POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

TESI DI LAUREA

VALUTAZIONE SPERIMENTALE SUGLI EFFETTI DEL RICIRCOLO DI GAS COMBUSTI IN UN PROCESSO DI COMBUSTIONE DIESEL PCCI

Relatore:
Ing. Stefano D'Ambrosio

Candidato:
Ernesto Caccuri

A.A. 2018/2019

VALUTAZIONE SPERIMENTALE SUGLI EFFETTI DEL RICIRCOLO DI GAS COMBUSTI IN UN PROCESSO DI COMBUSTIONE DIESEL PCCI

Indice

Introduzione 5

Combustione per motori ad accensione per compressione (CI) 6

Ritardo di accensione 11

Atomizzazione del getto 11

Evaporazione del getto e miscelazione 14

Caratteristiche chimiche del combustibile 15

Emissioni acustiche dei motori diesel 17

Sistema EGR 22

EGR short route (o high pressure) 23

EGR per motori ad accensione per compressione 25

Formazione delle emissioni inquinanti primarie 29

NO_x 29

Meccanismo termico 30

Modello della cinetica chimica 31

Meccanismo N_2O intermediario 33

Meccanismo prompt 33

Altri meccanismi 34

Analisi sperimentale della formazione degli NO_X mediante diagnostica ottica e analisi di rilascio termico 35

Fenomeni fisici in camera di combustione 40

Particolato (PM) 43

Meccanismi di formazione del PM 50

Meccanismo diretto HACA (Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition) 50

Meccanismo indiretto 51

Modelli di formazione del soot 53

Modello di HIROYASU 54

Ossidazione del PM 55

Fenomeni chimico-fisici che influenzano la formazione di PM 57

Idrocarburi incombusti (HC) 61

Overmixing 61

Undermixing 63

Spray impingement 65

Forma della camera di combustione ... 67
CO ... 69
Strumentazione per la misura degli inquinanti ... 72
NO_x ... 72
Analizzatori NDIR (Non Dispersive Infrared Detectors) ... 72
Analizzatori CLD (Chemioluminescence Detectors) ... 75
HC ... 77
Analizzatori FID (Flame Ionization Detectors) ... 77
O_2 ... 80
Analizzatori paramagnetici ... 80
Particolato (PM) ... 82
Misura della massa ... 82
Misura del n° di particelle ... 89
Distribuzione della massa e del n° di particelle ... 90
Sistemi di post-trattamento per motori ad accensione per compressione ... 93
DOC (Diesel Oxidation Catalyst) ... 93
Filtro anti PM ... 97
Rigenerazione forzata ... 99
Sistemi a rigenerazione continua (CR-DPF) ... 109
Catalizzatori riducenti per NO_x ... 114
Sistemi SCR ad urea ... 115
Sistemi LNC ($DeNO_x$) ... 117
Sistemi LNT (Lean NO_x Trap) ... 118
Confronto tra sistemi SCR e LNT ... 119
Sistemi DPNR (Diesel Partuculate-NO_X Reduction System) ... 120
Processi di combustione diesel alternativi ... 123
PCCI (Premixed Charge Compression Ignition) ... 125
HCCI (Homogeneus Charge Compression Ignition) ... 126
HPLI (Highly Premixed Late Injection) ... 127
Cella motore ... 130
Sensori di pressione in camera di combustione ... 131
Sensori di pressione nel collettore di aspirazione ... 132
Sensori di pressione nel collettore di scarico ... 132
Sensori di temperatura ... 133

Termocoppie ... 133
Sensori per misura della portata di gas blow-by ... 133
Sensore per misura della velocita' di rotazione della turbina ... 134
Altri sensori ... 134
Termistor ... 134
Sensore lambda ... 134
Banco prova ... 135
Freno dinamometrico ... 136
Sistema di raffreddamento motore ... 137
EGR cooler ... 138
Intercooler dopo compressore ... 139
Misura delle emissioni ... 140
Smoke meter ... 141
Set-up sperimentale ... 142
Analisi dei risultati sperimentali ... 145
Emissioni di NO_X ... 147
Consumo di combustibile ... 148
Temperatura di aspirazione ... 149
Temperatura a valle del DOC ... 150
Dosatura λ ... 151
Emissioni di CO ... 152
Emissioni di HC ... 153
Conclusioni ... 154
Bibliografia ... 155

INTRODUZIONE

Oggigiorno, l'omologazione dei veicoli dotati di motori a combustione interna deve far fronte alle più stringenti normative sulle emissioni introdotte negli ultimi 2 anni.

La recente introduzione della normativa WLTP a sostituzione della precedente NEDC è indice di richiesta di emissioni inquinanti decisamente limitate, in particolare per quanto concerne gli ossidi di azoto e il particolato che, negli anni passati, hanno costretto diverse ditte automobilistiche ad introdurre sistemi innovativi di post trattamento sui gas di scarico.

I motori diesel hanno risentito particolarmente delle ultime normative in vigore e, non riuscendo al momento a soddisfare i limiti imposti, riscontrano notevoli difficoltà per quanto concerne la loro omologazione, mentre quelli attualmente presenti sono spesso soggetti a divieti o blocchi di circolazione.

Per questo motivo oggi, la ricerca operante nel settore della propulsione dei veicoli terrestri si impegna nello studio e nella valutazione di processi di combustione alternativi al tradizionale per rendere possibile l'omologazione dei veicoli appartenenti alla categoria in questione.

Il tema trattato da questo elaborato riguarda la combustione denominata PCCI: questa, a differenza di un processo di combustione diesel normale, è realizzata attraverso alcune modifiche attuate su un motore tradizionale, modifiche che si concretizzano sulla variazione di alcuni parametri fondamentali riguardanti la calibrazione motore.

L'attuazione di questo processo alternativo consente di raggiungere temperature di combustione decisamente più contenute e di avere tempi sufficienti per far interagire al meglio le particelle carboniose con la quantità di ossigeno presente nella miscela, di conseguenza dai risultati delle prove sperimentali si prevedono notevoli benefici sulle emissioni di soot e di NO_X.

La combustione PCCI però richiede un maggior quantitativo di combustibile ed è caratterizzata da un'ingente portata di gas combusti ricircolati: questi 2 fattori comportano una serie di criticità per quanto concerne il rendimento utile del motore e le emissioni di CO e di HC.

I capitoli dell'elaborato illustrano, una volta descritte le caratteristiche e la dinamica di un processo di combustione per motori ad accensione per compressione, le modalità di esecuzione della combustione PCCI focalizzando l'attenzione su benefici e criticità riguardo il consumo di combustibile e le emissioni inquinanti.

COMBUSTIONE PER MOTORI AD ACCENSIONE PER COMPRESSIONE (CI)

Il processo di combustione per motori ad accensione per compressione utilizza combustibili con ritardi di accensione relativamente brevi, ovvero ad alta reattività, come gasolio o biodiesel.
Il combustibile non può essere premiscelato con l'aria comburente e compresso senza che questo dia luogo a reazioni di combustione. Per controllare il processo il combustibile viene pertanto introdotto al termine della compressione nel cilindro, dove a contatto con l'aria comburente ad alta temperatura si auto accende spontaneamente senza la necessità di un innesco esterno.
Il getto liquido, che fuoriesce ad elevata velocità (circa 10^2m/s) dai fori dell'iniettore, si disintegra in una nube di gocce minutissime ($d \approx 10\mu m$).
A contatto con l'aria comburente ad alta temperatura il combustibile vaporizza miscelandosi con l'aria fino a formare una miscela che si auto accende spontaneamente.
La presenza di moti turbolenti all'interno della camera favorisce il miscelamento del combustibile con l'aria comburente.

A differenza dei motori ad accensione comandata questa tipologia di combustione è caratterizzata dai seguenti aspetti:

- la regolazione del carico può avvenire mediante semplice variazione della quantità di combustibile iniettata lasciando inalterata la quantità di aria comburente;
- il processo di combustione non è in grado di adattarsi alle variazioni di velocità di rotazione del motore.

Nei motori CI il combustibile viene di solito iniettato direttamente all'interno del cilindro al termine della fase di compressione.
Tuttavia per motori dotati di cilindrata inferiore a 500 cm^3, dove è necessario iniettare piccole quantità di combustibile, è possibile ottenere una corretta atomizzazione del getto di carburante in piccole goccioline a causa delle dimensioni minime limitate del diametro del foro dell'ugello: per questa categoria di motori occorre adottare un sistema di iniezione indiretta in cui il combustibile viene introdotto in una precamera collegata alla camera di combustione attraverso un passaggio stretto, in modo da consentire una rapida e migliore interazione tra aria e carburante nonostante questo comporti notevoli perdite di efficienza del motore.

L'introduzione del sistema Common Rail che consente di suddividere l'iniezione del combustibile in due o più eventi per ciclo, insieme a un controllo più flessibile della pressione di iniezione e della quantità iniettata, ha ridotto notevolmente questi problemi, riducendo drasticamente la diffusione dei motori ad iniezione indiretta che è quasi scomparsa dallo scenario automobilistico.

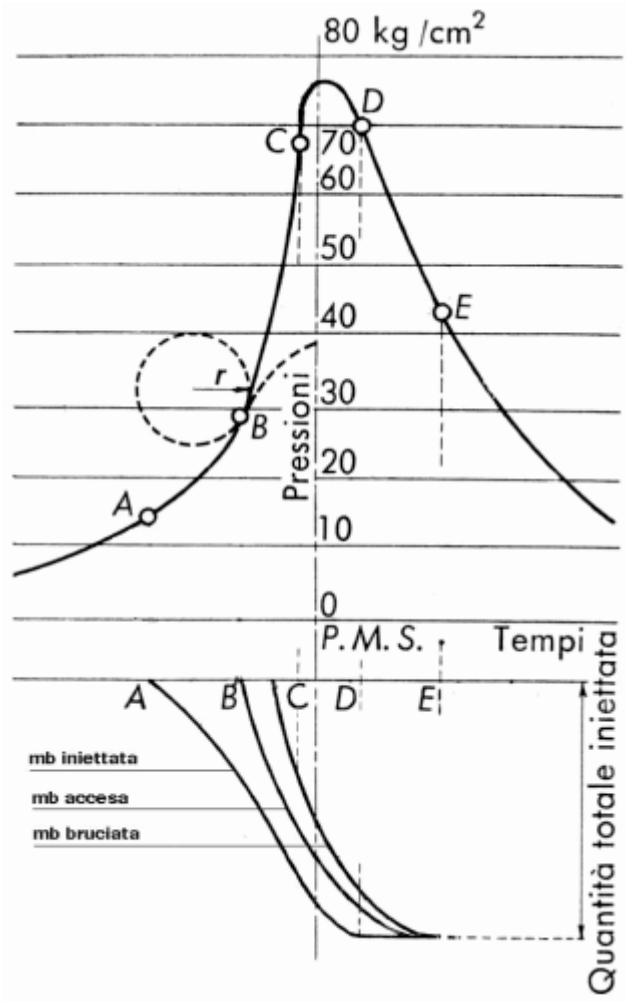


Figura 1: andamenti di pressione, combustibile iniettato, massa accesa e massa bruciata rispetto al tempo

In figura sono riportati gli andamenti nel tempo della pressione in camera di combustione e delle quantità di combustibile iniettate, accese e bruciate.

Come si vede la combustione non inizia esattamente quando le prime goccioline di gasolio vengono introdotte nel cilindro (punto A), ma si ha un certo ritardo (dell'ordine delle frazioni di millisecondi) necessario al riscaldamento, alla vaporizzazione e al miscelamento del combustibile: si osserva così durante tale intervallo di tempo la formazione di un accumulo dovuto alle particelle di gasolio che vengono iniettate mentre la combustione non è ancora iniziata; raggiunte le condizioni di autoaccensione (punto B), il combustibile accumulatosi brucia contemporaneamente e in modo quasi isocoro dando luogo ad una brusca impennata della pressione in camera di combustione (responsabile dell'insorgere di rumore e vibrazioni).

La distanza tra le curve relative al combustibile iniettato e a quello acceso tende a diminuire fino a stabilizzarsi con il passare del tempo poiché il ritardo di accensione non è costante: le goccioline introdotte a combustione già avviata infatti trovano condizioni di pressione e temperatura sempre più favorevoli cosicché il tempo necessario al loro riscaldamento, vaporizzazione e miscelamento va via via riducendosi fino a stabilizzarsi ad un valore pressoché costante.

Considerando un processo di combustione a carico parziale analizzato attraverso studio ottico, al variare dell'angolo di manovella possiamo suddividere la combustione in diverse fasi:

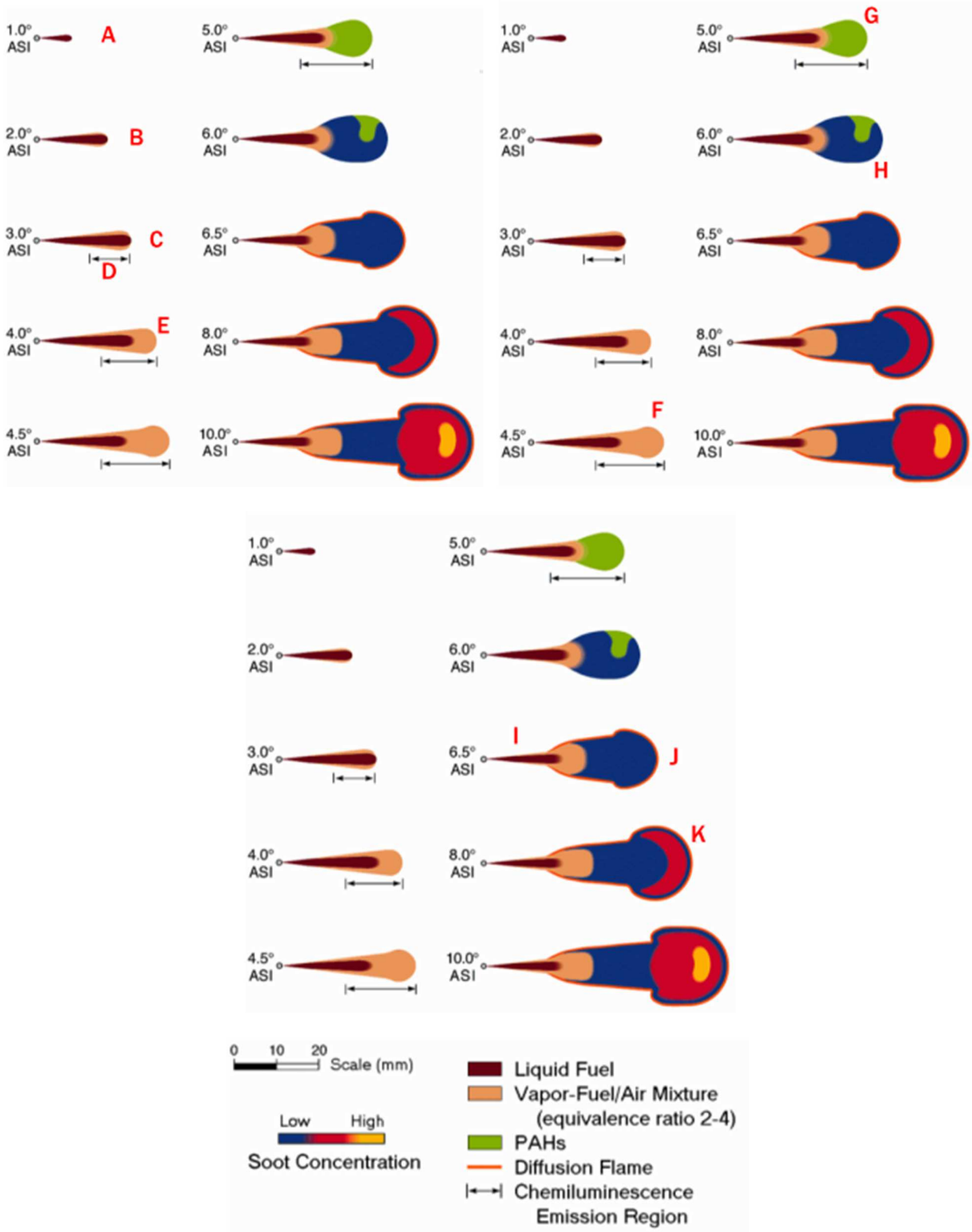


Figura 2: modello concettuale di J.Dec sul processo di combustione e sulla formazione degli inquinanti in un motore Diesel

A) il getto liquido fuoriesce dalla punta dell'iniettore e l'aria viene trascinata formando una miscela costituita da goccioline di carburante e da aria.
B) Le goccioline di combustibile iniziano ad evaporare una volta che interagiscono con la carica compressa.
C) Il getto liquido raggiunge la massima portata dalla vaporizzazione con aria calda.
D) Il combustibile liquido, una volta che si miscela con l'aria, interagisce con ossigeno formando alcuni radicali PAH: non si ha ancora un rilascio termico importante e la pressione in camera non aumenta ancora. Si nota la presenza di un fascio luminoso dovuto alla formazione di questi radicali e circa 1° dopo tale luminosità inizia a diffondersi su tutta la zona di miscela.
E) Si avvia la combustione premiscelata, la pressione in camera sale rapidamente.
F) Si ha la presenza di una miscela molto ricca (ϕ=2÷4) poiché in questa zona è presente molto più combustibile rispetto alla quantità che può essere ossidata.
G) I prodotti della combustione premiscelata ricca si stabilizzano e si espandono.
H) I reagenti vengono dominati dalla diffusione e si ha il mixed controlled; la combustione avviene spontaneamente a causa della diffusione locale tra i reagenti. Si ha la presenza della fiamma diffusiva scaturita dall'interazione tra i prodotti della combustione premiscelata e l'ossigeno dell'aria (in questa fase si ha ϕ=1).
   All'interno della fiamma diffusiva iniziano a formarsi particelle carboniose, formazione agevolata dal fatto che si hanno temperature elevate all'interno e nei pressi della fiamma.
I) L'introduzione di combustibile liquido inizia a diminuire.
J) La fiamma diffusiva circonda la zona in periferia del getto e la concentrazione delle particelle carboniose diventa più consistente perché queste hanno tempo sufficiente per formarsi e per ingrandirsi successivamente.
K) La combustione premiscelata si completa, la concentrazione di soot aumenta ancora presidiando la zona prossima alla punta dell'iniettore e alla periferia del getto.
L) Il processo di mixed controlled prevale totalmente, si nota una grande concentrazione di soot sulla testa del getto, media nei pressi della periferia e piuttosto ridotta nel centro del getto.

