiC5H12
    End If
Case "normalpentane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefnC5H12
    End If
Case "hexane"
    If T >= 200 And T < 700 Then
        Call CoefnC6H14
    End If
Case Else
    fOK = 0
    msg = "Undefined species"
End Select
End If

```

' choose property to be evaluated

```

If fOK = 1 Then
    Select Case LCase(prop)
    Case "cp" 'J/mol = kJ/kmol
        X = fcp(T / 1000)
        fBS = 1
    
```

```

Case "h" 'kJ/mol trasformed in kJ/kmol multiplying by 1000
  X = fh(T / 1000) * 1000 '
  fBS = 1
Case "s" 'J/mol K = kJ/kmol K
  X = fs(T / 1000, P)
  fBS = 1
Case "mm" ' kg/kmol
  X = MM
Case "lhv" 'J/mol = kJ/kmol
  X = fHV(species, prop)
  fBS = 1
Case "hvv" 'J/mol = kJ/kmol
  X = fHV(species, prop)
  fBS = 1
Case Else
  fOK = 0
  msg = "Undefined property"
End Select
End If

' change basis
If fOK = 1 Then
  Select Case LCase(base)
    Case "mass"
      ' change specific properties
      If fBS = 1 Then
        X = X / MM
      End If
    Case "mole"
      ' nothing to do
    Case Else
      fOK = 0
      msg = "Undefined basis"
  End Select
End If

' fOK check
If fOK = 1 Then
  LMC_gas = X
Else
  LMC_gas = msg
End If
End Function
.....
''' END GATEWAY FUNCTION '''
.....

```

```

.....
" ANCILLARY PROPERTY FUNCTIONS "
.....

' Gas Phase Heat Capacity (Shomate Equation from NIST Webbook)

Private Function fcp(T As Double)
' Return the Cp(T) value of a gas
  fcp = A + b * T + c * T ^ 2 + d * T ^ 3 + e / T ^ 2 'Cp in kJ/kmol
End Function

Private Function fh(T As Double)
' Return the h(T) value of a gas
  fh = A * T + b / 2 * T ^ 2 + c / 3 * T ^ 3 + d / 4 * T ^ 4 - e / T + f - h 'Enthalpy
in kJ/mol
End Function

Private Function fs(T As Double, P As Double)
' Return the s(T) value of a gas
  fs = A * Log(T) + b * T + c / 2 * T ^ 2 + d / 3 * T ^ 3 + e / 2 / T ^ 2 + g - Ru *
Log(P / Prif) 'Entropy in kJ/kmol K
End Function

Private Function fHV(species As String, prop As String) As Double 'LHV or
HHV of the selected species in kJ/Kmol
' declarations
Dim h_water As Double
Dim h_species As Double
Dim h_carbondioxide As Double
Dim P_water As Double
Dim a_water, a_carbondioxide As Integer

' water enthalpy, kJ/kmol at formation conditions
Select Case LCase(prop)
  Case "lhv" ' compute saturate vapor
    P_water = LMC_water("PSat", "mole", Trif) * (1 - 0.000001)
  Case "hhv" ' compute undercooled liquid
    P_water = Prif
End Select
h_water = LMC_water("h", "mole", Trif, P_water, "formation")

' species enthalpy, kJ/kmol
h_species = LMC_gas(species, "h", "mole", Trif, Prif)

' carbon dioxide, kJ/kmol
h_carbondioxide = LMC_gas("carbondioxide", "h", "mole", Trif, Prif)

```

'stochiometric coefficients

Select Case LCase(species)

Case "hydrogen"

a\_water = 1

a\_carbondioxide = 0

Case "methane"

a\_water = 2

a\_carbondioxide = 1

Case "ethane"

a\_water = 3

a\_carbondioxide = 2

Case "propane"

a\_water = 4

a\_carbondioxide = 3

Case "isobutane", "normalbutane"

a\_water = 5

a\_carbondioxide = 4

Case "isopentane", "normalpentane"

a\_water = 6

a\_carbondioxide = 5

Case "hexane"

a\_water = 7

a\_carbondioxide = 6

Case "carbonmonoxide"

a\_water = 0

a\_carbondioxide = 1

Case Else

h\_species = 0

a\_water = 0

a\_carbondioxide = 0

End Select

fHV = h\_species - a\_water \* h\_water - a\_carbondioxide \* h\_carbondioxide

End Function

.....  
''' END AUXILIARY PROPERTY FUNCTIONS '''  
.....

.....  
'''''' COEFFICIENT '''''' taken from WebBook, NIST  
.....

'Argon

Private Sub CoefAr\_R1()

A = 20.786

b = 0.0000002825911

c = -0.0000001464191

d = 0.00000001092131

e = -0.00000003661371

