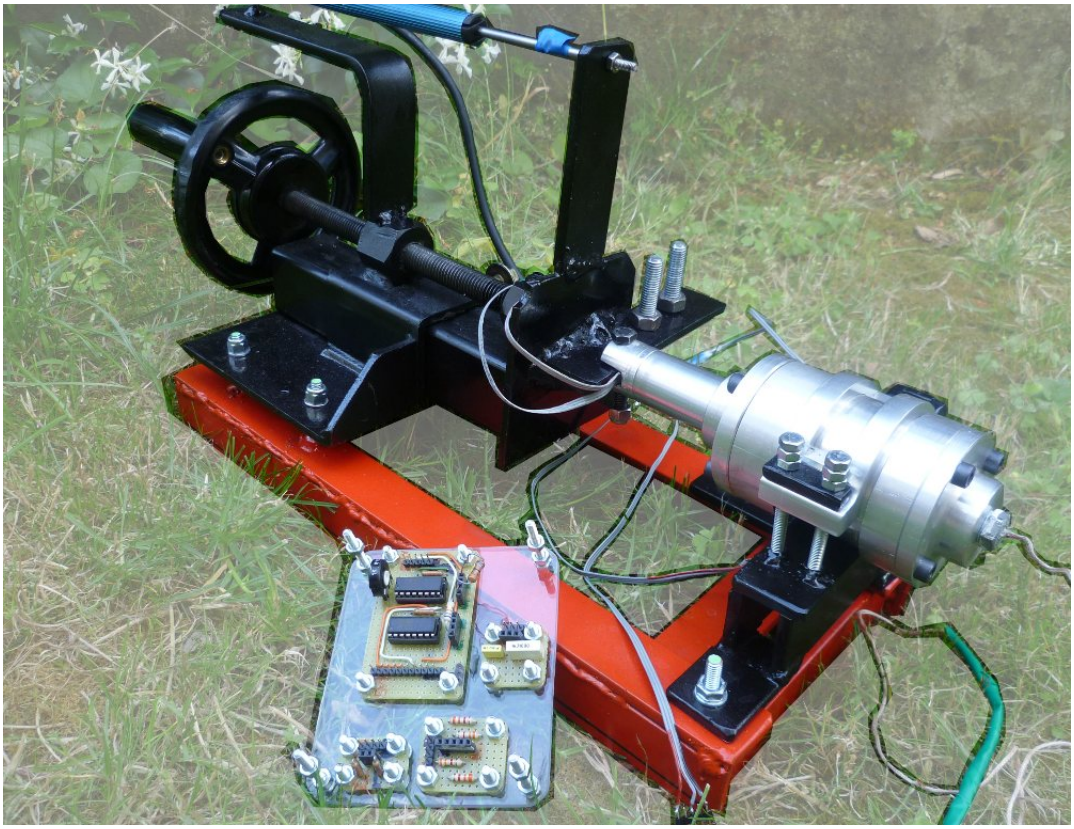
Identificazione sperimentale delle equazioni di stato di van der Waals e Redlick-Kwong per una miscela di gas butano

Stefano Boccelli

Giugno 2014



Contents

1 Introduzione **3**

2 Sistema Meccanico **4**
2.1 Dimensionamento e considerazioni preliminari 4
2.2 Meccanica della camera di prova 7
2.3 Materiali 8

3 Sensori ed Elettronica **10**
3.1 Sensori 10
3.2 Simulazione stocastica del sistema di acquisizione 11
3.3 Condizionamento del Segnale: Amplificatori 13
3.4 Sistema di Acquisizione 15
3.5 Calibrazione del Sistema di Misura 15
3.6 Interfaccia Informatica 16

4 Caratterizzazione Butano **18**
4.1 Descrizione della Procedura Sperimentale 18
4.2 Dati acquisiti 19
4.3 Data Fitting 20
4.4 Conclusioni 21

5 Ringraziamenti **23**

1 Introduzione

Obiettivo del presente lavoro e' la realizzazione di un sistema per la caratterizzazione sperimentale di un gas o vapore in un range di temperature compreso fra -20 e 100 C e pressione massima pari a circa 7 - 8 bar. Il sistema realizzato comprende la meccanica (una camera in cui il fluido viene compresso per mezzo di un pistone), l'elettronica legata all'amplificazione dei segnali provenienti dai sensori e la lettura tramite computer.

Il sistema e' stato utilizzato per caratterizzare una miscela composta principalmente da butano, confrontando i risultati sperimentali con il modello di gas ideale e fittandoli sulle equazioni di stato di Van der Waals e Redligh-Kwong al fine di ricavarne i coefficienti a e b.