Dalle fasi appena descritte si evince come il processo di combustione sia caratterizzato da una prima fase in cui si ha un accumulo di combustibile liquido in camera che non prende subito parte al processo di combustione: si ha il fenomeno del ritardo di accensione in cui la penetrazione di combustibile liquido si stabilizza e raggiunge un massimo quando l'interazione tra aria calda e combustibile viene ottimizzata.
Una volta avviato il processo di combustione si verifica un aumento repentino della pressione in camera e un rilascio di calore (heat release) che rappresenta l'energia chimica legata al processo di combustione: questo si spiega dal fatto che l'evaporazione di combustibile liquido sottrae calore a tutto ciò che sta attorno, calore che viene poi rilasciato una volta avviata la combustione.

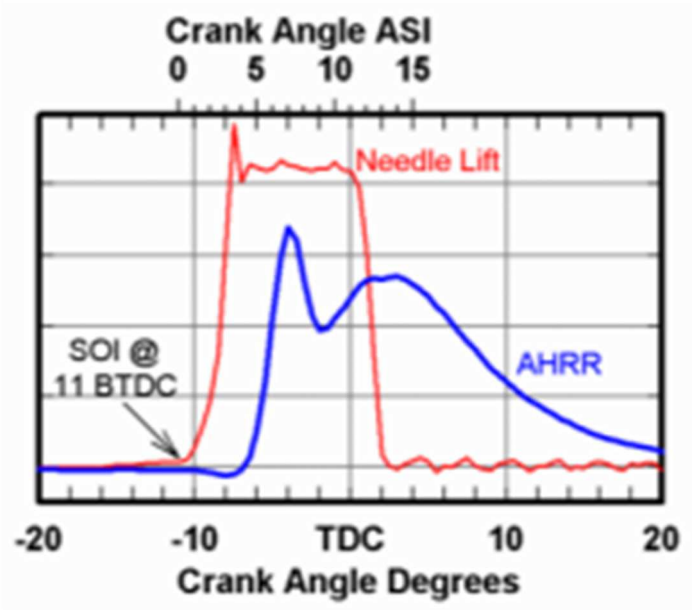


Figura 3: andamento del segnale AHRR al variare dell'alzata dello spillo

La figura riporta la velocità del rilascio termico apparente di calore (AHRR) al variare dell'alzata dello spillo: l'apparent heat release rate, a differenza di quello effettivo, trascura il flusso termico scambiato tra la camera di combustione e l'ambiente esterno.
Questo parametro è molto usato nello studio nei motori perché il volume del fluido e la sua variazione sono noti e la pressione in camera di combustione viene misurata attraverso un trasduttore di pressione: in questo modo è possibile dare una stima del calore apparente rilasciato.
Quando la velocità di rilascio termico aumenta significa che il processo di combustione si è avviato e questo rilascio avviene 4° dopo l'inizio d'iniezione del combustibile.
L'aumento di pressione in camera di combustione avviene a volume pressoché costante e tale fenomeno porta a forti vibrazioni indotte lungo le pareti della camera; per questo motivo i motori ad accensione per compressione risultano più rumorosi e necessitano di una struttura più robusta e massiccia rispetto alla tipologia di motori ad accensione comandata.

RITARDO DI ACCENSIONE

Il ritardo di accensione indica l'intervallo di tempo che intercorre tra l'inizio d'iniezione del combustibile (SOI) e l'avvio della combustione (SOC); tale ritardo può essere attribuito a fenomeni sia fisici che chimici.

I fenomeni fisici essenzialmente riguardano:

- atomizzazione del getto di combustibile liquido;
- processo di vaporizzazione delle goccioline di combustibile;
- interazione tra aria calda e goccioline di combustibile.

Per quanto concerne invece quelli chimici:

- reazioni preliminari con formazione di composti chimici intermedi che si verifica prima delle ultime fasi di reazione altamente esotermiche del processo di ossidazione.

I paragrafi seguenti illustrano e descrivono ogni fenomeno che determina il ritardo di avvio del processo di combustione.

ATOMIZZAZIONE DEL GETTO

La polverizzazione del getto è governata essenzialmente dalle caratteristiche fisiche del combustibile, in particolare dalla sua tensione superficiale che tende a conservare la forma sferica delle goccioline e dall'intensità delle forze aerodinamiche che tendono a disintegrare il getto stesso.
Il rapporto tra le forze aerodinamiche e di coesione dovute alla tensione superficiale è espresso dal numero di Weber We (per We < 12 la goccia resta intatta).
L'interazione aerodinamica con la fase gassosa, una volta aggirato l'ostacolo della tensione superficiale caratteristica della goccia, provoca la crescita di onde superficiali sulla goccia che conducono alla rottura della stessa:

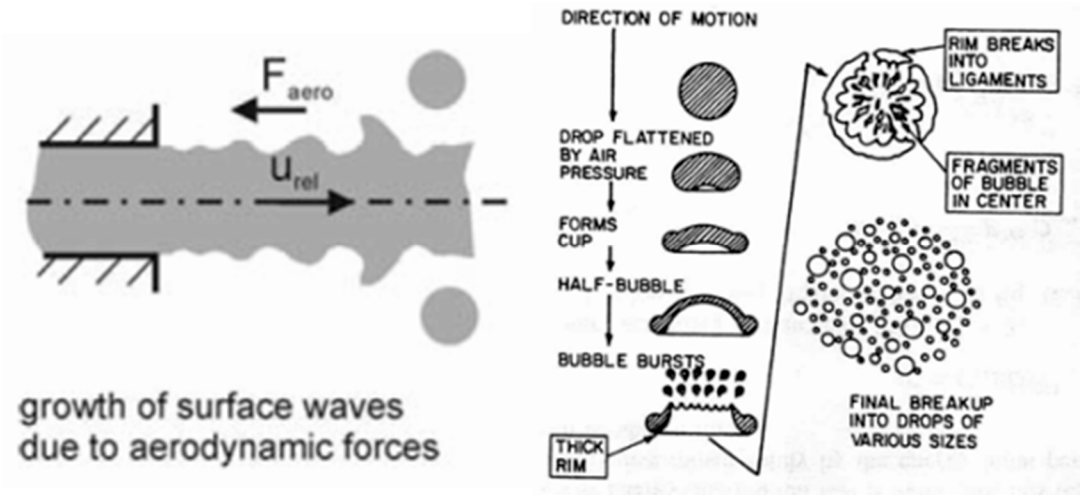


Figura 4: processo di atomizzazione delle gocce di combustibile iniettate

Al fine di valutare il processo di atomizzazione delle gocce di combustibile si introduce il numero di Weber, parametro utile che descrive le proprietà chimico-fisiche di una goccia.

Il numero di Weber viene definito attraverso la seguente espressione:

$$We_g = \frac{\rho_g v^2}{\sigma/D} = \frac{\rho_g v^2}{\sigma} D$$

dove:

- We_g indica il numero di Weber riferito a una determinata goccia;
- D è il diametro medio della goccia;
- ρ_g indica la densità della goccia liquida del getto;
- σ è la tensione superficiale del liquido;
- v è la velocità del getto.

Al fine di ridurre il più possibile il tempo richiesto dell'evaporazione, è opportuno aumentare il più possibile la superficie del getto, facendo sì che esso si polverizzi in goccioline di dimensioni il più possibile contenute.

Poiché il getto risulta costituito da gocce di dimensioni differenti tra loro sia nel tempo che nello spazio, può essere utile caratterizzarne il grado di polverizzazione tramite un diametro medio, quale ad esempio il diametro medio di Sauter (SMD) definito come diametro di una "goccia media" avente lo stesso rapporto superficie/volume del getto.

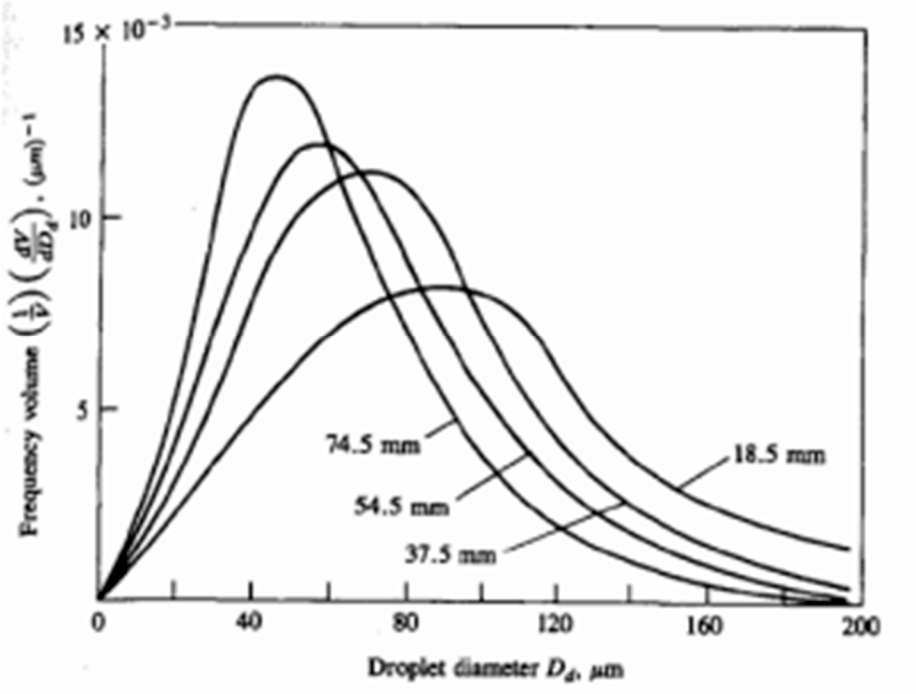


Figura 5: andamento del rapporto superficie/volume per differenti valori di diametro medio della gocciolina

$$SMD = \frac{\sum N_i d_i^3}{\sum N_i d_i^2}$$

Il valore di SMD quindi da un'indicazione importante su come si evolve il processo di atomizzazione del getto, in particolare al diminuire del suo valore il processo viene sempre più agevolato.

SMD diminuisce se:

- diminuisce il diametro del foro di efflusso (e di conseguenza il diametro iniziale del getto liquido);
- aumenta la pressione d'iniezione (e quindi la velocità del getto rispetto all'aria);
- diminuisce la viscosità del getto liquido;
- diminuisce la tensione superficiale del liquido;
- aumenta la densità dell'aria.

Questi aspetti che favoriscono l'atomizzazione delle gocce liquide di combustibile possono essere illustrati attraverso i seguenti diagrammi che riportano, al variare della pressione d'iniezione, i valori del diametro SMD per una determinata viscosità del getto liquido e per una determinata tensione superficiale del liquido:

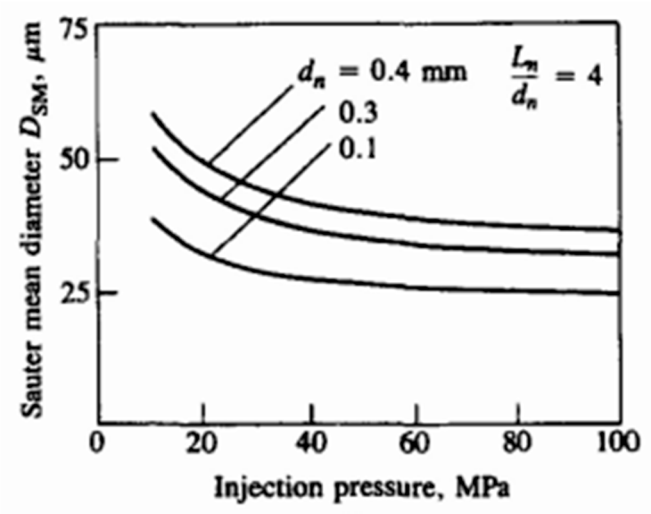


Figura 6: SMD al variare della pressione d'iniezione per determinate dimensioni del foro di efflusso

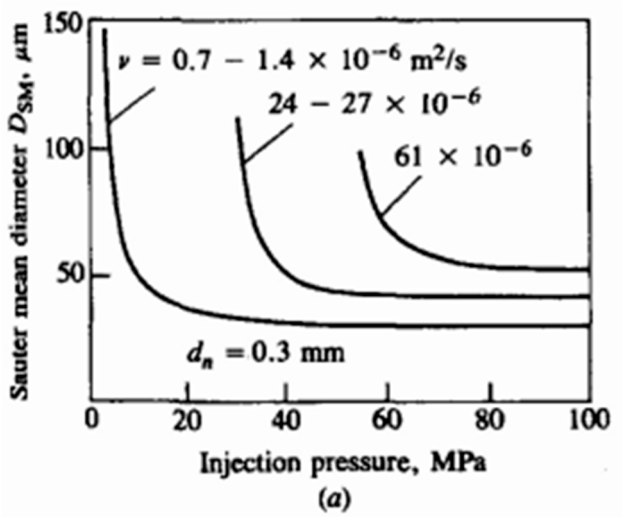


Figura 7: SMD al variare della pressione d'iniezione per determinate viscosità del liquido di combustibile

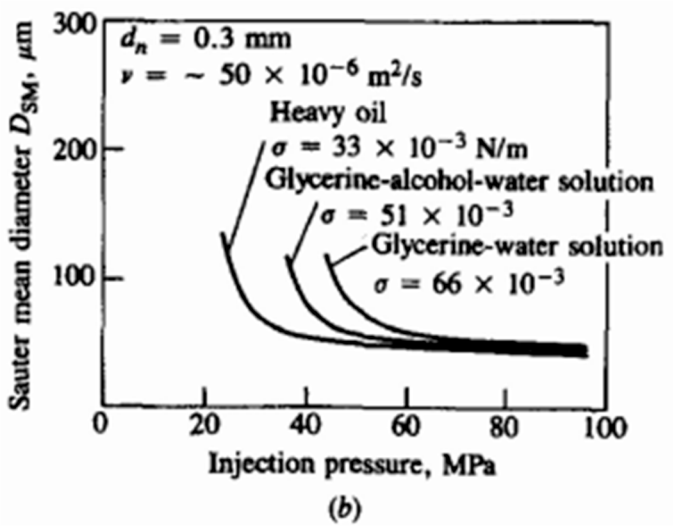


Figura 8: SMD al variare della pressione d'iniezione per determinate tensioni superficiali del liquido di combustibile

Le tre figure riportate evidenziano un andamento inversamente proporzionale del diametro di Sauter all'aumentare della pressione d'iniezione del getto di combustibile: considerando infatti la sua variazione per specifici valori di diametro del foro di efflusso, di viscosità e di tensioni superficiali delle goccioline si osserva come il diametro di Sauter decresce mammano che la pressione d'iniezione aumenta.
Di conseguenza, il processo di atomizzazione delle goccioline è agevolato esercitando pressioni d'iniezione crescenti, indipendentemente dalle caratteristiche chimico-fisiche delle goccioline di combustibile iniettate.

EVAPORAZIONE DEL GETTO E MISCELAZIONE

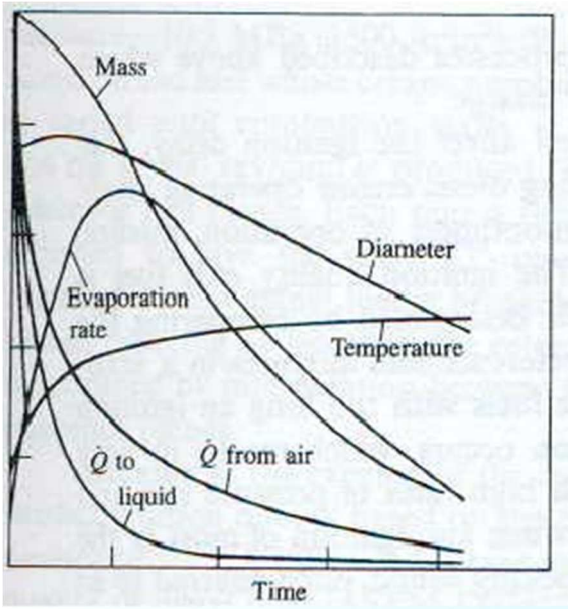


Figura 9: variazione temporale della massa liquida di combustibile, del diametro delle goccioline, del processo di evaporazione, della temperatura del combustibile e del calore scambiato con l'aria e con il liquido di combustibile

La temperatura del combustibile all'interno della goccia sale progressivamente a causa del calore ricevuto, provocando un contestuale incremento della rapidità del processo di vaporizzazione.