```

f = -6.19735
g = 179.999
h = 0
MM = 39.948
End Sub
'Carbondioxide
Private Sub CoefCO2_R1()
A = 24.99735
b = 55.18696
c = -33.69137
d = 7.94839
e = -0.13664
f = -403.6075
g = 228.2431
h = 0
MM = 44.0095
End Sub

Private Sub CoefCO2_R2()
A = 58.16639
b = 2.72007
c = -0.49229
d = 0.03884
e = -6.44729
f = -425.9186
g = 263.6125
h = 0
MM = 44.0095
End Sub
'Carbonmonoxide
Private Sub CoefCO_R1()
A = 25.56759
b = 6.09613
c = 4.054656
d = -2.671301
e = 0.131021
f = -118.0089
g = 227.3665
h = 0
MM = 28.0101
End Sub

Private Sub CoefCO_R2()
A = 35.1507
b = 1.300095
c = -0.205921
d = 0.01355

```



```

e = -3.28278
f = -127.8375
g = 231.712
h = 0
MM = 28.0101
End Sub
'Hydrogen
Private Sub CoefH2_R1()
A = 33.06618
b = -11.36342
c = 11.43282
d = -2.77287
e = -0.15856
f = -9.9808
g = 172.70979
h = 0
MM = 2.01588
End Sub

Private Sub CoefH2_R2()
A = 18.56308
b = 12.25736
c = -2.85979
d = 0.26824
e = 1.97799
f = -1.14744
g = 156.28813
h = 0
MM = 2.01588
End Sub

Private Sub CoefH2_R3()
A = 43.41356
b = -4.293079
c = 1.272428
d = -0.096876
e = -20.533862
f = -38.515158
g = 162.081354
h = 0
MM = 2.01588
End Sub
'Methane
Private Sub CoefCH4_R1()
A = -0.703029
b = 108.4773
c = -42.52157

```

d = 5.862788  
e = 0.678565  
f = -76.84376  
g = 158.7163  
h = 0  
MM = 16.0425  
End Sub

Private Sub CoefCH4\_R2()  
A = 85.81217  
b = 11.26467  
c = -2.114146  
d = 0.13819  
e = -26.42221  
f = -153.5327  
g = 224.4143  
h = 0  
MM = 16.0425

End Sub

Nitrogen

Private Sub CoefN2\_R1()  
A = 28.98641  
b = 1.853978  
c = -9.647459  
d = 16.63537  
e = 0.000117  
f = -8.671914  
g = 226.4168  
h = 0  
MM = 28.0134

End Sub

Private Sub CoefN2\_R2()  
A = 19.50583  
b = 19.88705  
c = -8.598535  
d = 1.369784  
e = 0.527601  
f = -4.935202  
g = 212.39  
h = 0  
MM = 28.0134

End Sub

Private Sub CoefN2\_R3()  
A = 35.51872  
b = 1.128728

```

c = -0.196103
d = 0.014662
e = -4.55376
f = -18.97091
g = 224.981
h = 0
MM = 28.0134
End Sub
'Oxygen
Private Sub CoefO2_R1()
A = 31.32234
b = -20.23531
c = 57.86644
d = -36.50624
e = -0.007374
f = -8.903471
g = 246.7945
h = 0
MM = 31.9988
End Sub

Private Sub CoefO2_R2()
A = 30.03235
b = 8.772972
c = -3.988133
d = 0.788313
e = -0.741599
f = -11.32468
g = 236.1663
h = 0
MM = 31.9988
End Sub

Private Sub CoefO2_R3()
A = 20.91111
b = 10.72071
c = -2.020498
d = 0.146449
e = 9.245722
f = 5.337651
g = 237.6185
h = 0
MM = 31.9988
End Sub
'Ethane
Private Sub CoefC2H6()
A = 3.045026 * 10

```