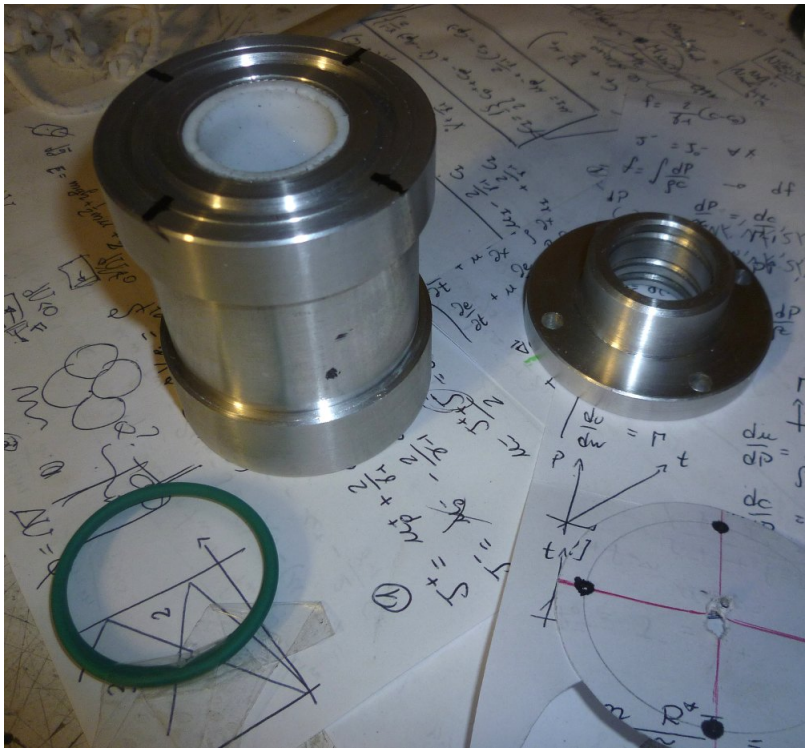
2 Sistema Meccanico

2.1 Dimensionamento e considerazioni preliminari

Per osservare la non idealita' del gas e' necessario avvicinarsi il piu' possibile alla curva di saturazione liquido-vapore o curva VLE (Vapour Liquid Equilibrium), il tutto compatibilimente con il basso budget a disposizione ed i conseguenti limiti sulle pressioni e sulle temperature massime sostenibili dai sensori.

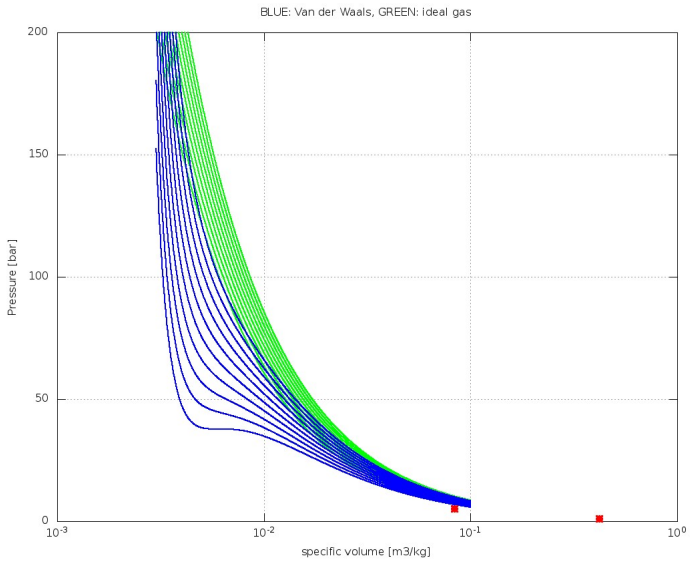
La geometria scelta e' una camera cilindrica contenente il fluido, compresso da un pistone su cui agire tramite una barra filettata ed una manovella.

Il primo passo e' la determinazione della trasformazione che si intende eseguire. La classica isoentropica e' da scartare in quanto l'ipotesi di adiabaticita' delle pareti mal si presta alla realizzazione casalinga: sarebbe necessario infatti impiegare materiali plastici in grado di resistere a temperature di 100C, o meglio materiali ceramici inadatti tuttavia ad una realizzazione semplice quanto precisa. Per quanto detto, e' conveniente optare per una trasformazione isoterma, la quale presenta inoltre il vantaggio di poter operare piu' vicino alla curva di saturazione rispetto a quanto faccia un'isoentropica!

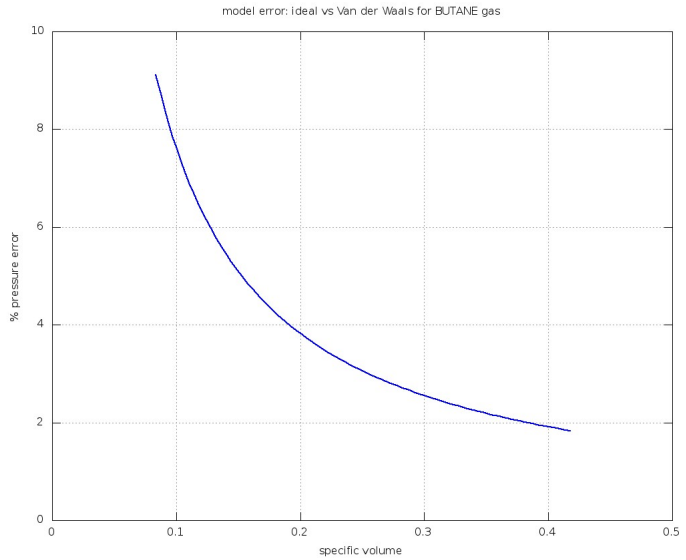


In figura un prototipo di camera adiabatica, rivelatosi poi fallimentare. Si nota la scanalatura per gli o-ring nella camera, soluzione progettuale usata anche nella camera definitiva per sigillare i tappi. Si notano infine le sedi degli OR sui quali scorrera' il pistone, poste nel tappo.

Per il modello di van der Waals, i valori delle costanti a e b del butano sono ben note da tempo e presenti in letteratura: le sfruttiamo per capire cosa possiamo aspettarci dal nostro setup. Scegliendo una camera di lunghezza $L = 60mm$ e massima corsa pari a circa $50mm$ otteniamo che il modello di Van der Waals differira' dal gas ideale politropico del 10% circa



In figura, isoentropiche per gas ideale e per fluido di Van der Waals (gas butano) e la regione nella quale intendiamo lavorare in rosso.



discrepanza fra modello di gas perfetto e van der Waals per il butano @ $T = 25\ C$