La conseguente riduzione delle dimensioni della goccia ed il suo rallentamento prodotto dalla resistenza aerodinamica provocano una diminuzione del flusso di calore dell'ambiente circostante ed un successivo rallentamento del processo di evaporazione.
Nelle condizioni usuali (SMD ≈ 25µm, T_a ≈ 1000° K) il processo richiede tempi dell'ordine di 1 ms.
Essendo inoltre lo spray piuttosto denso non sono trascurabili gli effetti di mutua interazione tra le gocce, in particolare si possono verificare sensibili riduzioni locali della temperatura del gas, nonché condizioni di saturazione dei vapori di combustibile.
La miscelazione dei vapori di combustibile con l'aria comburente è il processo che governa l'ultima porzione dell'ignition delay, nonché la successiva fase definita "mixed controlled".
Si considera che nelle condizioni di esercizio usuali, dopo circa 1 ms già il 90% del combustibile sia evaporato, ma solo il 20-30% circa si sia miscelato con rapporti aria-combustibile prossimi allo stechiometrico tali da consentire l'iniezione.
Maggiore è la velocità di rotazione del motore, minori sono i tempi a disposizione per il processo e maggiore dovrà pertanto essere la turbolenza all'interno della camera per accelerare il mixing.

CARATTERISTICHE CHIMICHE DEL COMBUSTIBILE

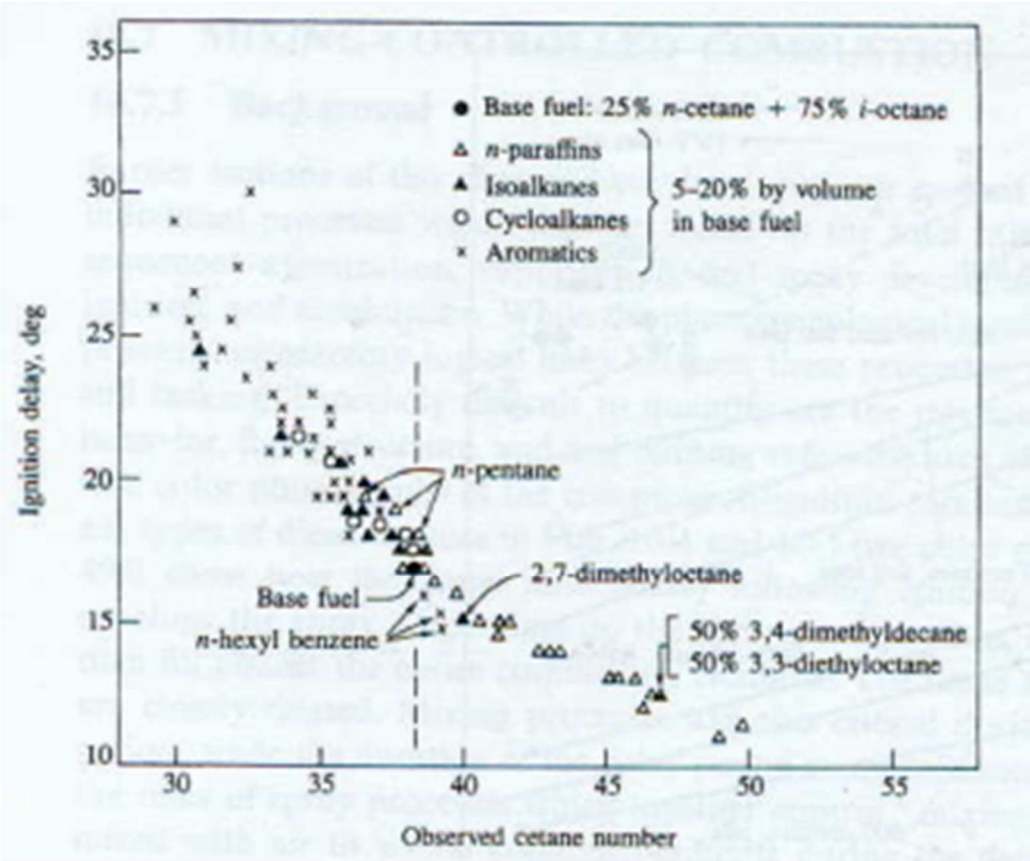


Figura 10: numero di cetano per differenti combustibili al variare del ritardo di accensione

La reattività del combustibile, ovvero la sua capacità di autoaccendersi con ritardi di iniezione contenuti, risulta elevata nel caso di molecole "flessibili" (per esempio gli alcani ad alto peso molecolare) che favoriscono le reazioni di formazione dei composti intermedi (perossidi, idroperossidi), modesta invece nel caso di molecole "rigide" (per esempio gli aromatici).

La misura della qualità del combustibile per quanto concerne le sue caratteristiche di accendibilità viene effettuata per confronto, in condizioni di prova standardizzate, con quella di miscele di combustibili di riferimento costituite da cetano ($C_{16}H_{34}$) e da α-metilnaftalene ($C_{11}H_{10}$).
In merito alla determinazione della reattività di un combustibile si considera, come parametro di confronto, il numero di cetano caratteristico di ogni carburante: tale parametro è definito come la % in volume di cetano in una miscela costituita da cetano e α-metilnaftalene avente le stesse caratteristiche del combustibile in esame in condizioni di prova standardizzate.

Indicazioni significative riguardo l'accendibilità possono essere ottenute anche in base al punto di anilina; nel caso di composti aromatici la temperatura minima di miscibilità con l'anilina risulta piuttosto bassa, mentre per le paraffine si hanno valori più alti.

EMISSIONI ACUSTICHE DEI MOTORI DIESEL

Il rumore emesso da un motore può essere suddiviso in diverse componenti:

- rumore meccanico dovuto agli urti che si verificano tra le diverse parti del motore durante il funzionamento (ad esempio scampanamento dello stantuffo al PMS, chiusura valvole, chiusura iniettori, etc.);
- rumore di combustione dovuto al rapido incremento di pressione in camera di combustione e alle conseguenti deformazioni elastiche indotte nella struttura del motore (testa, pareti del cilindro, etc.);
- rumore gasdinamico dovuto al moto non stazionario della corrente gassosa nei sistemi di aspirazione e scarico, irradiato all'esterno dalla bocchetta di aspirazione (rumore di aspirazione) e dal terminale di scarico (rumore di scarico).

La terza tipologia di rumore può essere controllata e gestita mediante l'utilizzo di silenziatori allo scarico (all'interno delle marmitte il fluido viene fatto espandere in modo da ridurre e smorzare le oscillazioni di portata e di pressione) e attraverso i componenti del filtro aria (questi convogliano l'aria nel collettore di aspirazione del motore).

RUMORE DI COMBUSTIONE

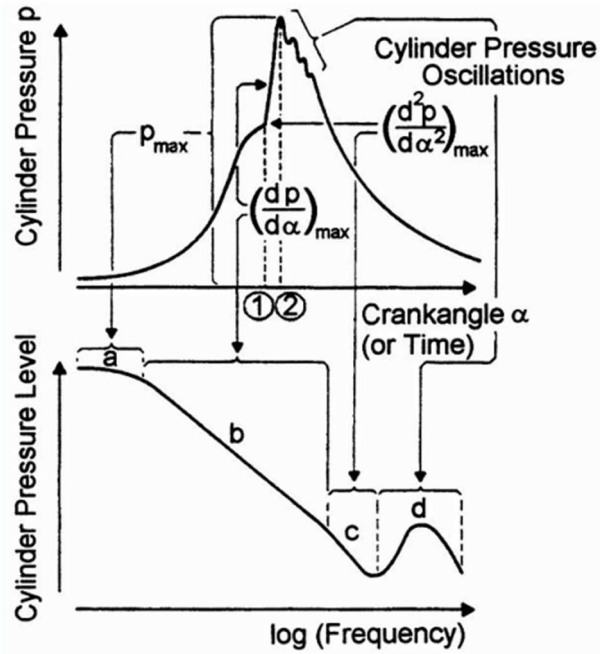


Figura 11: andamento del segnale di pressione in camera al variare dell'angolo di manovella

Il rumore di combustione viene usualmente determinato come segue; in base all'analisi del segnale di pressione in camera si può risalire allo spettro eccitante la struttura del motore.
Il contributo più importante è quello della derivata prima della pressione rispetto all'angolo di manovella: più il gradiente di pressione è elevato, maggiore è la crescita del segnale di pressione, di conseguenza la sua variazione assume un andamento sempre più a gradino.

Tutto questo può causare forti vibrazioni indotte lungo le pareti della camera di combustione e all'interno degli organi di manovellismo propagate poi verso l'ambiente esterno.

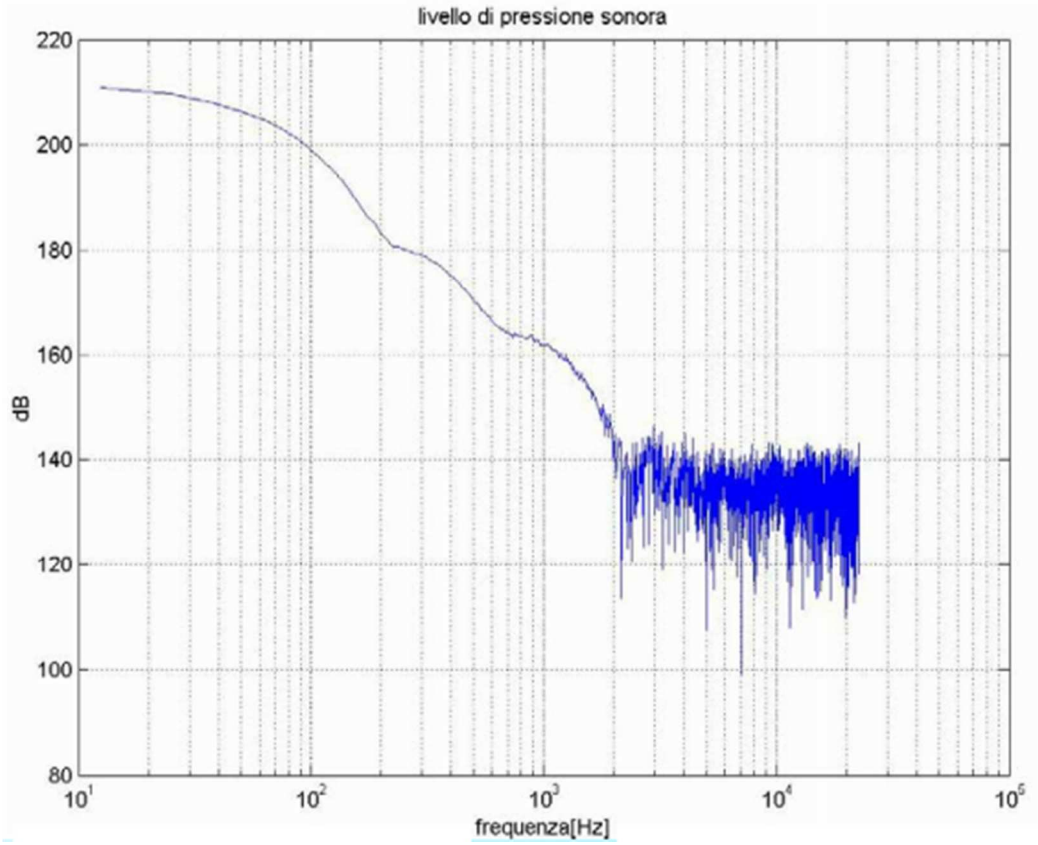


Figura 12: segnale del rumore di combustione al variare della frequenza

Come già accennato, in base al segnale di pressione riportato è possibile risalire allo spettro eccitante la struttura del motore; tale spettro può quindi essere filtrato tramite una funzione di trasferimento della struttura del motore (filtro CAV) e filtri ulteriori.

La figura seguente riporta il segnale in camera di combustione filtrato attraverso un filtro CAV, un filtro A che effettua la pesatura del segnale secondo l'audiogramma normale e un filtro LP utile per eliminare le frequenze corrispondenti alla risonanza della camera.

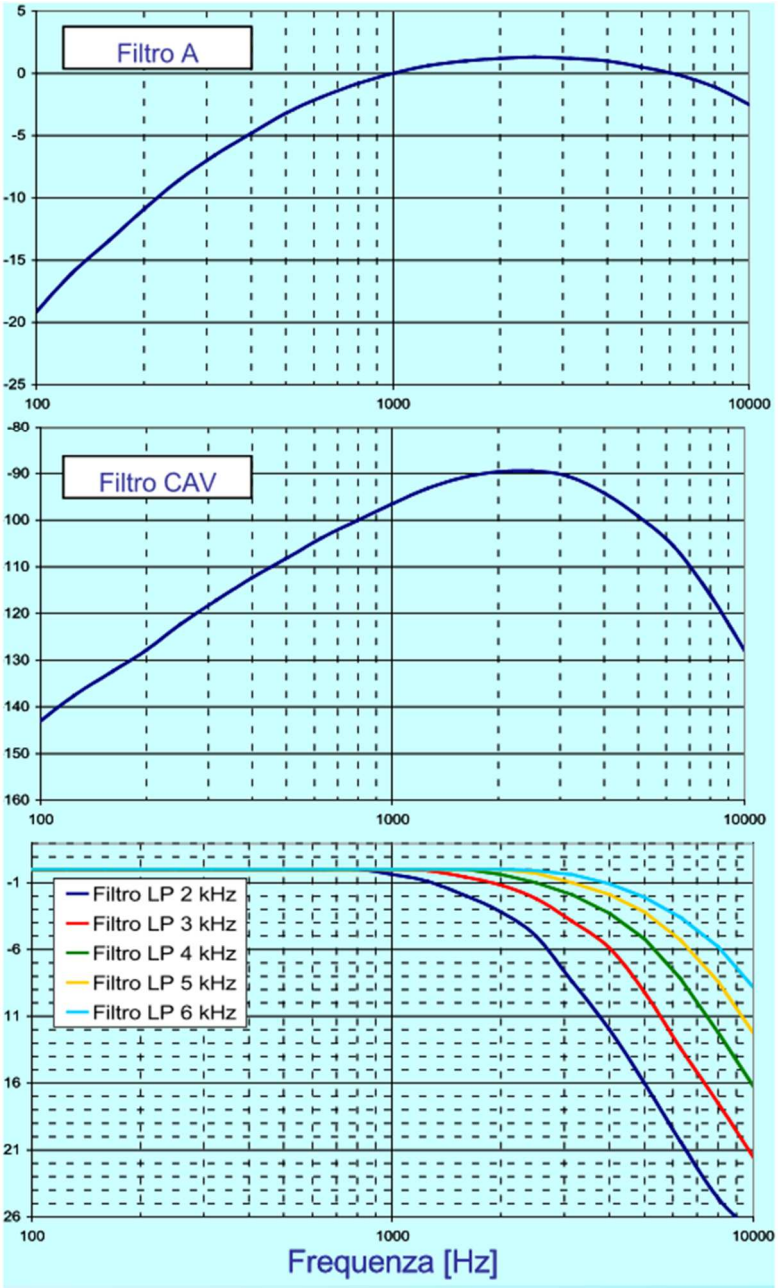


Figura 13: guadagni dei filtri A, CAV e LP al variare della frequenza

La lettura del segnale di pressione in camera e il suo successivo filtraggio possono essere spiegati e riassunti come segue.

Il segnale di pressione è periodico rispetto al tempo perciò, come per tutte le armoniche, lo si può scomporre in una serie di Fourier.

L'ampiezza di ciascuna armonica può essere diagrammata in funzione della rispettiva frequenza e, sommando infine tutti i contributi, si ottiene lo spettro in frequenza del segnale di pressione.

In corrispondenza di basse frequenze il segnale dello spettro corrisponde al valor medio, di conseguenza risulterà correlato o proporzionale al valore di pressione massimo in camera di combustione.

La parte centrale dello spettro viene determinata dalla derivata prima della pressione e supponendo che questa cresca rapidamente (si evolve a gradino) è necessario essere in possesso di tutti i contributi che descrivono lo spettro.

A frequenze elevate invece sono presenti i modi propri di vibrazione dei gas combusti all'interno della camera di combustione.

Per sapere come il sistema reagisce alla forzante che causa questo repentino aumento del segnale di pressione occorre filtrarla attraverso un filtro la cui funzione di trasferimento è quella caratteristica del motore.
In genere per tutti i motori a combustione interna la funzione di trasferimento standard stabilita è quella appartenente al filtro CAV.
Dopo la fase di filtraggio del segnale di pressione attraverso il filtro CAV viene effettuato un secondo filtraggio mediante un filtro A che riproduce la sensibilità dell'orecchio umano nell'udire il rumore di combustione.
Infine si esegue un terzo filtraggio del segnale attraverso un filtro passa-basso LP per eliminare i modi propri di vibrazione alle alte frequenze.
Una volta effettuati questi filtraggi il segnale viene integrato in bande di ottave da cui si ricava un valore in dB e proprio questo sarà l'indice del rumore di combustione del motore. In merito a questo aspetto occorre considerare che la misura ottenuta è di riferimento poiché la funzione di trasferimento introdotta non è quella propria del motore.
Il rumore di combustione quindi è rappresentato dalla derivata prima del segnale di pressione, in particolare da come questo segnale si evolve, di conseguenza la parte centrale dello spettro è quella più importante per determinare l'intensità del rumore di combustione.

I fattori che principalmente influiscono sull'intensità del rumore di combustione si possono ricondurre a:

- quantità di combustibile accumulato durante la fase di combustione premiscelata;
- ritardo di accensione;
- pressione d'iniezione.