```

b = 1.393816 * 10
c = 2.649906 * 10 ^ 2
d = -2.070447 * 10 ^ 2
e = 0
f = -95.4302974723231
g = 0
h = 0
MM = 30.069
End Sub
'Propane
Private Sub CoefC3H8()
A = 2.845289 * 10
b = 9.049519 * 10
c = 2.826678 * 10 ^ 2
d = -2.560307 * 10 ^ 2
e = 0
f = -119.196887132583
g = 0
h = 0
MM = 44.0956
End Sub
'i-Butane
Private Sub CoefiC4H10()
A = 2.897929 * 10
b = 1.636562 * 10 ^ 2
c = 3.06985 * 10 ^ 2
d = -3.087608 * 10 ^ 2
e = 0
f = -152.216261634091
g = 0
h = 0
MM = 58.1222
End Sub
'n-Butane
Private Sub CoefnC4H10()
A = 4.358927 * 10
b = 9.459586 * 10
c = 4.118574 * 10 ^ 2
d = -3.640003 * 10 ^ 2
e = 0
f = -145.720093789653
g = 0
h = 0
MM = 58.1222
End Sub
'i-Isopentane
Private Sub CoefiC5H12()

```

```

A = 1.368775 * 10
b = 3.52611 * 10 ^ 2
c = 4.499795 * 10
d = -1.44554 * 10 ^ 2
e = 0
f = -173.56536956816
g = 0
h = 0
MM = 72.1488
End Sub
'n-Isopentane
Private Sub CoefnC5H12()
A = 5.791811 * 10
b = 7.777861 * 10
c = 5.898819 * 10 ^ 2
d = -4.966314 * 10 ^ 2
e = 0
f = -171.755513729507
g = 0
h = 0
MM = 72.1488
End Sub
'hexane
Private Sub CoefnC6H14()
A = 6.709984 * 10
b = 9.741664 * 10
c = 7.083907 * 10 ^ 2
d = -6.085141 * 10 ^ 2
e = 0
f = -196.491835883083
g = 0
h = 0
MM = 86.1754
End Sub

```

```

.....
"END COEFFICIENT"
.....

```

*Allegato 7: Modulo "Mixture".*

```

.....
" GATEWAY FUNCTION "
.....

Option Explicit

Public Function LMC_mixture(ispecies As Range, ifrac As Range, prop As
String, base As String, Optional T As Double, Optional P As Double) As Variant
' Gateway function to call mixture property functions

' Declaration
Dim X As Double      ' numerical results from property functions
Dim msg As String    ' string result in case of error message
Dim fOK As Integer   ' flag for occurring errors: 0 an error occurred, 1
all fine
Dim fBS As Integer    ' flag for changeable base: 0 not changeable, 1
changeable from mass to mole
Dim pWT As Integer    ' position of water if present: 0 not present,
otherwise position within species
Dim species() As String ' array for species names
Dim zfrac() As Double  ' array of overall mole fractions
Dim xfrac() As Double  ' array of liquid mole fractions
Dim yfrac() As Double  ' array of vapor mole fractions
Dim lfrac As Double    ' liquid mole fraction
Dim vfrac As Double    ' vapor mole fraction
Dim wfrmx As Double    ' max water vapor mole fraction
Dim toll As Double     ' tolerance

' initialization
X = 0
fOK = 1
fBS = 0
pWT = 0
msg = ""
lfrac = 0
vfrac = 0
wfrmx = 0
toll = 0.000001

' create and check species and zfrac arrays. Manipulated variables: fOK, msg,
species, zfrac, xfrac, yfrac, pWT
Call spiecefrac(fOK, msg, ispecies, ifrac, species, zfrac, xfrac, yfrac, pWT, toll)

If LCase(prop) = "lfrac" Or LCase(prop) = "vfrac" Or LCase(prop) = "cp" Or
LCase(prop) = "h" Or LCase(prop) = "s" Or LCase(prop) = "wfrmx" Then

```

```

' computes vapor-liquid equilibrium. Manipulated variables: lfrac, vfrac,
  wfrmx, xfrac, yfrac
Call VLE(fOK, msg, pWT, zfrac, lfrac, vfrac, wfrmx, xfrac, yfrac, T, P, toll)
End If

```

```

' choose property to be evaluated

```

```

If fOK = 1 Then
  Select Case LCase(prop)
    Case "lfrac" ' kmol/kmol
      X = lfrac
      fBS = 0 ' think on how to change from mole to mass fractions
    Case "vfrac" ' kmol/kmol
      X = vfrac
      fBS = 0 ' think on how to change from mole to mass fractions
    Case "cp", "h", "s" ' J/mol = kJ/kmol
      X = f_mixture1(species, prop, xfrac, yfrac, lfrac, vfrac, T, P)
      fBS = 1
    Case "mm" ' kg/kmol
      X = f_mixture2(species, prop, zfrac)
    Case "lhv", "hhv"
      X = f_mixture2(species, prop, zfrac)
      fBS = 1
    Case "wfrmx"
      X = wfrmx
      fBS = 1
    Case Else
      fOK = 0
      msg = "Undefined property"
  End Select
End If

```