E' necessario infine determinare il diametro, che influira' sulle forze in

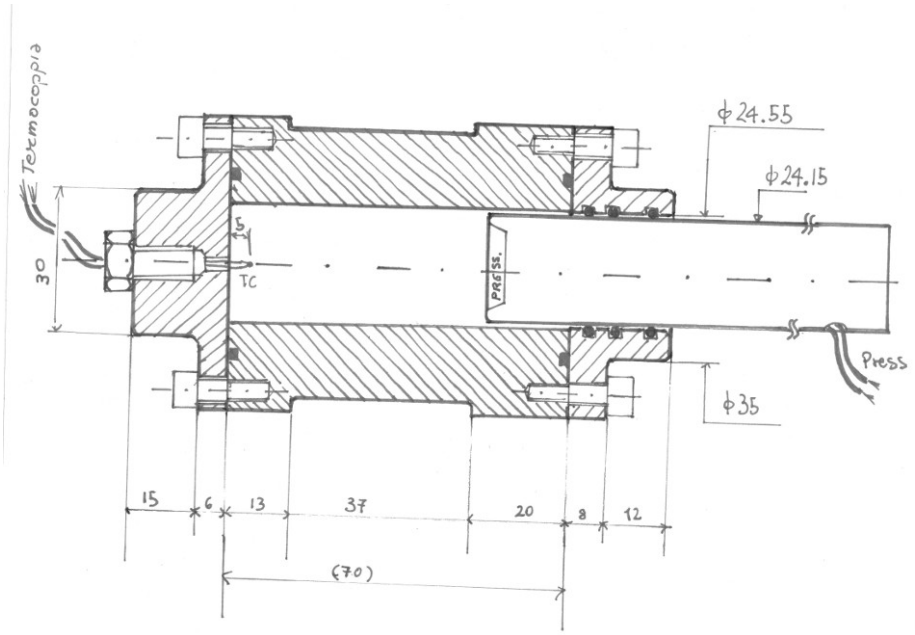
gioco. E' stato scelto un diametro di 24mm, sufficiente per la sistemazione del sensore di pressione e non eccessivo per quanto riguarda le forze in gioco dovute alla pressione in camera.

2.2 Meccanica della camera di prova

La camera di prova e' costituita da un cilindro e da un pistone: per garantire la tenuta pneumatica e' necessario adottare delle guarnizioni, che possono essere posizionate all'interno di sedi scavate sul pistone (montaggio esterno) oppure scavate nel cilindro (montaggio interno). Ognuna delle due configurazioni presenta pregi e difetti. Vantaggio della prima configurazione e' la semplicit realizzativa delle cave, si rende tuttavia necessaria una rettifica interna del cilindro, dispendiosa nel caso si desideri realizzare una camera molto lunga, per ottenere alte pressioni. La configurazione con le guarnizioni posizionate nelle pareti del cilindro permette di evitare una rettifica interna: sara' il pistone ad essere *esternamente* rettificato, con evidente semplificazione realizzativa.

La strada scelta in questo lavoro e' la seconda e le guarnizioni impiegate sono o-ring di diametro interno 23.47mm e spessore 2.62mm, durezza 70 Shore.

La camera e' stata quindi realizzata come da disegno:



Si notano il sensore di pressione incastonato nella testa del pistone e la termocoppia, dalla parte opposta, passante attraverso una vite. La rimozione della vite stessa permette di riempire la camera con il fluido desiderato.

Il gioco fra le pareti del tappo di destra, contenente gli OR, ed il pistone dev'essere inferiore a 2.5 decimi di mm (5 decimi sul diametro) per evitare l'estrusione degli OR stessi da parte della pressione. La deformazione degli OR viene tipicamente designata essere del 10%: la profondita' delle sedi viene di conseguenza. Si e' scelto di usare 3 OR per permettere una guida migliore al pistone, che in questo modo non rischia grippaggio e conseguenti perdite di fluido contro la parete del tappo. La scelta di adottare 3 o-ring introduce inoltre un effetto labirinto per arginare eventuali perdite della giunzione.

Si nota infine la giunzione tramite o-ring dei tappi laterali con la camera. Per le pressioni in gioco (10 bar massimo), 4 viti M5 sono pi che sufficienti a garantire un corretto serraggio.

2.3 Materiali

Si e' scelto di realizzare la camera di prova ed i tappi in una lega di Alluminio, per favorire una rapida omogeneizzazione della temperatura in camera. Il

pistone e' stato invece realizzato in Al 7075 (Ergal), con trattamento termico T6, materiale procurato presso un'azienda locale.

3 Sensori ed Elettronica

3.1 Sensori

I sensori necessari per la prova sono:

- Termocoppia: si e' scelto di usare una termocoppia di tipo K, molto comune e con coefficiente di Seebeck praticamente costante e pari a circa 40 $\frac{\mu V}{K}$.
- Sensore di Pressione: assoluto, con fondoscala 7 kPa.
- Potenziometro lineare: corsa 100 mm circa.

Termocoppia: le termocoppie sono sensibili alla *differenza di temperatura tra le due giunzioni*, se si vuole ottenere una misura indipendente dalla temperatura esterna si rivela quindi necessario effettuare una compensazione. Nel caso in esame, si e' adottata una seconda termocoppia per compensare. Altre possibili strade sono l'utilizzo di un sempice diodo, di un termistore oppure di un circuito integrato. Si veda l'application note AN684.

Come si puo' notare nel disegno della camera di prova, la termocoppia risulta passante attraverso il gambo forato di una vite. Il collegamento e' reso impermeabile tramite resina poliestere.

Sensore di Pressione: e' stato scelto un sensore di pressione assoluta di fondoscala 700 kPa. Dal momento che l'absolute maximum pressure e' riportata essere di 1200 kPa, occorre prestare attenzione durante la compressione! Sul datasheet e' fornita la retta di taratura.

Come visibile nel disegno tecnico, il sensore e' posizionato nella testa del pistone ed i cavi passano attraverso il pistone stesso, fino ad uscire dalla camera di prova. Per fissare il sensore si e' fatto uso di stucco metallico, ricoperto successivamente di colla per legno (consistenza analoga alla colla vinilica) per eliminarne le porosita'.

Potenziometro: si e' adottato un potenziometro lineare di derivazione motociclistica con corsa pari a circa 100 mm. Il potenziometro in questione viene tipicamente usato per rilevare la deflessione del forcellone posteriore di moto da corsa. Il potenziometro presenta una resistenza massima di 3 $k\Omega$.