Per ridurre il rumore quindi si possono adottare diverse strategie di iniezione e tra queste ve ne sono alcune che consentono di ridurre il ritardo di accensione della miscela, in modo da ridurre la quantità di combustibile che si accumula durante la combustione.
Grazie a questi accorgimenti il processo di combustione si evolve in maniera meno isocora, il rilascio del calore avviene più gradualmente e le pressioni indotte lungo le pareti e gli organi di manovellismo risultano inferiori.

STRATEGIA DI CONTROLLO DELLA QUANTITA' PILOTA

Tra i diversi accorgimenti adottati senza alcun dubbio la strategia di controllo della quantità pilota iniettata assume molta importanza.
Nel 1996 infatti è stato introdotto il Common Rail, grazie al quale l'evento di iniezione è stato suddiviso in più fasi in modo da evitare un eccessivo accumulo della quantità di combustibile in fase di combustione premiscelata e un conseguente brusco rilascio di calore.

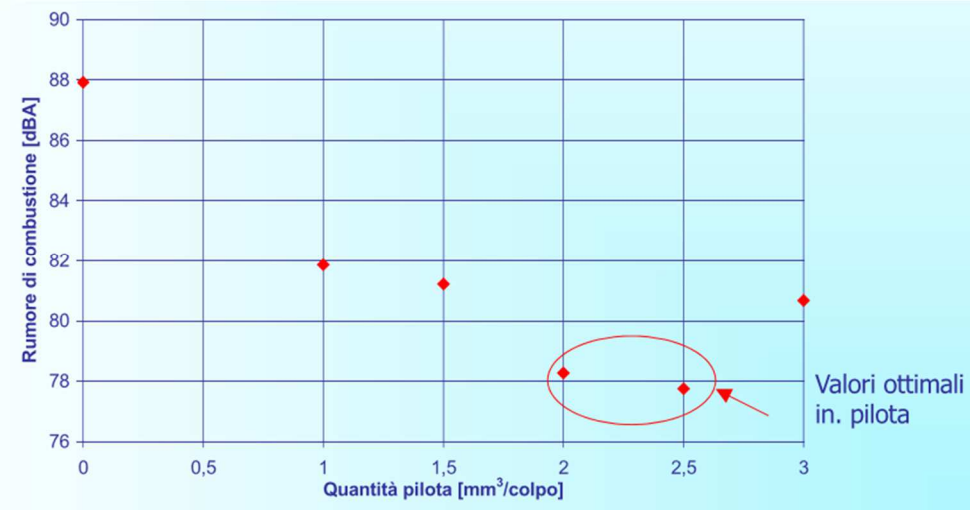


Figura 14: valori del rumore di combustione al variare della quantità pilota

La figura riportata mostra come il rumore di combustione si riduce sensibilmente in presenza di un'iniezione pilota effettuata a monte della main, in particolare il rumore diminuisce all'aumentare della quantità pilota introdotta in camera e raggiunge un minimo in corrispondenza di 2.5-3 mm^3/colpo.
Aumentando ulteriormente la quantità pilota il rumore cresce: questo è spiegato dal fatto che la quantità pilota contribuisce nello smorzamento del picco di calore rilasciato in fase di combustione premiscelata, ma in corrispondenza di alti carichi questa iniezione prevale su quella principale.
Durante il funzionamento a freddo e in corrispondenza di bassi carichi si hanno maggiori criticità per quanto concerne la rumorosità del processo di combustione e tutto questo è dovuto al fatto che il motore necessità di un ingente portata di combustibile per avviarsi, il che comporta una cospicua fase di accumulo.

SISTEMA EGR

Il sistema EGR consiste nel ricircolo di una parte dei gas di scarico emessi dal motore: questo processo è reso possibile attraverso un collegamento del collettore di scarico con il condotto di aspirazione.

Di seguito si riporta uno schema di un sistema EGR generico:

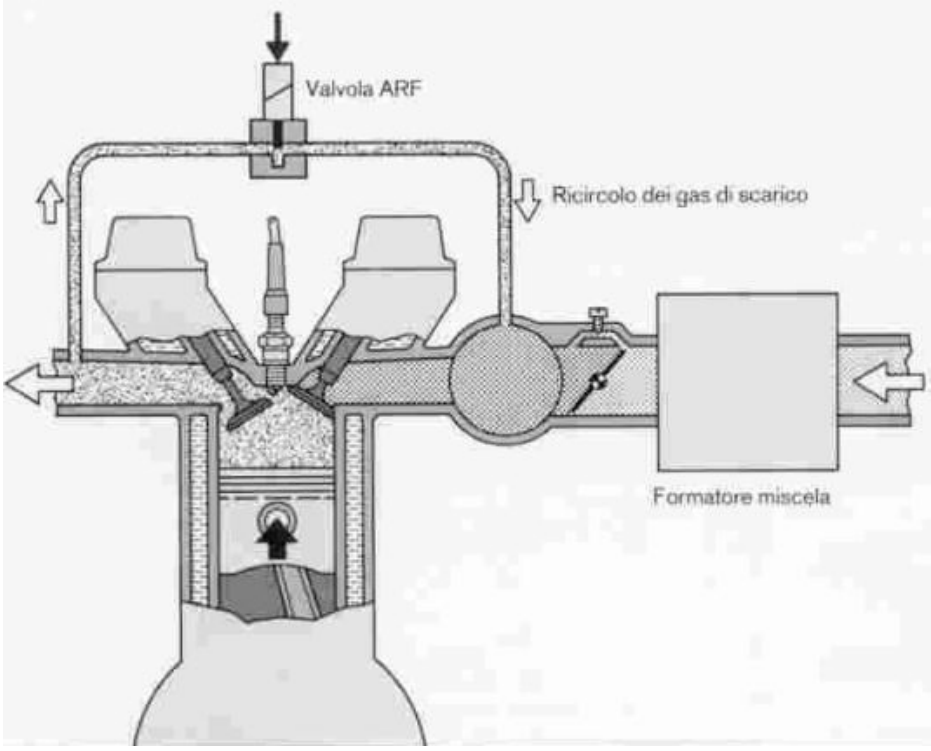


Figura 15: schema generico di un sistema EGR

Questi gas ricircolati si comportano come dei gas inerti che assorbono una parte di energia termica rilasciata durante il processo di combustione, comportando così una minor disponibilità di conversione in energia meccanica.

I gas combusti vengono fatti interagire con l'aria aspirata e una volta introdotti nel collettore di aspirazione si dirigono poi in camera; la loro presenza genera una diminuzione consistente dei picchi di temperatura e di rilascio termico raggiunti una volta avviato il processo di combustione, portando benefici per quanto concerne le emissioni di NO_X.

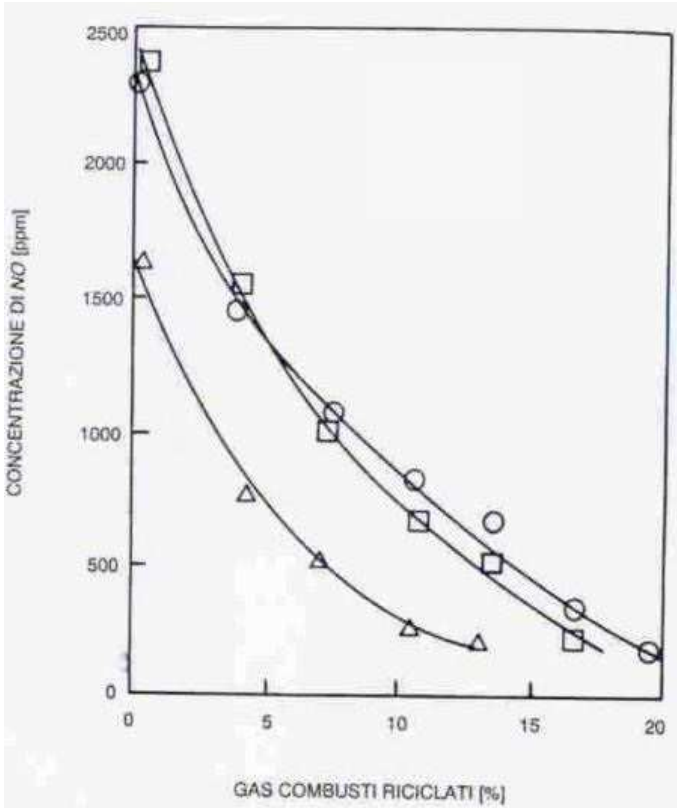


Figura 16: emissioni di NOx al variare della percentuale EGR

In corrispondenza di condizioni di funzionamento a carico parziale i gas combusti ricircolati danno migliori effetti, mentre in presenza di carichi elevati si dovrebbe accettare una riduzione delle prestazioni motore in quanto le portate di aria aspirata e di combustibile iniettato diminuiscono e il lavoro al ciclo risulta inferiore.

EGR SHORT ROUTE (O HIGH PRESSURE)

Il ricircolo dei gas combusti avviene in un percorso breve dove il collettore di scarico è collegato a quello di aspirazione. I gas vengono prelevati in un punto dello scarico dove le pressioni e le temperature sono piuttosto elevate.
La centralina, attraverso l'azionamento di una valvola, regola la sezione di passaggio dallo scarico all'aspirazione.
Per aumentare la portata ricircolata è possibile laminare all'aspirazione su una valvola a farfalla.

Se si usa anidride carbonica come tracciante dei gas combusti ricircolati, la percentuale di EGR in volume può essere stabilita attraverso la seguente formula:

$$\%EGR_{VOL} = \frac{[CO_{2VOL}]_{INT\ MAIN}}{[CO_{2VOL}]_{EXH\ MAIN}}$$

dove:

- $[CO_{2VOL}]_{int\ MAIN}$ indica la concentrazione in volume di CO_2 presente nel collettore di aspirazione;
- $[CO_{2VOL}]_{exh\ MAIN}$ indica la concentrazione in volume di CO_2 presente nel collettore di scarico.

Nell'aria comburente la concentrazione di CO_2 è relativamente bassa, mentre nei prodotti di combustione la sua concentrazione è decisamente più alta.
L'anidride carbonica viene miscelata con aria comburente in concentrazione trascurabile rispetto a quella presente nel collettore di scarico.

Un approccio indiretto ci consente di stabilire la portata ricircolata mediante differenza tra portata aspirata totale (stimata da centralina) e portata di aria effettivamente aspirata (si misura direttamente):

$$\lambda_V = \frac{m_{MIX}}{\rho_{MIX\ int\ MAIN} \cdot V}$$

dove:

- m_{MIX} indica la massa di aria miscelata con i gas combusti ricircolati;
- $\rho_{MIX\ int\ MAIN}$ è la densità della massa di aria miscelata con i gas combusti ricircolati.

Questa relazione che esprime la quantità di EGR ricircolata è adatta per test eseguiti in laboratorio, ma non risulta attendibile per i sensori che misurano la concentrazione di CO_2 all'aspirazione e allo scarico: in questi casi si ricorre a una stima della portata ricircolata.

La centralina è in grado di controllare la quantità stimata attraverso un sistema di controllo ad anello chiuso: si individua la percentuale di EGR ottimale a cui corrisponde una certa portata di aria da aspirare.
Per eseguire questo controllo la centralina interviene sulla portata di aria in modo da raggiungere l'obiettivo di EGR prestabilito.

Per motori ad accensione per compressione i gas combusti ricircolati sono prevalentemente costituiti da aria poiché questa tipologia di motori lavora con miscele povere, mentre i motori ad accensione comandata prevedono un ricircolo i cui gas sono sostanzialmente costituiti dagli agenti emessi dal motore.
La quantità di ossigeno presente nell'EGR dipende dalla quantità in eccesso di aria rispetto al combustibile: per miscele stechiometriche i gas combusti ricircolati sono per lo più costituiti da gas combusti veri e propri, quindi da una quantità inferiore di ossigeno, mentre nel caso di miscele povere si ha una consistente quantità di ossigeno.
Ne consegue che nel secondo caso si avrà maggior difficoltà nel ridurre gli NO_X, ma il soot avrà una buona disponibilità di ossigeno per potersi ossidare, di conseguenza le sue emissioni risulteranno contenute.
Al contrario, per sistemi EGR costituiti prevalentemente da gas bruciati si avranno benefici sulle emissioni di NO_X e penalizzazioni in termini di soot.
Considerando questi aspetti risulta necessario determinare una condizione di trade-off in modo da garantire emissioni di NO_X e di soot controllate.

EGR PER MOTORI AD ACCENSIONE PER COMPRESSIONE

A bassi carichi i gas combusti sono costituiti prevalentemente da aria e possiedono perciò tanto ossigeno, mentre per carichi medio-alti la disponibilità di ossigeno è minore e maggiori sono le emissioni di soot a parità di riduzione degli NO_X.
Per questo motivo in condizioni di funzionamento con carichi più alti non si riesce ad esercitare un tenore di EGR maggiore del 20%, tenore legato principalmente dalle emissioni di PM e non dall'instabilità del processo di combustione come avviene nei motori ad accensione comandata.

L'effetto del sistema EGR è dovuto sostanzialmente ad una riduzione delle temperature raggiunte durante il processo di combustione, riduzione che si esplica per gli effetti combinati di:

- riduzione delle temperature per effetto della diluizione della carica di aria fresca con gas combusti e conseguente necessità di allargare la quantità di carica coinvolta localmente dalla combustione a causa della riduzione della concentrazione di ossigeno durante il processo di combustione (effetto di diluizione);
- riduzione delle temperature massime raggiunte grazie alla maggiore capacità termica massica dei gas combusti (in particolare CO2 ed H2O);
- riduzione delle temperature per effetti chimici (ad es. dissociazione CO2).

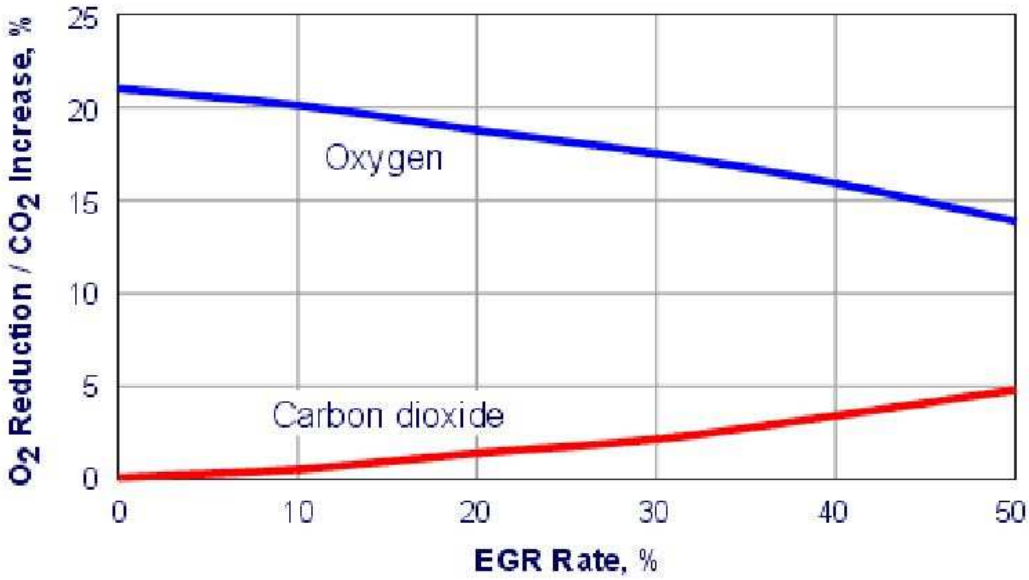


Figura 17: concentrazioni di ossigeno e di anidride carbonica all'interno dei gas combusti ricircolati

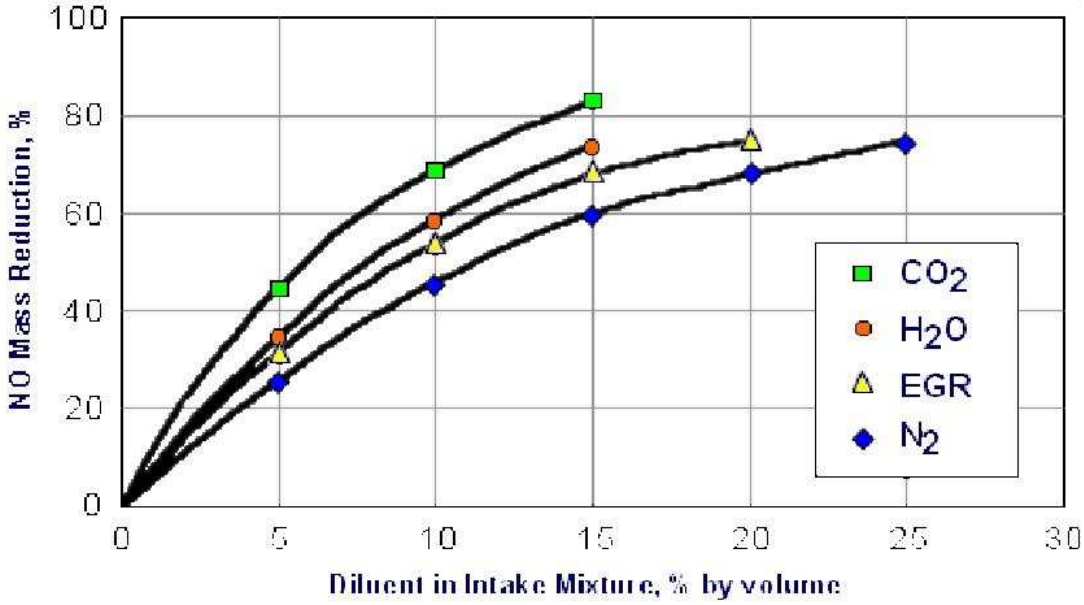


Figura 18: riduzione della massa di NOx per differenti composti gassosi presenti nella miscela

Tra gli effetti suddetti quello prevalente è il primo, ovvero la riduzione delle temperature per effetto della diluizione della carica di aria fresca con gas combusti e conseguente necessità di allargare la quantità di carica coinvolta localmente dalla combustione a causa della riduzione della concentrazione di ossigeno durante il processo di combustione (effetto di diluizione).