```

' change basis

```

```

If fOK = 1 Then
  Select Case LCase(base)
    Case "mass"
      ' change specific properties
      If fBS = 1 Then
        ' X = X / MM
      End If
    Case "mole"
      ' nothing to do
    Case Else
      fOK = 0
      msg = "Error in LMC_mixture: Undefined basis"
  End Select
End If

```

```

' fOK check
If fOK = 1 Then
    LMC_mixture = X
Else
    LMC_mixture = msg
End If
End Function

Private Sub VLE(fOK As Integer, msg As String, pWT As Integer, zfrac() As
    Double, lfrac As Double, vfrac As Double, wfrmx As Double, xfrac() As
    Double, yfrac() As Double, T As Double, P As Double, toll As Double)
' computes vapor-liquid equilibrium
' input: pWT, zfrac, T, P, toll
' output: msg, lfrac, vfrac, wfrmx, xfrac, yfrac
' input/output: fOK,

' declarations
Dim i As Integer ' counter
Dim wfrac As Double ' water overall fraction, if present
Dim wPsat As Double ' water saturation pressure, if present
Dim chk As Double ' check variable

' Vapor-Liquid Equilibrium (VLE)
If fOK = 1 Then
    If pWT = 0 Then
        ' no water present, all vapor
        lfrac = 0
        vfrac = 1
        wfrmx = 0
        yfrac = zfrac
    Else
        ' water is present
        wfrac = zfrac(pWT) ' water overall mole fraction
        wPsat = LMC_water("Psat", "mole", T) ' water saturation pressure

        ' check if other components are present
        If wfrac < 1 Then
            ' other components are present, so all vapor or liquid-vapor states are
            ' possible while all liquid is impossible
            wfrmx = wPsat / P
            ' check maximum water vapor fraction
            If wfrac <= wfrmx Then
                ' all vapor
                lfrac = 0
                vfrac = 1
                yfrac = zfrac
            Else

```



```

' vapor-liquid
lfrac = (wfrac - wfrmx) / (1 - wfrmx)
vfrac = 1 - lfrac
xfrac(pWT) = 1
For i = 1 To UBound(zfrac)
    yfrac(i) = (zfrac(i) - lfrac * xfrac(i)) / (1 - lfrac)
Next
End If
ElseIf wfrac = 1 Then
' only water is present
If P < wPsat Then
' all vapor
lfrac = 0
vfrac = 1
yfrac = zfrac
ElseIf P > wPsat Then
' all liquid
lfrac = 1
vfrac = 0
xfrac = zfrac
Else
fOK = 0
msg = "Error in VLE: only water is present and at saturation, so the
state is undefined given T and P"
End If
Else
fOK = 0
msg = "Error in VLE: water overall mole fraction greater than 1."
End If

End If
End If

' check on sum of lfrac+vfrac and also on xfrac and yfrac
If fOK = 1 Then
' check sum of lfrac and vfrac
If Abs(lfrac + vfrac - 1) > toll Then
fOK = 0
msg = "Error in VLE: lfrac and vfrac do not sum to 1"
End If

' check sum of xfrac if liquid present
If lfrac > 0 Then
chk = 0
For i = 1 To UBound(xfrac)
chk = chk + xfrac(i)
Next

```

```

    If Abs(chk - 1) > toll Then
        fOK = 0
        msg = "Error in VLE: xfrac do not sum to 1"
    End If
End If

' check sum of yfrac if vapor is present
If vfrac > 0 Then
    chk = 0
    For i = 1 To UBound(yfrac)
        chk = chk + yfrac(i)
    Next
    If Abs(chk - 1) > toll Then
        fOK = 0
        msg = "Error in VLE: yfrac do not sum to 1"
    End If
End If

' check sum of lfrac*xfrac(i) + vfrac*yfrac(i) is equal to zfrac(i)
If fOK = 1 Then
    For i = 1 To UBound(yfrac)
        If Abs(zfrac(i) - lfrac * xfrac(i) - vfrac * yfrac(i)) > toll Then
            fOK = 0
            msg = "Error in VLE: sum of liquid and vapor fraction of each phase
                is different to overall species mole"
        End If
    Next
End If

End If

End Sub

Private Function f_mixture1(species() As String, prop As String, xfrac() As
    Double, yfrac() As Double, lfrac As Double, vfrac As Double, T As Double, P
    As Double)
' compute the value of "cp", "h", "s" of a mixture
' input: species, prop, xfrac, yfrac, lfrac, vfrac, T and P
' input/output:
' output: f_mixture1