Posizionamento del sensore di pressione nella testa del pistone

3.2 Simulazione stocastica del sistema di acquisizione

Per ottenere una stima dell'accuratezza dell'esperimento, al fine di scoprire se il setup scelto e' accettabile o meno, e' stato eseguito un esperimento virtuale tramite il software Octave: immaginiamo di comprimere un gas: ad ogni passo (ad ogni volume) otterremo una Temperatura ed una Pressione. Le variabili Volume, Temperatura, Pressione ottenute sono poi state sporcate da un rumore numerico con distribuzione di probabilit rettangolare.

$$v = v_{real} \ \pm \sigma_v \ ; T = T_{real} \ \pm \sigma_T \ ; P = P_{real} \ \pm \sigma_P$$

Il sistema di acquisizione rilevera' una pressione pari a $P = P_{real} \pm \sigma_P$, in corrispondenza di un volume $v = v_{real} + ...$ e di una temperatura $T = ...$ L'errore sulla pressione puo' essere quindi calcolato dalla differenza della pressione che sarebbe realmente presente in un gas ideale @ v_i, T_i e la pressione acquisita P_i:

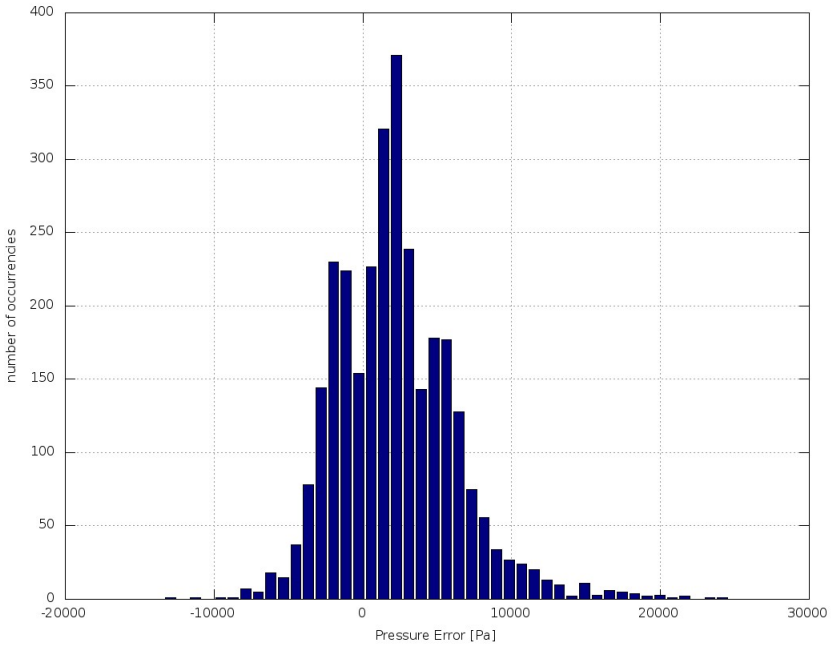
$$E_i = P_i - RT_i \ / \ v_i$$

La distribuzione di probabilita' dell'errore e' stata rilevata avere una media di circa 2000 Pa ed una deviazione standard di 4000 Pa. Si noti che una media

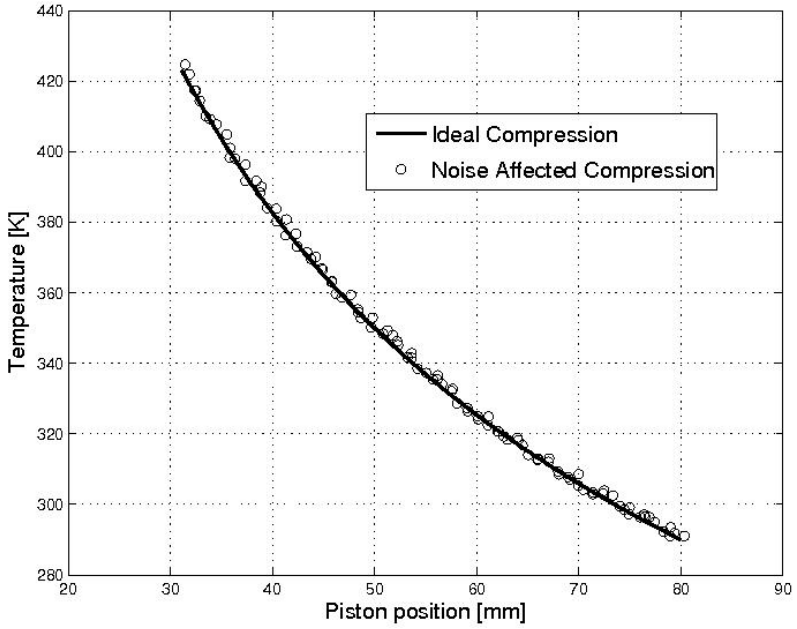
diversa da zero e' giustificabile dalla spiccata non linearita' del problema con il volume (variabile di controllo): l'effetto di un σ_v positivo risulta inferiore rispetto al negativo!

I valori di deviazione standard sono accettabili per la prova in questione. I test saranno effettuati su un'isoterma anziche' su un'isoentropica e l'acquisizione avverra' in corrispondenza di pochi punti (volumi) anziche' in maniera continua, ma i risultati non cambieranno eccessivamente!

Si osservi infine il ben noto teorema del limite centrale, che trasforma le tre distribuzioni triangolari in una distribuzione normale.