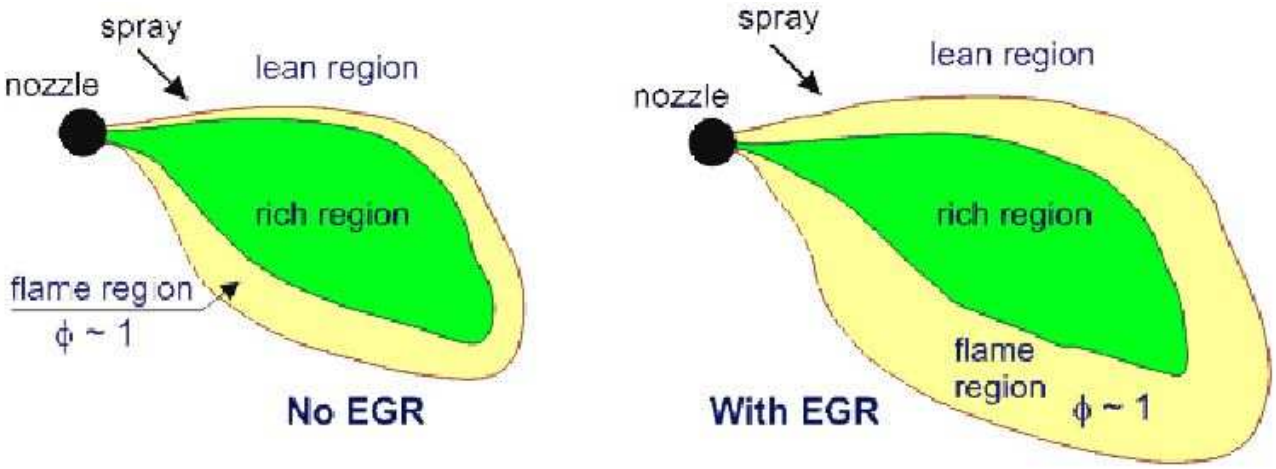


Figura 19: confronto tra getto privo di EGR e getto con EGR

Soffermandoci ancora sull'effetto di diluizione della carica fresca con gas combusti:

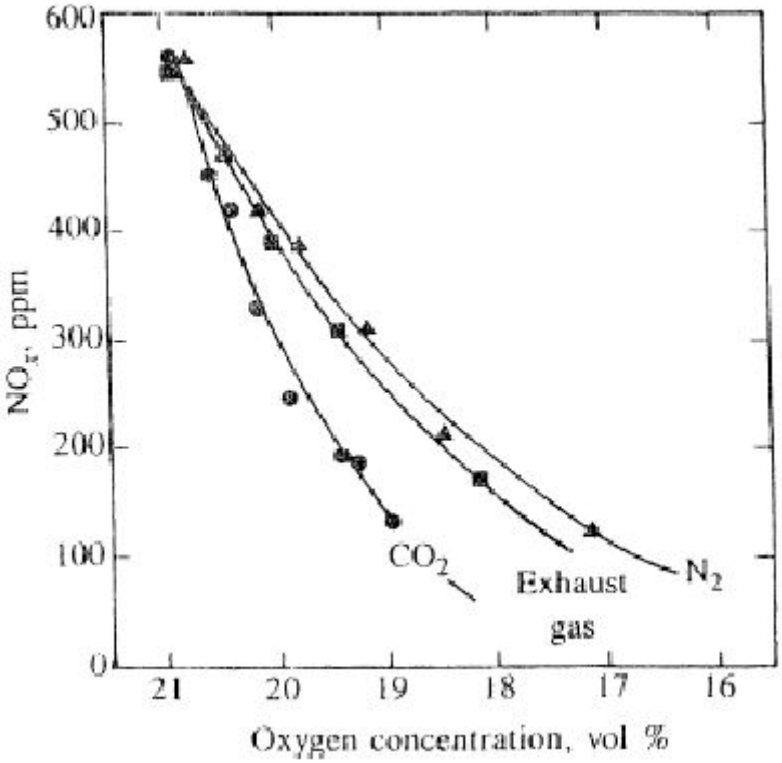


Figura 20: emissioni di NOx al variare della concentrazione in volume di ossigeno per determinati composti chimici presenti nella miscela

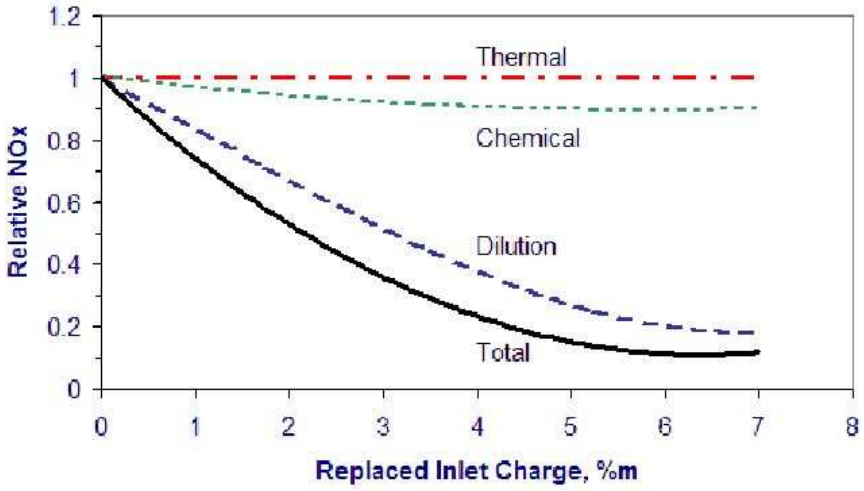


Figura 21: riduzioni relative delle emissioni di NOx in base a effetto termico, chimico e di diluizione

Le figure mostrano le riduzioni relative degli NOx in base all'effetto termico, chimico e di diluizione e la riduzione risultante dovuta alla presenza dei 3 effetti quando la diluizione della carica è pura CO_2. È evidente che la riduzione degli ossidi di azoto è prevalentemente dovuta all'effetto di diluizione con un piccolo contributo dovuto all'effetto chimico.
Si è scoperto che l'effetto termico era insignificante a livelli di diluizione fino al 7% anche se la CO_2 ha una maggiore capacità termica specifica rispetto all'aria (1,24 kJ/kg e 1,16 kJ/kg a 1000° K, rispettivamente).

Focalizzando l'attenzione sulla differente composizione dei gas ricircolati in base a differenti condizioni di funzionamento motore:

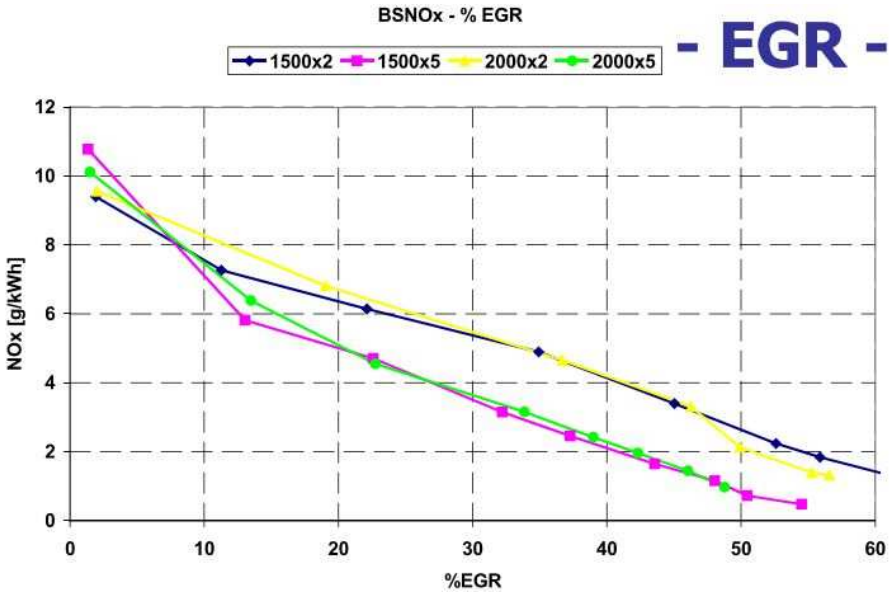


Figura 22: emissioni di NOx al variare della percentuale di EGR per differenti punti di funzionamento motore

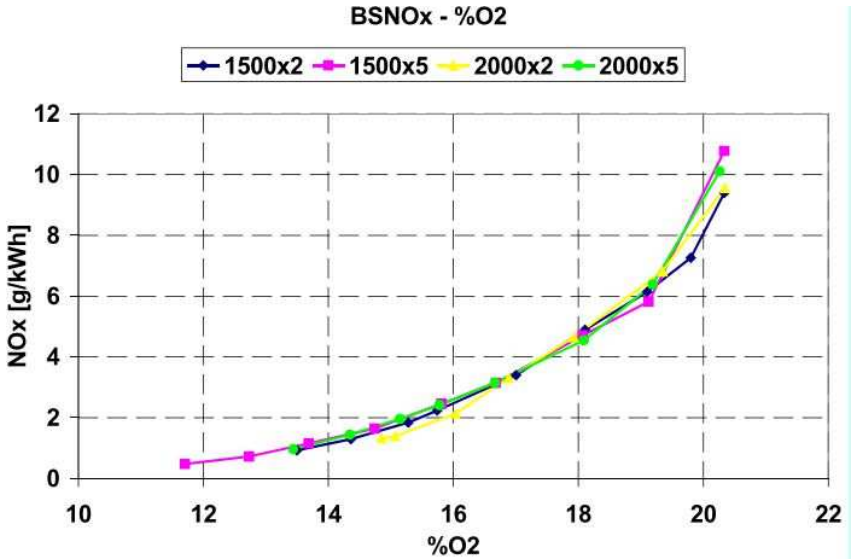


Figura 23: emissioni di NOx al variare del tenore di ossigeno per differenti punti di funzionamento motore

Poiché la combustione diesel avviene nel povero, i gas di scarico contengono significative quantità di ossigeno, il cui contenuto diminuisce al crescere del carico.

A parità di grado EGR i gas ricircolati possono produrre diversi effetti sulle emissioni di NO_X in base alla composizione di tali gas. Pertanto la percentuale di EGR, nonostante sia un parametro comunemente analizzato, non è del tutto significativo e in particolari condizioni di funzionamento motore sarebbe più opportuno considerare la quantità di ossigeno ricircolata.

Al diminuire del carico l'efficacia dell'EGR si riduce in quanto contiene una quantità di ossigeno decisamente superiore rispetto al tenore di gas combusti presenti.

FORMAZIONE DELLE EMISSIONI INQUINANTI PRIMARIE

NO_x

In base al n° di ossidazione dell'azoto può verificarsi la formazione dei seguenti composti:

- NO;
- NO_2;
- N_2O;
- N_2O_3;
- N_2O_5.

Nei motori ad accensione per compressione avviene la seguente reazione:

$$NO + HO_2 \leftrightarrow NO_2 + OH$$

Dai prodotti della reazione si ottiene NO2 che successivamente dovrebbe riconvertirsi in NO:

$$NO_2 + O \leftrightarrow NO + O_2$$

Tuttavia questa reazione non avviene: nei motori ad accensione per compressione, durante il processo di combustione si raggiungono temperature minori rispetto ai motori ad accensione comandata poiché tale processo è caratterizzato dalla presenza di una quantità di aria in eccesso e da gas combusti che possiedono temperature inferiori.
Di conseguenza l'NO_2 ottenuto dalla precedente reazione non possiede sufficiente tempo per riconvertirsi in NO e gran parte di esso lo si ritrova nei condotti di scarico.

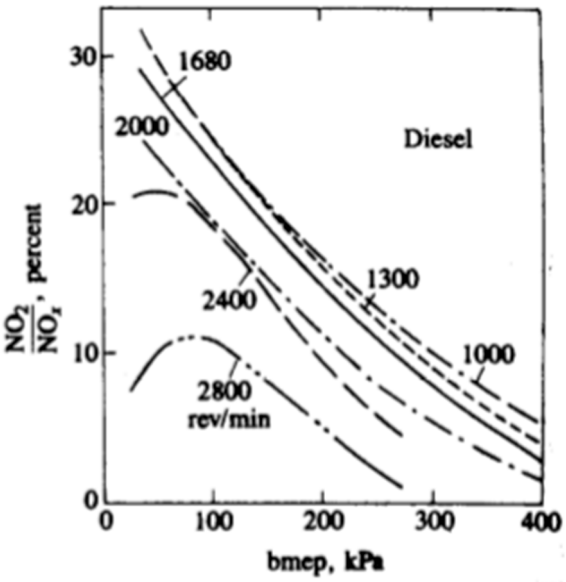


Figura 24: quantità di biossido di azoto presente negli NOx al variare del carico e del numero di giri

Il grafico riportato illustra che nei motori ad accensione per compressione, al variare del carico e per differenti velocità di rotazione del motore, si ha la presenza di un tenore di NO_2 che varia tra il 10% e il 30%, quantità di certo non trascurabile che risulta spesso utile per la realizzazione di alcuni sistemi di after treatment.

La formazione di NO_x, come per i motori ad accensione comandata, può essere illustrata attraverso 2 meccanismi: meccanismo termico e meccanismo prompt.

Per effetto delle temperature elevate raggiunte durante il processo di combustione le molecole di N_2 e O_2, presenti nella carica e provenienti dall'aria aspirata dal motore, vengono decomposte in N e O che successivamente si combinano tra loro dando origine a NO e NO_2.
Inoltre una parte degli NO_x deriva dal cosiddetto meccanismo prompt, un meccanismo di reazione a catena promosso dagli ossidi di azoto che reagiscono con i radicali CH presenti nella zona del fronte di fiamma.
Infine parte degli NO_x possono derivare dal processo di combustione: prima che il combustibile entri nella zona del fronte di fiamma, l'azoto chimicamente legato ad esso si trasforma in radicali o composti contenenti il gruppo CN che, a sua volta, viene ulteriormente ossidato per formare NO.

MECCANISMO TERMICO

La presenza di temperature elevate e di radicali OH è responsabile della formazione degli ossidi di azoto.
Tale meccanismo si sofferma su tutto ciò che deriva dal processo di combustione in quanto la formazione di NO_x si verifica all'interno dei prodotti di combustione in una zona prossima al fronte di fiamma.

Newhall e Starkmann proposero un primo modello cinetico basato sul meccanismo di Zeldovich:

$$(1) \qquad NO + N \leftrightarrow N_2 + O$$

$$(2) \qquad N + O_2 \leftrightarrow NO + O$$

Successivamente Lavoie introdusse un modello basato su 6 reazioni termiche:

$$(1) \qquad NO + N \leftrightarrow N_2 + O \qquad + 361\ kJ$$

$$(2) \qquad N + O_2 \leftrightarrow NO + O \qquad + 133\ kJ$$

$$(3) \qquad N + OH \leftrightarrow NO + H \qquad + 165\ kJ$$

$$(4) \qquad H + N_2O \leftrightarrow N_2 + OH \qquad + 261\ kJ$$

$$(5) \qquad O + N_2O \leftrightarrow N_2 + O_2 \qquad + 332\ kJ$$

$$(6) \qquad O + N_2O \leftrightarrow NO + NO \qquad + 152\ kJ$$

La prima reazione presenta un'energia di attivazione maggiore e costituisce una sorta di barriera: se questa non avviene di conseguenza non avvengono le altre.
Per innescarla è sufficiente la presenza di un solo atomo di ossigeno ottenuto dal processo di combustione e dalla presenza di elevate temperature all'interno della camera di combustione.

Le reazioni presentate avvengono solo da sinistra verso destra in quanto le temperature del motore sono piuttosto elevate.

Per quanto concerne le reazioni (4) (5) e (6) si può notare come la formazione del monossido di azoto richiede la presenza di N_2O: l'azoto presente nell'aria reagisce con un radicale OH ottenuto dalla combustione o, in alternativa, con O_2.
Le alte temperature del motore fanno sì che le reazioni portano alla formazione di N_2O e di radicali idrogeno, oppure di ossigeno ottenuto in tale reazione o durante la combustione: proprio l'interazione con questo porta alla formazione di NO.

L'equilibrio delle reazioni dipende esponenzialmente dalla T come spiegato dalla legge di Ahrrenius:

$$k = aT^b e^{-\frac{A}{RT}}$$

dove:

- k: costante di velocità di reazione;
- a, b, A: costanti caratteristiche della reazione in esame e indipendenti da ogni altro fattore;
- e: base dei logaritmi naturali;
- R: costante universale dei gas perfetti;
- T: temperatura assoluta di riferimento.