' Declarations
Dim i As Integer ' counter
Dim lprop As Double ' liquid phase property
Dim vprop As Double ' vapor phase property
Dim Ppart As Double ' species partial pressure
Dim basis As String ' basis for the properties

```

```

Dim refer As String ' property reference for water

' init
basis = "mole" ' all calculations must be in molar basis
refer = "formation" ' formation property in use for water
lprop = 0
vprop = 0

' loop over species
For i = 1 To UBound(species)
    ' vapor phase partial pressure
    Ppart = yfrac(i) * P
    If species(i) = "water" Then
        ' liquid phase
        If xfrac(i) > 0 Then
            lprop = lprop + xfrac(i) * LMC_water(prop, basis, T, P, refer)
        End If
        ' vapor phase
        If yfrac(i) > 0 Then
            vprop = vprop + yfrac(i) * LMC_water(prop, basis, T, Ppart, refer)
        End If
    Else
        ' species only in the vapor phase
        If yfrac(i) > 0 Then
            vprop = vprop + yfrac(i) * LMC_gas(species(i), prop, basis, T, Ppart)
        End If
    End If
End If
Next

' mixture property as weighted balance between liquid and vapor phases
f_mixture1 = lfrac * lprop + vfrac * vprop
End Function

Private Function f_mixture2(species() As String, prop As String, zfrac() As
    Double)

    ' compute the value of "mm", "lhv", "hhv" of a mixture
    ' input: species, prop, xfrac and zfrac
    ' input/output:
    ' output: f_mixture2

    Dim i As Integer ' counter
    Dim base As String

    base = "mole"
    f_mixture2 = 0

```

```

For i = 1 To UBound(species)
  If zfrac(i) > 0 Then
    If species(i) = "water" Then
      f_mixture2 = f_mixture2 + zfrac(i) * LMC_water(prop, base)
    Else
      f_mixture2 = f_mixture2 + zfrac(i) * LMC_gas(species(i), prop, base)
    End If
  End If
End If
Next
End Function

```

```

Private Sub spiecefrac(fOK As Integer, msg As String, ispecies As Range, ifrac
As Range, species() As String, zfrac() As Double, xfrac() As Double, yfrac() As
Double, pWT As Integer, toll As Double)

```

```

' creates and checks species and zfrac arrays
' input: fOK, msg, ispecies, ifrac, prop, xfrac and zfrac
' input/output: species, zfrac, pwt, xfrac, yfrac
' output:

```

```

' Declarations

```

```

Dim i As Integer      ' counter
Dim j As Integer      ' counter
Dim index As Integer  ' array index
Dim nrow_ispecies As Integer ' auxiliary
Dim ncol_ispecies As Integer ' auxiliary
Dim nrow_ifrac As Integer ' auxiliary
Dim ncol_ifrac As Integer ' auxiliary
Dim fchk As Double    ' check sum of zfrac is 1

```

```

' dimensions of ispecies and ifrac

```

```

If fOK = 1 Then
  nrow_ispecies = ispecies.Rows.Count
  ncol_ispecies = ispecies.Columns.Count
  ncol_ifrac = ifrac.Columns.Count
  nrow_ifrac = ifrac.Rows.Count

  ' check on ispecies and ifrac dimensions
  If (nrow_ispecies <> nrow_ifrac) Or (ncol_ispecies <> ncol_ifrac) Then
    fOK = 0
    msg = "ispecies and ifrac have different dimensions"
  End If
End If

```

```

' create and check spieces and zfrac arrays

```

```

If fOK = 1 Then
  'Creation of spieces array

```

```

ReDim species(1 To nrow_ispecies * ncol_ispecies) As String
ReDim zfrac(1 To nrow_ifrac * ncol_ifrac) As Double
ReDim xfrac(1 To nrow_ifrac * ncol_ifrac) As Double
ReDim yfrac(1 To nrow_ifrac * ncol_ifrac) As Double

' init
index = 0
fchk = 0
' loop over species
For i = 1 To nrow_ispecies
  For j = 1 To ncol_ispecies
    index = index + 1
    species(index) = ispecies.Cells(i, j).Value
    zfrac(index) = ifrac.Cells(i, j).Value
    xfrac(index) = 0
    yfrac(index) = 0
    'check water presence
    If LCase(species(index)) = "water" Then
      pWT = index
    End If
    ' compute fraction sum
    fchk = fchk + ifrac.Cells(i, j).Value
  Next
Next

'check on sum of mole fractions
If Abs(fchk - 1) > toll Then
  fOK = 0
  msg = "sum of molar fractions must be equal to one"
End If
End If
End Sub

```