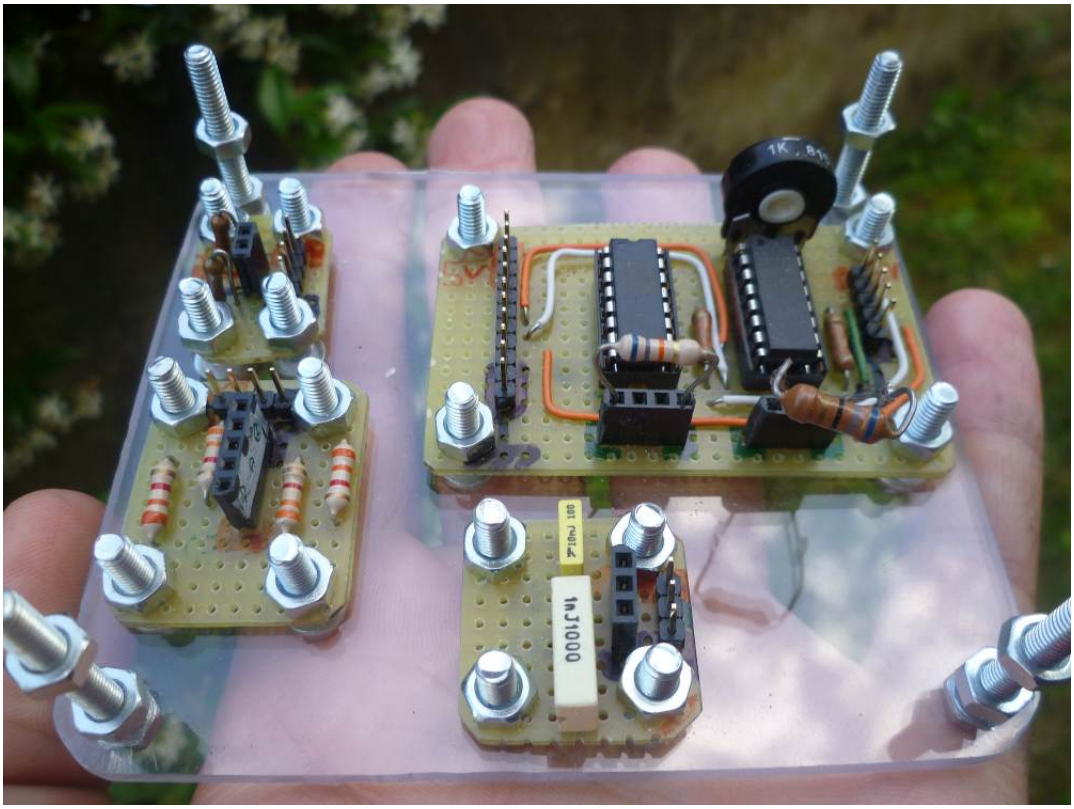
Pressure Error distribution



Example of numerical generated error on a virtual experiment

3.3 Condizionamento del Segnale: Amplificatori

Ad eccezione del sensore di pressione, i segnali di posizione e soprattutto di temperatura andavano condizionati: sono stati adottati due amplificatori da strumentazione INA 125, il cui guadagno e' regolabile in modo molto semplice sostituendo una resistenza. Nell'immagine e' visibile il circuito di amplificazione realizzato (i cavi sono stati rimossi per chiarezza).



Circuito di amplificazione

Nell'immagine sono visibili tre blocchi separati dalla basetta degli INA: due semplici resistenze di pull-down per il blocchetto della termocoppia (in alto a sx), un partitore resistivo per il potenziometro (in basso a sx) e un paio di condensatori per filtrare l'uscita del sensore di pressione e stabilizzarne l'alimentazione (in basso a dx).

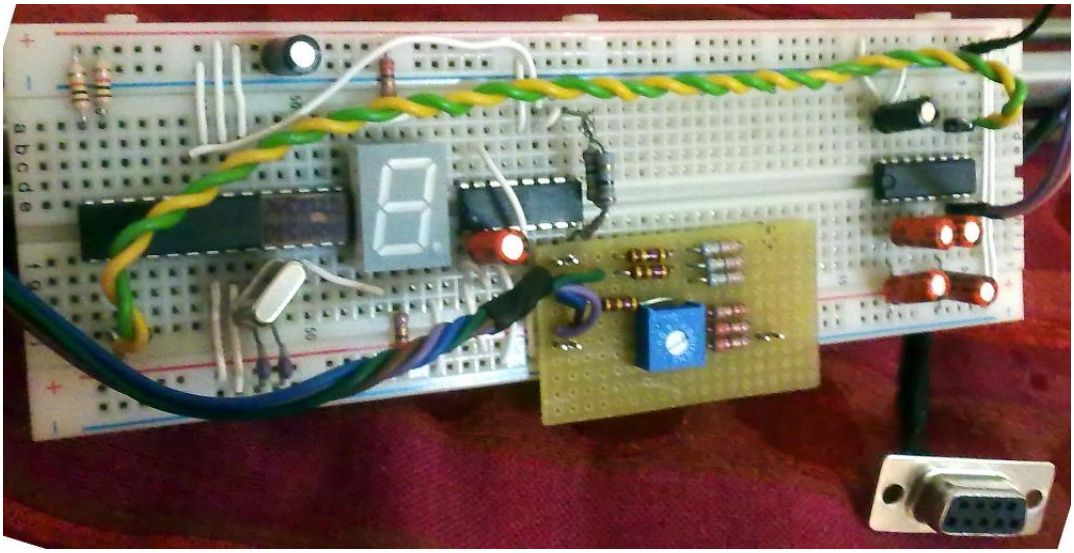
Gli INA 125 accettano tensioni di lavoro molto basse, e' tuttavia sempre opportuno mantenere la tensione di alimentazione superiore di una certa soglia alle tensioni dei segnali, per evitare saturazioni. Per semplicita' realizzativa, si e' scelto di adottare un'unica alimentazione, pari a 5 V: ne risultera' un'uscita dell'amplificatore a fondoscala inferiore a 5 V, con ripercussioni sul fondoscala sfruttabile dell'ADC che convertira' in digitale il segnale.

3.4 Sistema di Acquisizione

Il sistema di acquisizione usato e' stato progettato e realizzato da Davide Del Cont Bernard, collega studente al Politecnico di Milano. Il sistema si basa su un microcontrollore ATMEGA 168, che effettua la conversione digitale tramite un ADC interno a 10 bit. Lo stato dei sensori viene poi inviato alla porta seriale di un computer. Vi e' la possibilita' di usare un adattatore USB/seriale nel caso il PC non avesse tale porta.

Uno schema della scheda e' presente nel file "Data Acquisition on the Road", reperibile sul sito http://boccelliengineering.altervista.org, nel quale la scheda viene usata per leggere lo stato di un ponte estensimetrico situato su una cella di carico, usata per rilevare carichi aerodinamici.