Al diminuire di T l'equilibrio non riesce a spostarsi completamente da sinistra verso destra poiché la velocità di reazione scende e di conseguenza non vi è tempo sufficiente per portare a termine il processo inverso: si ha una sorta di "congelamento" delle reazioni con una permanenza dei prodotti di reazione.

MODELLO DELLA CINETICA CHIMICA

Considerando la velocità di formazione di NO:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1^+[N_2]_e[O]_e - k_1^-[NO][N]_e + k_2^+[N]_e[O_2]_e - k_2^-[NO][O]_e + k_3^+[N][OH]_e - k_3^-[NO][H + k_6^+[N_2O][O]_e - k_6^-[NO][O]$$

Il processo di combustione è talmente rapido che, rispetto ad altri, raggiunge più facilmente l'equilibrio chimico; le specie chimiche coinvolte nel processo di combustione tranne N, NO e N_2O raggiungono l'equilibrio chimico, di conseguenza è importante analizzare la loro variazione di concentrazione rispetto al tempo.
Di conseguenza si pongono nulle le derivate rispetto al tempo delle concentrazioni che non raggiungono l'equilibrio chimico, ovvero:

$$\frac{d[N]}{dt} = 0; \frac{d[NO]}{dt} = 0; \frac{d[N_2O]}{dt} = 0$$

L'equilibrio chimico dipende dalla temperatura e dal termine R_i che indica la velocità di equilibrio chimico della reazione diretta i, perciò:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2\left\{1-\left(\frac{[NO]}{[NO]_e}\right)^2\right\}\left(\frac{R_1}{1+\frac{[NO]}{[NO]_e}\frac{R_1}{R_2+R_3}}+\frac{R_6}{1+\frac{R_6}{R_4+R_5}}\right)$$

ZEM

N_2O

Nell' equazione riportata è possibile notare la presenza del meccanismo di Zeldovich e di N_2O intermediario. k ed NO dipendono dalla pressione e dalla temperatura in camera di combustione: quest'ultima varia nel tempo, quindi si ha la necessità di abbinare al modello chimico un modello termodinamico in grado di riprodurre gli andamenti della temperatura e della pressione in camera rispetto al tempo, andamenti che possono essere direttamente rilevati o riportati attraverso delle simulazioni sperimentali.

La pressione in camera può essere misurata con un trasduttore di pressione, mentre la temperatura risulta molto difficile da misurare con una termocoppia poiché questa varia molto rapidamente nel tempo; in alternativa la si rileva o tramite il fenomeno del rilascio termico o attraverso tecniche ad accesso ottico.

Il meccanismo termico individua la formazione degli NOx all'interno dei prodotti di combustione (burned gas) che, rispetto al processo di combustione, prende origine più lentamente e richiede un certo intervallo di tempo.
I burned gas possiedono temperature elevate e le mantengono per tutto il processo di combustione, permettendo così agli ossidi di azoto di prendere vita proprio tra le specie chimiche ottenute dal processo di combustione.
Se la temperatura tende a diminuire le reazioni avvengono in verso opposto (da destra verso sinistra): la velocità di reazione inversa dipende anche lei dalla temperatura, perciò se le temperature all'interno del motore scendono le reazioni inverse avvengono più lentamente e gli NOx tendono mammano a decomporsi. Effettuando un bilanciamento tra la quantità formata e decomposta, allo scarico si avrà una sorta di congelamento delle reazioni che porterà alla presenza di una certa quantità di NO_x, presenza dovuta al fatto che questi dovrebbero decomporsi ma non hanno tempo sufficiente per farlo.
Ecco la necessità di implementare al meccanismo termico un modello che riporti le equazioni della cinetica chimica.

MECCANISMO N_2O INTERMEDIARIO

Questo meccanismo fu studiato in modo esaustivo da Drake e Blindt che introdussero la seguente reazione:

$$N_2 + O + M \leftrightarrow N_2O + M$$

Dove M indica una qualunque molecola che viene coinvolta negli urti molecolari e nelle interazioni energetiche.
In condizioni di funzionamento con miscele povere e alte pressioni in camera di combustione, l'azoto molecolare N_2 può ricombinarsi con l'ossigeno atomico O in presenza di altri composti gassosi M (per lo più lo stesso N_2), dando luogo a N_2O che a sua volta, reagendo con l'ossigeno atomico, può dare luogo alla formazione di NO oppure di N_2.

MECCANISMO PROMPT

Lavoie e Blumberg osservarono che laddove i livelli prodotti di NO sono bassi il solo meccanismo termico non è in grado di prevedere correttamente i livelli di NO misurati all'interno del motore. Occorreva quindi considerare anche il meccanismo prompt che contribuisce, anche se in misura minore, alla formazione degli NO.
Tale meccanismo assume meno importanza in quanto avviene in particolari condizioni di funzionamento del motore e, rispetto al meccanismo descritto in precedenza, prende luogo istantaneamente e non richiede tempo.
La formazione degli NO_x avviene in corrispondenza del fronte di fiamma e si realizza solo in quelle zone in cui la combustione è incompleta.

Di seguito vengono riportate le reazioni chimiche che descrivono tale meccanismo:

$$(1) \qquad CH + N_2 \leftrightarrow HCN + N$$

$$(2) \qquad HCN \rightarrow NCO \rightarrow NH \rightarrow N \rightarrow NO$$

La prima reazione illustra come l'azoto presente interagisce con CH per dare vita a idrocianati (HCN); questo successivamente da origine ad una reazione a catena promossa dagli atomi di azoto anziché dall'ossigeno.
I radicali CH, che possono essere presenti nel fronte di fiamma in concentrazioni i cui picchi possono raggiungere alcune parti per milione, reagiscono appena formati con l'azoto molecolare promuovendo sia la decomposizione dell'N_2 in N sia la formazione di acido cianidrico HCN.
N e HCN, in presenza di componenti contenenti ossigeno, reagiscono a loro volta per dare NO, attraverso una complessa serie di reazioni.

Come già accennato il meccanismo prompt è molto presente all'interno del fronte di fiamma e risulta importante in particolari condizioni di funzionamento del motore in cui la produzione termica è ridotta per effetto delle basse temperature in camera di combustione; sono tali, per esempio, le condizioni di funzionamento con elevata diluizione della carica (EGR), con anticipo di accensione molto minore di quello di massima coppia o con dosature molto ricche.

Gli studi di Lavoie e Blumberg introducono un calcolo semplificato deli NO prodotti dal meccanismo prompt nei motori. I dati sperimentali ottenuti da Fenimore sono stati utilizzati per ottenere, in funzione della dosatura, il rapporto tra la concentrazione di NO prodotta in corrispondenza del fronte di fiamma e la concentrazione calcolata all'equilibrio in corrispondenza della temperatura di fiamma.
In particolare, i risultati dei calcoli di Lavoie e Blumberg, supportati dai risultati delle loro indagini sperimentali, indicano che il meccanismo prompt non può neanche essere trascurato tutte le volte in cui i livelli di NO misurati allo scarico sono dell'ordine dei 100 ppm o inferiori.

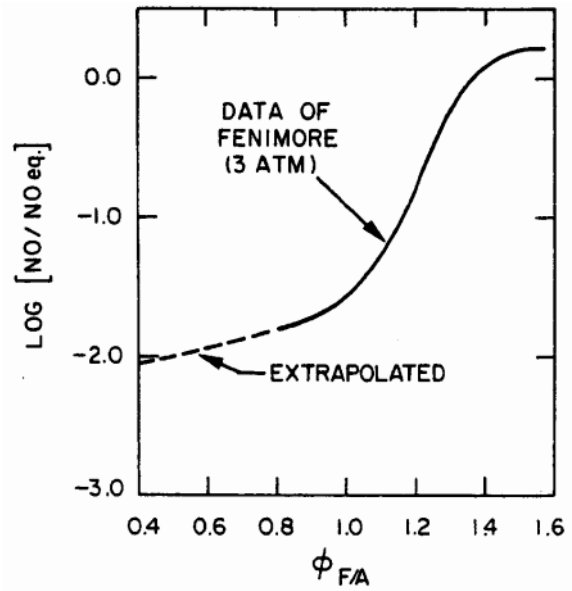


Figura 25: diagramma di Fenimore

La formazione degli NO_x quindi risulta estremamente rapida ed è scarsamente influenzata dalla temperatura raggiunta durante il processo di combustione.

ALTRI MECCANISMI

Più recentemente, Bozzelli e Dean hanno proposto un ulteriore meccanismo di formazione dell'NO attraverso la ricombinazione di N_2 ed H:

$$(1) \qquad NNH + O \leftrightarrow NO + NH$$

$$(2) \qquad N_2 + H + M \longleftrightarrow NH \rightarrow NNH \rightarrow M$$

Nonostante non sia ancora disponibile una stima quantitativa dell'importanza di quest'ultimo meccanismo nel processo di formazione degli NO, si può ipotizzare che tale meccanismo assume rilievo solo in condizioni di funzionamento con miscele estremamente diluite, laddove gli NO prodotti con il meccanismo termico risultano estremamente ridotti.

ANALISI SPERIMENTALE DELLA FORMAZIONE DEGLI NO_x MEDIANTE DIAGNOSTICA OTTICA E ANALISI DI RILASCIO TERMICO

Per motori ad accensione per compressione inizialmente si pensava che il processo di combustione premiscelata avvenisse in condizioni di miscela stechiometrica con conseguente formazione di NO_x.
Successive analisi hanno invece riscontrato una sufficiente presenza di ossigeno non in corrispondenza ella combustione premiscelata, ma nei pressi della fiamma diffusiva: di conseguenza è proprio in questa zona che avviene la formazione di NO.
I paragrafi successivi illustrano due metodologie sperimentali attraverso le quali si individuano le zone con maggiori concentrazioni di NO.

DIAGNOSTICA OTTICA

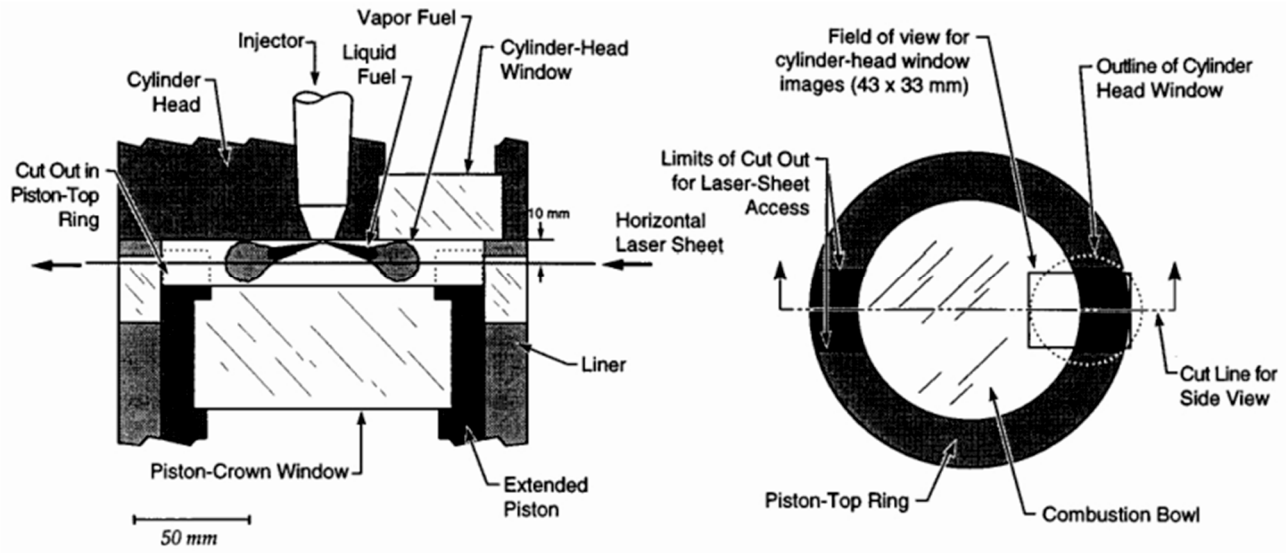


Figura 26: diagnostica ottica della camera di combustione di un motore diesel

Dalle figure riportate si nota che sulla testa e lungo le pareti laterali della camera di combustione sono presenti delle finestre in quarzo che raccolgono la luce laser emessa dalla finestra in quarzo posizionata sul pistone; la luce interagisce con il getto di combustibile e le finestre lungo le pareti trasmettono le informazioni della luce a una fotocamera.
Il raggio laser viene introdotto in camera di combustione in corrispondenza di una lunghezza d'onda specifica che provoca l'eccitazione degli NO e, quando il raggio non viene più emesso, gli NO eccitati ritornano verso l'orbita di provenienza emettendo dei fotoni.
Questi sono in grado di localizzare le zone in cui hanno origine gli NO e danno anche un'indicazione della quantità di formazione all'interno della camera di combustione.
La fluorescenza del raggio laser dipende da molteplici fattori; diminuendo la pressione e la temperatura si ha un incremento di emissione dei fotoni da parte degli NO_x che porta a un aumento di intensità di luce.

TECNICA PLIF ED ELASTIC SCATTER

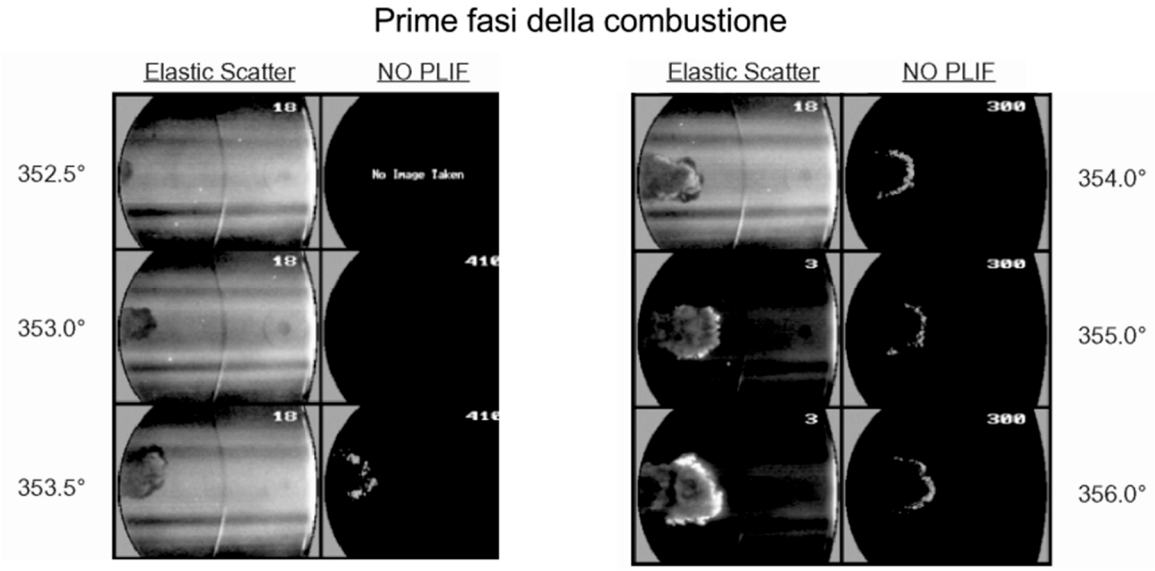


Figura 27: tecnica Plif vs Elastic Scatter sulle prime fasi della combustione

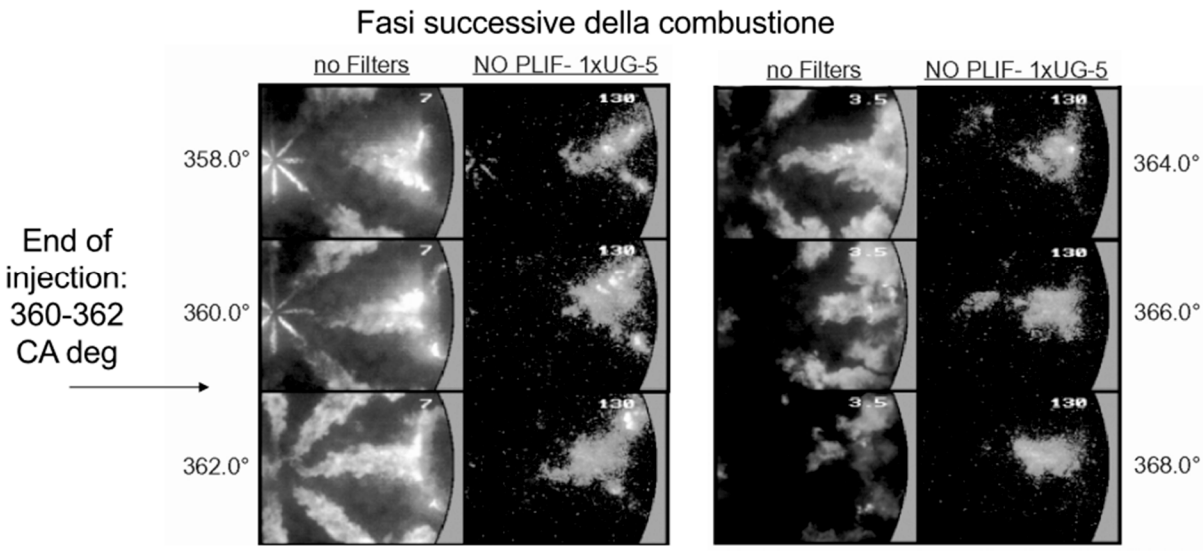


Figura 28: tecnica Plif vs Elastic Scatter sulle fasi successive della combustione

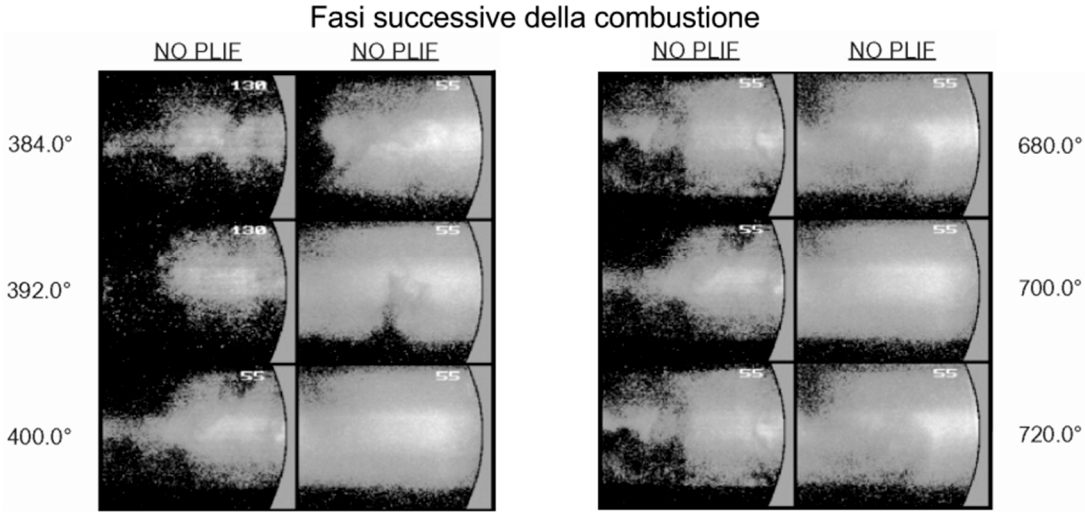


Figura 29: tecnica Plif vs Elastic Scatter sulle ultime fasi della combustione

Queste tecniche sono in grado di individuare le zone in cui si formano gli NO_x, in particolare quelle dove è presente il getto di combustibile o la combustione diffusiva: in corrispondenza di un angolo di manovella pari a 356°, all'interno del getto avviene la combustione premiscelata e gli NO_x prendono vita lungo i bordi.
Al diminuire della pressione e della temperatura si osserva un aumento dell'intensità di luce e, sostituendo il piano di luce con un piano verticale, si individuano gli NO_x presenti in un volume:

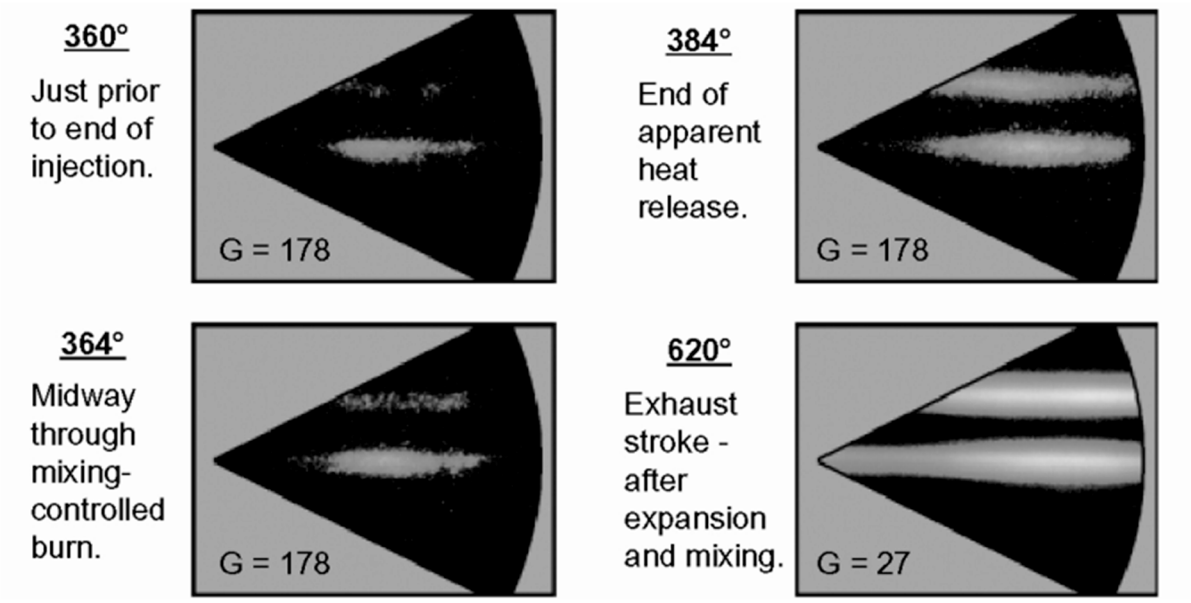


Figura 30: sezione del piano di luce

Oltre un punto di vista qualitativo questi studi possono analizzare la formazione degli NO_x da un punto di vista quantitativo:

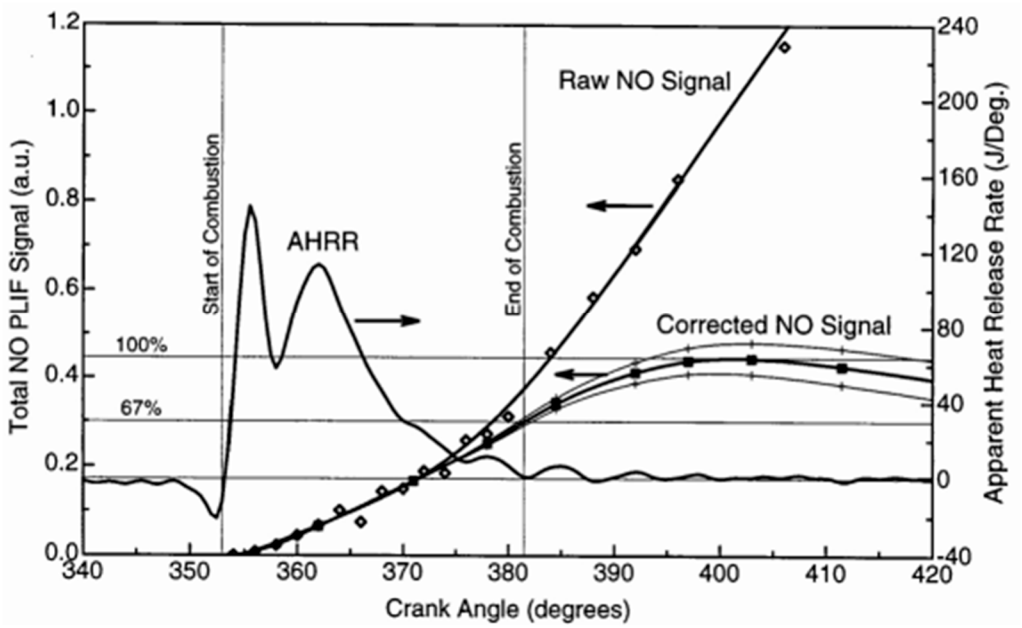


Figura 31: analisi quantitativa sulle emissioni di NOx tramite tecnica Plif ed Elastic Scatter

La curva denominata "corrected" consiste in una correzione del segnale PLIF poiché tiene conto di tutti i fenomeni, in particolare di come si evolvono la pressione e la temperatura in camera di combustione; al diminuire della pressione e della temperatura si verifica un aumento di concentrazione di NO_x.

Questo andamento può essere interpretato come un segnale in grado di dare informazioni da un punto di vista quantitativo e di localizzare la formazione degli inquinanti: la formazione degli NO avviene durante le prime fasi di combustione e prosegue anche dopo.
Considerando anche il fatto che questi prendono vita lungo i bordi del getto, durante la combustione diffusiva si formano i gas combusti e la loro evoluzione temporale fa sì che gli NO continuano a generarsi anche a processo di combustione terminato poiché i "burned" gas possiedono temperature elevate.
Anche in questo caso si può osservare l'importanza del meccanismo termico e della cinetica chimica: come nel caso della combustione per motori ad accensione comandata gli NO si formano finché a un certo punto si arrestano a causa di fattori legati alla cinetica chimica che impedisce di raggiungere certe condizioni di equilibrio per quanto concerne la concentrazione degli ossidi di azoto.

Il segnale corretto riportato si riferisce ad una zona precisa del getto, ma per analizzare la formazione totale degli NO_X occorre considerare anche altre zone del getto: le misure infatti sono state effettuate anche lungo un piano centrale e laterale del getto.

Integrando i risultati ottenuti delle varie misure si ottiene una curva che riporta la velocità di formazione globale degli NO in camera di combustione:

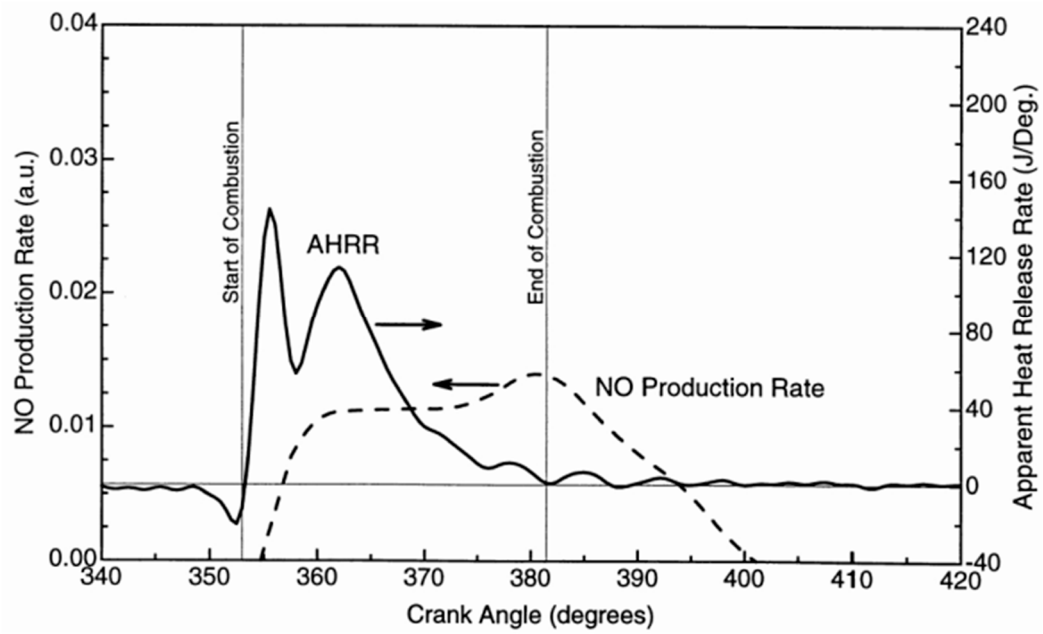


Figura 32: emissioni di NOx e rilascio di calore al variare dell'angolo di manovella

Dal grafico riportato si nota che gli NO raggiungono un'importante velocità di formazione già a processo di combustione in corso per poi rallentare un po' verso le fasi finali finché non si raggiunge un livello di concentrazione oltre il quale non se ne possono formare di più.

FENOMENI FISICI IN CAMERA DI COMBUSTIONE

Come per i motori ad accensione comandata, i principali fenomeni fisici in camera che influenzano la formazione degli NO sono la temperatura e la concentrazione di ossigeno.
I motori ad accensione per compressione lavorano prevalentemente con miscela in condizioni povere, eccezion fatta se si considera la combustione premiscelata in cui è presente una miscela aria+carburante in condizioni pressoché stechiometriche.
Di conseguenza per questa tipologia di motori bisogna soffermarsi maggiormente sulla temperatura raggiunta in camera di combustione, temperatura che dipende sostanzialmente dalla fase di compressione esercitata dallo stantuffo e dal processo di rilascio dell'energia termica.

La temperatura raggiunta durante il processo di combustione è fortemente legata all'evoluzione temporale dei gasi combusti, evoluzione che dipende sostanzialmente dai seguenti fattori:

- Compressione della carica prima della combustione;
- Compressione dei gas combusti successivamente alla combustione;
- Scambio termico per irraggiamento nella zona in prossimità della fiamma diffusiva.

In certe condizioni di funzionamento può diventare rilevante la chimica del meccanismo 'prompt' a livello della fiamma premiscelata e di quella diffusiva.
Come già accennato nei capitoli precedenti la formazione degli ossidi di azoto avviene durante la combustione diffusiva ma, poiché occorre analizzare l'andamento temporale della temperatura e della pressione in camera di combustione, non si possono trascurare gli effetti, anche se indiretti, della combustione premiscelata: essa non porta alla formazione degli NO ma può dare importanti indicazioni sulla quantità di formazione degli NO_X poiché influenza la storia temporale di pressione e temperatura in camera di combustione.
Tutto questo è legato dalla quantità di combustibile che si accumula durante il ritardo di accensione della miscela; a una quantità maggiore di combustibile accumulato corrisponde una maggiore formazione di NO durante la combustione diffusiva.

Una volta avviata la combustione premiscelata questa coinvolge molto rapidamente una buona porzione di miscela accumulata durante il ritardo di accensione, a cui segue un aumento repentino della pressione (questo fenomeno avviene in condizioni pressoché isocore e si raggiunge un picco di pressione) che porta di conseguenza a un incremento della temperatura.

L'aumento di pressione e temperatura condiziona la storia temporale dei gas combusti: rispetto a un processo di combustione caratterizzato da un ritardo di accensione più breve, all'aumentare del ritardo sarà maggiore la quantità di combustibile coinvolta e, una volta raggiunte le condizioni di avviamento della combustione, le temperature e i picchi di pressione raggiunti in camera saranno più alti.
Perciò all'aumentare del ritardo di accensione si verifica un incremento delle emissioni di NO_X.

In un motore ad accensione per compressione a dipendenza della temperatura dalla combustione è piuttosto complessa da valutare perché la combustione è composta da 2 fasi.
Di conseguenza tutti i fenomeni che variano la temperatura possono cambiare la formazione degli ossidi di azoto; in particolare la quantità di combustibile accumulata e che successivamente brucia durante la combustione premiscelata risulta essere un parametro molto importante.

Di seguito si riportano alcuni andamenti sperimentali degli NO al variare di alcuni parametri importanti come l'inizio d'iniezione, l'inizio del processo di combustione (CAD) e la temperatura dell'aria intrappolata nella miscela:

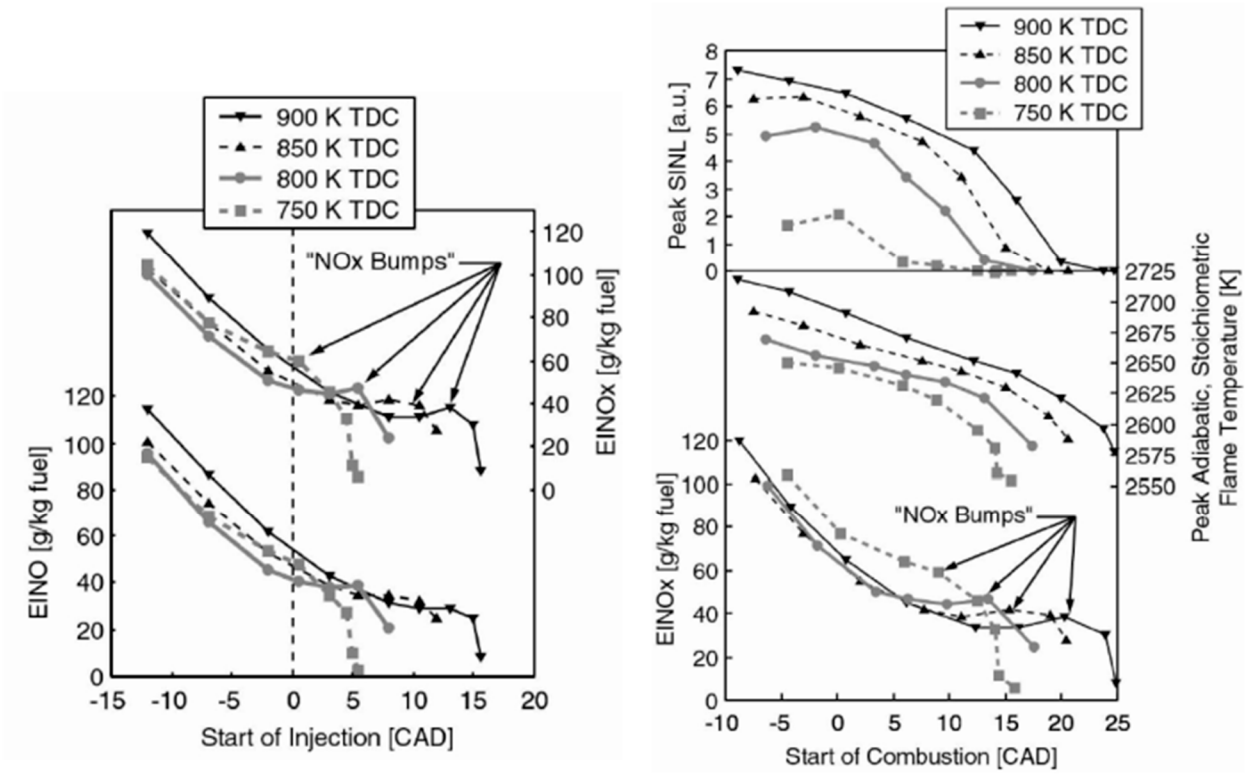


Figura 33: emissioni di NO al variare del SOI, del SOC per differenti temperature di intrappolamento dell'aria

Data la complessità nel determinare la temperatura all'interno di un motore si adotta un approccio semplificato in cui si stima la temperatura della fiamma compresa tra la temperatura adiabatica di combustione, calcolata a partire dalla carica compressa fino al TDC, e la temperatura raggiunta dalla prima porzione di carica bruciata in corrispondenza del picco di pressione in camera, supponendo che tale porzione bruci e venga poi compressa adiabaticamente fin quando non si raggiunge il picco di pressione.