Un'immagine della scheda di acquisizione tratta dal file citato:



Scheda di acquisizione con montato ponte di Wheatstone

3.5 Calibrazione del Sistema di Misura

Temperatura: la calibrazione del sistema di acquisizione della temperatura e' stata effettuata da 0 a 100 C con l'ausilio di un termometro analogico da laboratorio di risoluzione 1 C e fondoscala 200 C. Si e' cosi' ricavata la relazione fra temperatura e livelli digitali letti dall'ADC.

Pressione: come detto, la curva di calibrazione del sensore di pressione e' fornita nel datasheet del produttore. Si e' quindi proceduto all'identificazione

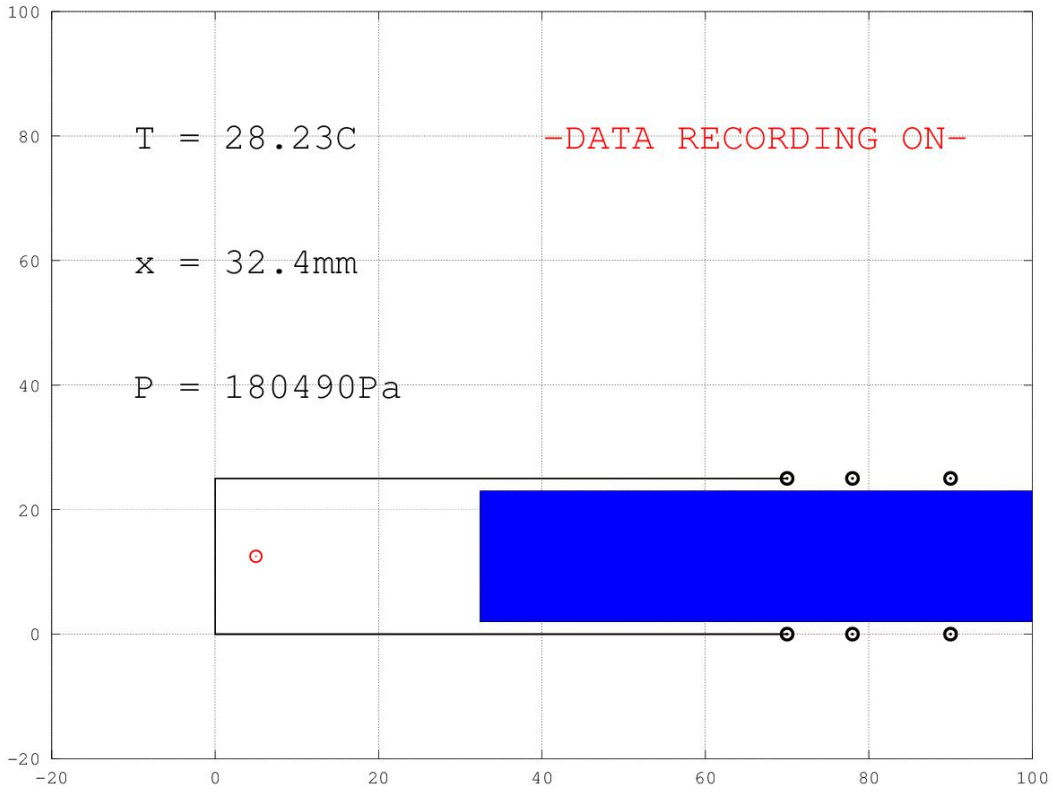
tra tensione in uscita dal sensore e livelli letti dall'ADC, ottenendo la relazione cercata.
Volume: la calibrazione del potenziometro e' stata effettuata tramite misurazione della posizione del pistone nella camera per mezzo di un calibro. Il volume viene calcolato come $V = A_p x_p + terminicorrettivi$, dove A_p e' l'area del pistone ed x_p la posizione. Si noti che al volume cosi' calcolato, vanno aggiunti dei volumetti correttivi:

- volumetto dell'anello circolare che circonda il pistone, dovuto al gioco tra pistone e parete della camera
- volumetto all'interno del sensore di pressione
- volumetto residuo nella sede della termocoppia

3.6 Interfaccia Informatica

Di fondamentale importanza e' un'interfaccia che permetta di osservare in tempo reale la situazione in camera di prova. Tramite Octave e' stato realizzato uno script che legge lo stream di dati dalla porta seriale, lo elabora secondo le costanti di taratura e mostra infine a schermo lo stato del gas in termini di pressione, temperatura e volume, nonche' la posizione fisica del pistone in camera.

E' stata implementata la possibilita' di salvare su file i dati "su comando", ossia quando viene premuto un interruttore.
Uno screenshot dell'interfaccia in Octave.



Si notano nel plot della camera la termocoppia (in rosso) e gli OR (cerchi neri a destra), ad evitare che inavvertitamente il pistone vada a danneggiare o esca dalla sede perdendo tenuta.

Per la lettura della porta seriale (in ambiente unix) ci si e' serviti del comando nativo Octave >>unix(), che permette di lanciare un comando da shell. Lanciando quindi "sudo hexdump -v -e "8/1 "%c"" -n 200 /dev/ttyS0 > rawdata.txt", e' stato possibile leggere i primi N valori e scriverli sul file rawdata.txt. Tale file viene in seguito letto da Octave riga per riga, cancellando la riga in questione nel caso vi fossero dati mancanti.

4 Caratterizzazione Butano

4.1 Descrizione della Procedura Sperimentale

Con l'esperimento qui descritto si intende procedere all'identificazione delle costanti a e b dell'equazione di stato di van der Waals basandosi su dati sperimentali.

Per evacuare la camera di prova dell'aria presente e riempirla di butano, rimossa la vite di chiusura (aka "alloggiamento termocoppia") e' stato portato il pistone in posizione "tutto avanti", dopodiche' si e' proceduto a riempire la camera. Si e' realizzato un semplice collegamento fra la bombola di butano ed un ago di siringa, che poteva essere inserito con gioco nel foro liberato della camera. Avviando il flusso di butano, si e' pian piano ritratto il pistone, fino ad arrivare alla posizione massima. Si e' poi proceduto a sigillare la camera con la vite contenente la termocoppia.

In figura il rudimentale sistema usato per il filling della camera di prova

Dopo aver riempito la camera, i sensori sono stati collegati al sistema di acquisizione e dopo aver atteso l'omogeneizzazione della temperatura, l'acquisizione e' partita. Colgo l'occasione per ringraziare il collega Dario Campaniello per la simulazione ad elementi finiti del transitorio tramite FreeFem++.

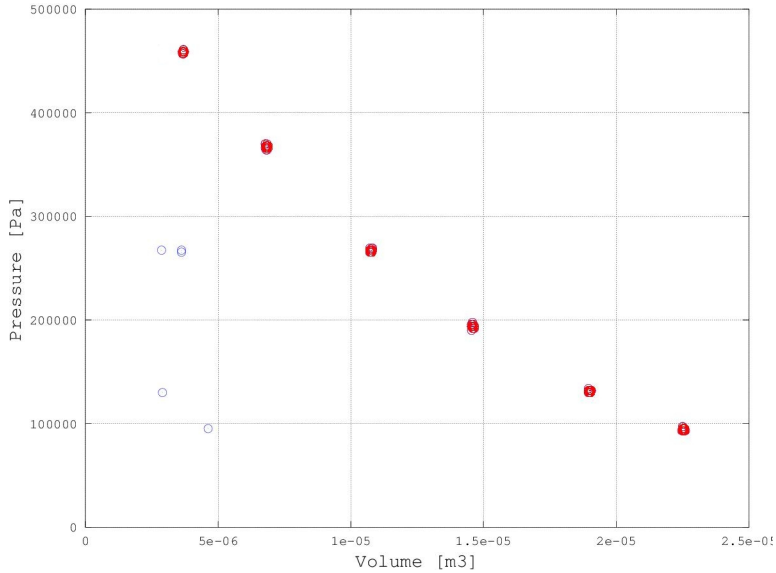
Ad ogni compressione e' seguita una fase di omogeneizzazione della temperatura di 10 minuti, assolutamente sovrabbondante data la simulazione effettuata! Attesi i 10 minuti si procede al salvataggio dei dati attuali e poi si ripete la procedura.

Numero di Moli: per il calcolo del numero di moli in camera si e' supposto che il fluido a pressione atmosferica si comporti come un gas ideale. Si calcola quindi: $N_{mol} = \frac{P_0 V_0}{R T_0}$.

Essendo il contenitore stagno (un immersione in acqua mostra l'assenza di perdite di gas), si reputa N_{mol} costante.

4.2 Dati acquisiti

In figura i dati acquisiti. Sull'asse delle ascisse e' riportato il volume della camera, in m^3, mentre sull'asse delle ordinate la pressione in Pa.



In rosso i dati effettivamente utilizzati, in blu alcuni dati da scartare.

4.3 Data Fitting

Dal momento che le equazioni di stato di van der Waals e di Redlich-Kwong non sono lineari nel coefficiente b, si rende necessario adottare una procedura di fitting non lineare. Vari sono i metodi disponibili, ognuno con efficienze piu' o meno elevate.

Per semplicita' e rapidita' realizzativa, il metodo usato in questo documento e' basato sull'errore quadratico medio: viene costruita una griglia di coefficienti a,b che variano da a_{min} ad a_{max} e da b_{min} a b_{max}. Parte poi un ciclo che per ogni punto acquisito calcola l'errore di pressione tra dato sperimentale e modello termodinamico e ne memorizza il quadrato. Questo lavoro e' effettuato per ogni coppia (a,b).

Passo finale e' la somma di tutti gli errori quadratici e la ricerca della coppia (a,b) che li rende minimi. Una volta identificati questi (a,b) di primo tentativo, e' possibile raffinare la griglia nell'intorno, per aumentare il numero di cifre significative.

L'implementazione del metodo e' chiaramente matriciale, il che permette di risparmiare notevole tempo di calcolo.

Otteniamo i seguenti coefficienti:

van der Waals:

$a_{datafitting} = 1.5067 \frac{Pa\ m^6}{mol^2}$

$b_{datafitting} = 2.68 * 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$

Per contro, i dati presenti in letteratura sono:

$a_{lit} = 1.389 \frac{Pa\ m^6}{mol^2}$

$b_{lit} = 1.164 * 10^{-4} \frac{m^3}{mol}$

Redlich-Kwong:

$a_{datafitting} = 26.049 \frac{Pa\ m^6 K^{\frac{5}{2}}}{mol^2}$

$b_{datafitting} = 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$

Dati in letteratura:

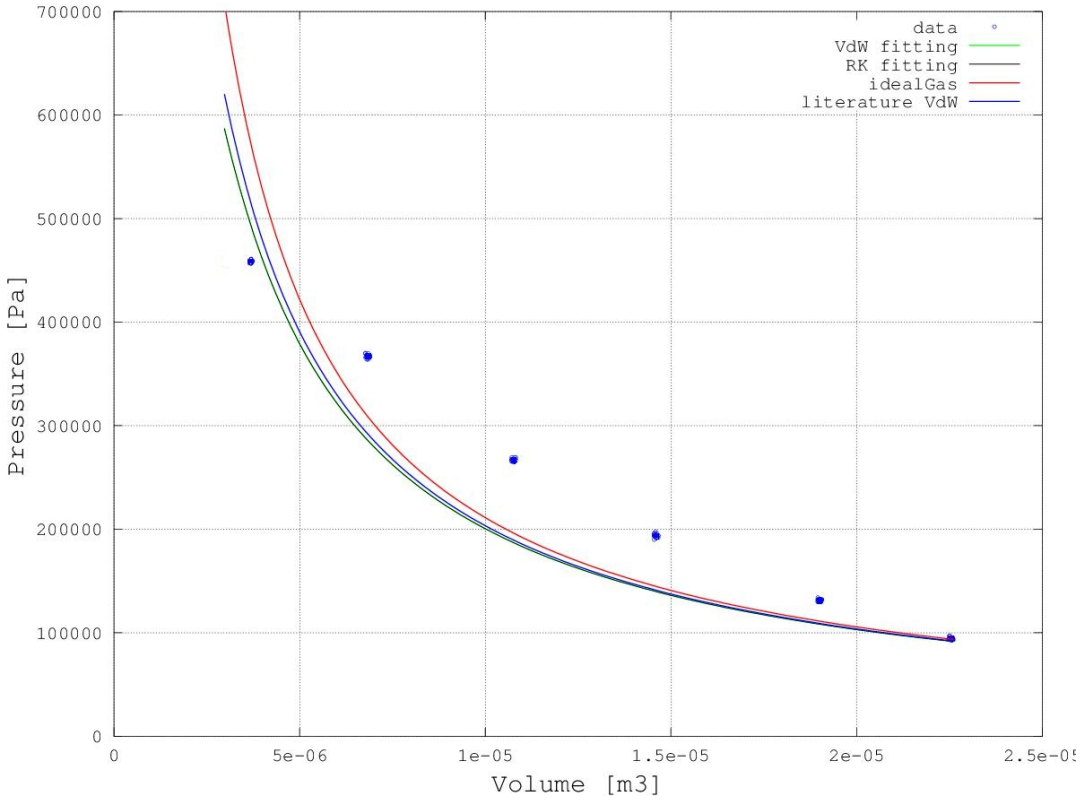
$a_{lit} = 28.959 \frac{Pa\ m^6 K^{\frac{5}{2}}}{mol^2}$

$b_{lit} = 8.059 * 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$

Si osserva che per entrambi i modelli, il primo coefficiente e' ben stimato anche in una regione lontana dal punto critico. Per quanto riguarda Redlich-Kwong, il fitting si limita a fornire l'ordine di grandezza del primo coefficiente. Per il secondo coefficiente, il fitting si rivela totalmente inadeguato.

In figura vengono mostrati i modelli fittati sui dati. Si noti la sovrapposizione apparentemente completa fra Redlich-Kwong e van der Waals nella

regione considerata.

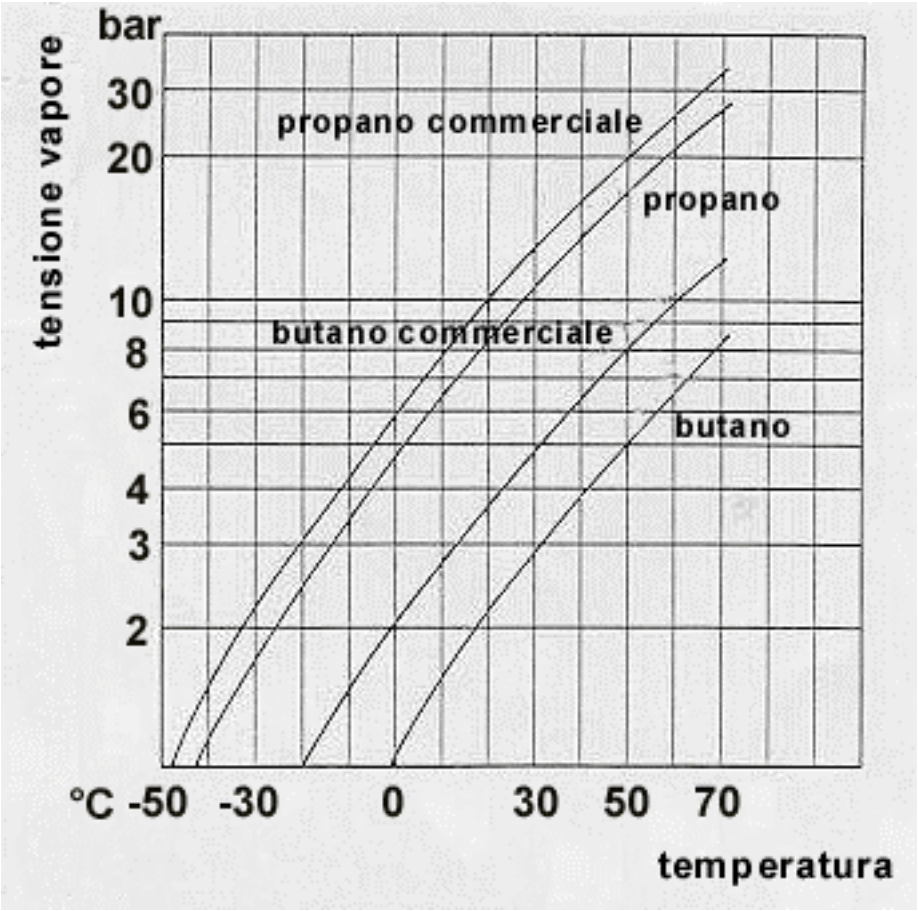


Dati sperimentali, curve derivanti da best-fit e dati reali

4.4 Conclusioni

E' lecito domandarsi se la notevole discrepanza fra i dati misurati e la previsione di van der Waals sia dovuta ad errori di misurazione o all'inadeguatezza del modello. E' necessario ricordare che oltre agli inevitabili errori di calibrazione e misurazione, e' stata introdotta un'approssimazione nel calcolo del numero di moli presenti in camera!

Si propone inoltre qui sotto un grafico mostrante le tensioni di vapore del butano e di una miscela commerciale butano - propano.



Le pressioni in gioco in camera di prova raggiungono i 5 bar, con temperatura di circa 25C: il butano puro sarebbe giunto alla saturazione, ma dal grafico notiamo che una miscela commerciale (quale e' quella da noi utilizzata) puo' giungere a saturazione verso gli 8 bar. Pur essendo lontani dal punto critico (la temperatura critica del butano puro e' nota essere di circa 150C), gli esperimenti si posizionano in una regione relativamente vicina alla curva di saturazione. Questo puo' essere il motivo della differenza fra il modello ed i dati sperimentali.

5 Ringraziamenti

Ringrazio tutti i colleghi studenti che hanno collaborato fornendo idee ed incoraggiamenti per il completamento dei lavori, in particolar modo Mattia e Dario. Ringraziamenti ancora piu' sentiti a Davide per le varie consulenze ed il sistema di acquisizione, senza il quale sarei ancora qui a segnarmi i valori acquisiti su un foglio di carta!