I grafici riportati si riferiscono a diverse temperature dell'aria in camera di combustione e al rapporto tra la concentrazione di NO e la quantità di combustibile iniettata: ritardando l'iniezione si ha un abbassamento delle temperature in camera di combustione e quantità di NO emesse sempre più basse.

Ritardando l'iniezione si prevede un posticipo d'inizio del processo di combustione e conseguenti abbassamenti delle temperature in camera di combustione, condizioni che portano a emissioni di NO più contenute.
La temperatura dei gas combusti in corrispondenza della quale si formano gli ossidi di azoto sembra essere correlata alla temperatura adiabatica di fiamma, ma a un certo punto si verifica qualcosa di anomalo.

Considerando quello che succede all'interno della fiamma diffusiva:

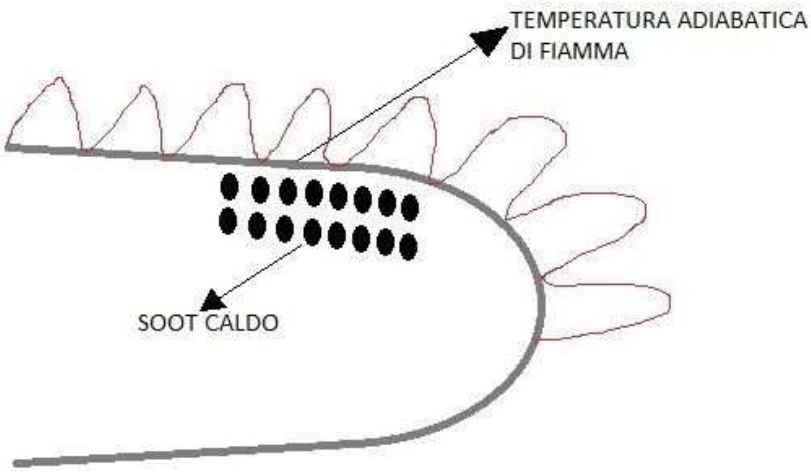


Figura 34: particelle di soot nella fiamma diffusiva

Per combustioni molto ritardate (20° dopo il PMS) si nota un incremento delle emissioni: all'interno della fiamma diffusiva sono sempre meno presenti particelle di soot ancora calde e in questa zona, non essendo presente alcun flusso termico tra le pareti della camera e la fiamma, si verifica un aumento della temperatura con conseguente incremento delle emissioni di NO.

PARTICOLATO (PM)

Il particolato è un composto organico complesso e include tutto ciò che viene raccolto allo scarico di un motore a combustione interna tramite un filtro anti PM posizionato allo scarico e mantenuto a una temperatura di 52°C: per come è costituito è importante specificare la temperatura poiché, al variare di essa e delle condizioni di funzionamento del motore, cambia la quantità e la composizione del particolato.

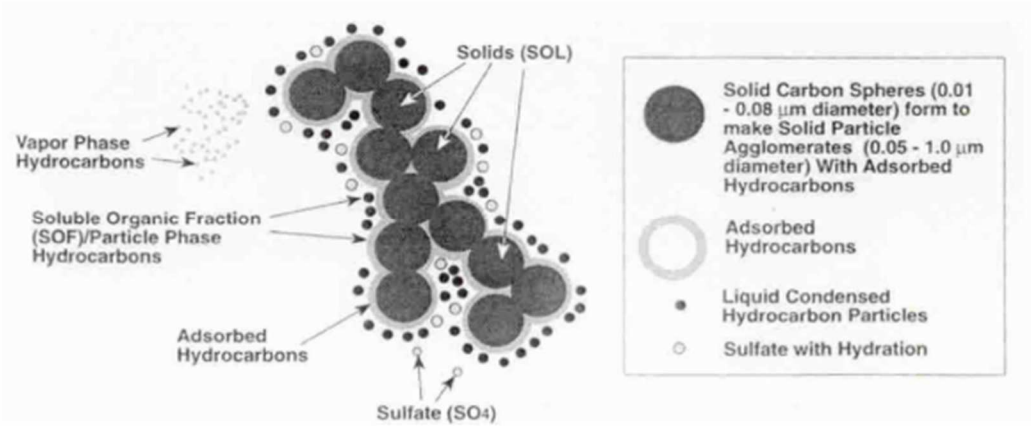


Figura 35: descrizione dei differenti composti del PM

In sintesi il PM può essere considerato come un aerosol costituito da:

- Particelle carboniose (SOOT);
- Ceneri;
- Composti organici volatili (principalmente HC derivati da olio lubrificante o da combustibile);
- Particelle liquide;
- Acido solforico (derivante dallo zolfo presente nel combustibile);
- H_2O.

Gli ultimi due composti, interagendo tra loro a basse T, danno origine a $SO_3 + H_2O$, mentre le particelle liquide e i composti organici volatili fanno parte della frazione organica solubile del PM che può derivare o dal combustibile o dall'olio lubrificante.

Per quanto riguarda i composti chimici che costituiscono il particolato non è possibile stabilire per ognuno la sua quantità in percentuale poiché, in base alle condizioni di funzionamento del motore, la concentrazione di ogni specie può variare:

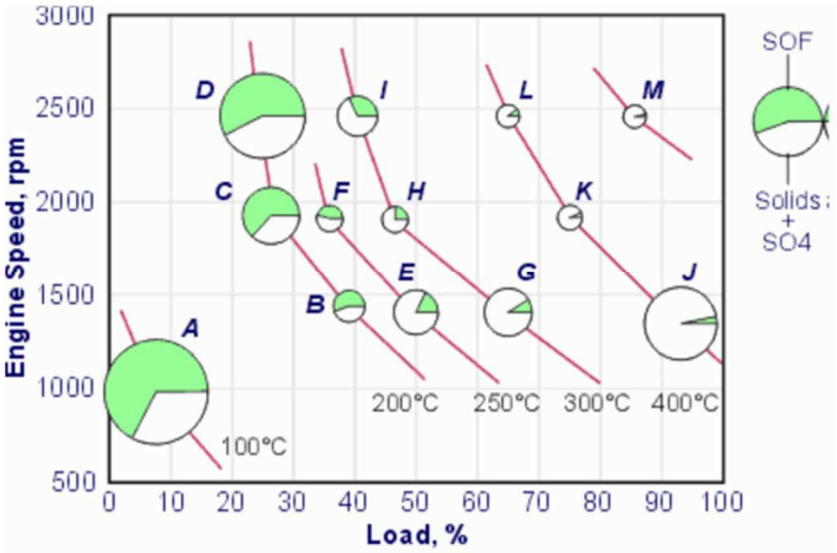


Figura 36: quantità delle diverse frazioni di PM al variare del numero di giri e del carico per differenti temperature

Al variare della temperatura allo scarico del motore si nota la quantità di frazione organica solubile e di solfati che vanno a comporre il PM: a basse T e in corrispondenza di carichi e velocità di rotazione del motore medio-bassi il PM si ossida pochissimo e si ha un importante contributo di frazione organica solubile.
Mammano che il carico e la velocità di rotazione del motore aumentano viene sempre più agevolato il fenomeno dell'adiabaticità, gli scambi termici incidono sempre meno e le temperature aumentano: ne consegue che il contributo dei composti organici si riduce, mentre la concentrazione delle particelle carboniose aumenta sempre più (da questo si spiega il fenomeno della fumata nera emessa da un veicolo in fase di accelerazione).

SOOT

Queste particelle carboniose si formano durante la combustione premiscelata e si dirigono successivamente verso la fiamma diffusiva dove si ossidano qualora sia presente una quantità sufficiente di ossigeno e la fiamma non si spenga.

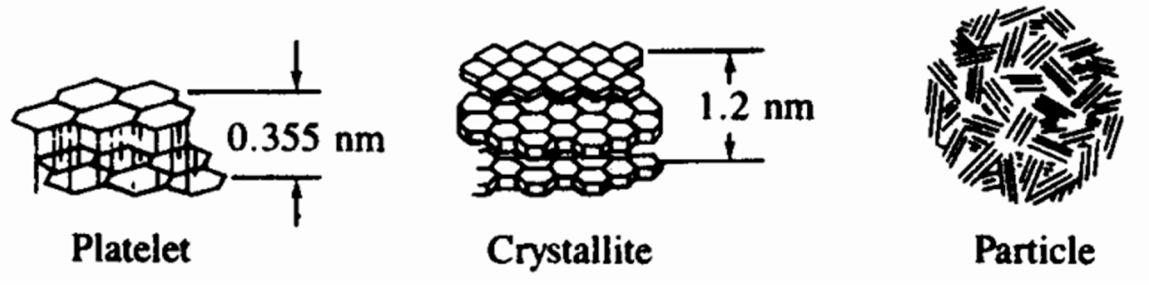


Figura 37: struttura delle particelle carboniose

Inizialmente le particelle carboniose possiedono una struttura esagonale molto simile a quella della grafite, successivamente questi piani esagonali si possono impilare l'uno sull'altro dando vita a strutture lamellari che infine si aggregano tra loro dando luogo a delle particelle più o meno sferiche.

CENERI

Tali particelle sono sostanze incombustibili e che si possono formare o in camera di combustione (a causa della presenza di additivi nell'olio lubrificante o di ossidi metallici derivanti dalla corrosione e dall'usura del motore), o nei collettori di scarico (anche in questo caso dovuti alla presenza di particelle solide derivanti dal rilascio di ossidi metallici per effetto della corrosione presente nel sistema di scarico), o nel filtro anti-particolato (in fase di rigenerazione vengono introdotti dei catalizzatori mischiati con una certa quantità di combustibile utili per far ossidare il particolato depositato sul filtro, ma questi catalizzatori non bruciano).
Le ceneri quindi, a differenza delle particelle carboniose, sono delle frazioni solide che non possono bruciare e che si ritrovano di conseguenza allo scarico del motore.

FRAZIONE ORGANICA SOLUBILE (SOF)

In particolari condizioni di funzionamento del motore i composti organici si possono condensare e, una volta condensati, possono portare alla formazione di goccioline o essere assorbite da particelle carboniose.
In entrambi i casi si hanno dei composti che vengono catalogati come frazione organica solubile del particolato, definite così poiché in laboratorio queste particelle vengono estratte tramite solventi.

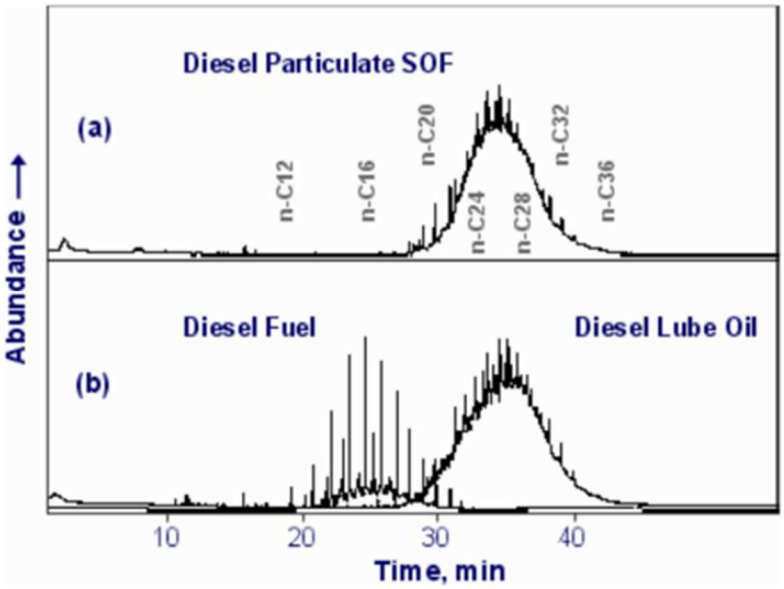


Figura 38: distribuzione sulla formazione della SOF al variare del tempo

I grafici riportati illustrano la composizione della frazione solubile in un motore diesel; tale frazione è piuttosto ricca di composti organici che vanno dal C20 in su che in genere sono presenti all'interno dell'olio lubrificante, a cui si sovrappone una piccola quantità derivante dal combustibile.
Entrambi i contributi danno origine a composti chimici che risultano dannosi alla salute umana e che vengono così catalogati come sostanze cancerogene.

Composition of diesel PM – SOF

Components of the soluble organic fraction[35]

Fraction	Components of fraction	Percent of total
Acidic	Aromatic or aliphatic Acidic functional groups Phenolic and carboxylic acids	3–15
Basic	Aromatic or aliphatic Basic functional groups Amines	<1–2
Paraffin	Aliphatics, normal and branched Numerous isomers From unburned fuel and/or lubricant	34–65
Aromatic	From unburned fuel, partial combustion, and recombination of combustion products; from lubricants Single ring compounds Polynuclear aromatics	3–14
Oxygenated	Polar functional groups but not acidic or basic Aldehydes, ketones, or alcohols Aromatic phenols and quinones	7–15
Transitional	Aliphatic and aromatic Carbonyl functional groups Ketones, aldehydes, esters, ethers	1–6
Insoluble	Aliphatic and aromatic Hydroxyl and carbonyl groups High molecular weight organic species Inorganic compounds Glass fibers from filters	6–25

Tabella 1: percentuali di tenore dei differenti componenti della SOF

SOLFATI

Per motori ad accensione per compressione il combustibile è spesso costituito da zolfo che durante il processo di combustione da origine a ossido di zolfo e questo, interagendo poi con acqua, da luogo ad acido solforico (H_2SO_4).

L'acido solforico si ritrova in un ambiente ricco di H_2O e questi 2 composti possono reagire tramite nucleazione etero-molecolare in modo da produrre delle particelle composte da migliaia di molecole di H_2O e H_2SO_4.

Questi solfati prendono vita non necessariamente durante il processo di combustione, ma bensì a valle: in particolare, la formazione di tale frazione del particolato avviene quando le temperature scendono.

La maggior parte dei solfati quindi si ritrova o nelle ultime fasi del processo di combustione o nei condotti di scarico.

I solfati possono includere anche sali come il solfato di calcio ($CaSO_2$) in cui l'acido solforico, anziché interagire con acqua, reagisce con dei composti a base di calcio presenti nell'olio lubrificante.

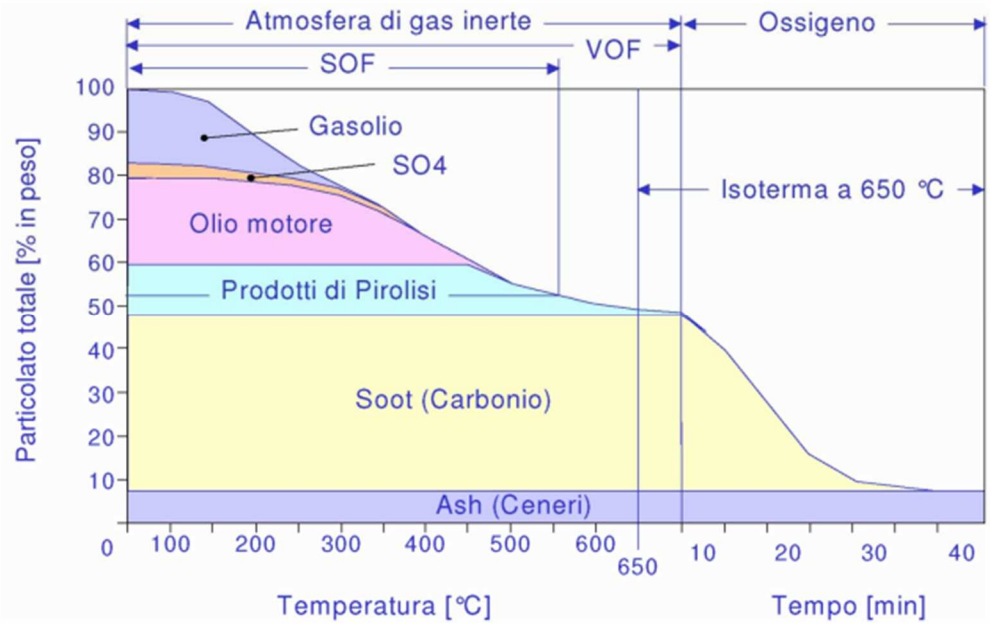


Figura 39: composizione complessiva del PM al variare della temperatura e del tempo

La figura riporta la composizione complessiva del particolato; al variare della temperatura il campione di particolato raccolto si modifica.
La SOF può essere la prima ad evaporare all'aumentare di T, la particella carboniosa evapora solo se viene fatta interagire con ossigeno mantenendo elevata la temperatura per un tempo sufficientemente lungo e le ceneri invece non reagiscono mai.
Raccogliendo un campione di particolato quindi la sua composizione si modifica al variare della temperatura poiché alcune specie possono evaporare ed altre condensare: di conseguenza occorre porre attenzione al modo in cui si effettua il prelievo e la misura del campione.
Inoltre, per ossidare la parte carboniosa, come già accennato è necessario mantenere il campione ad una certa temperatura per un intervallo di tempo abbastanza lungo.

La composizione del particolato è anche influenzata dalla sua diluizione con l'aria ambiente:

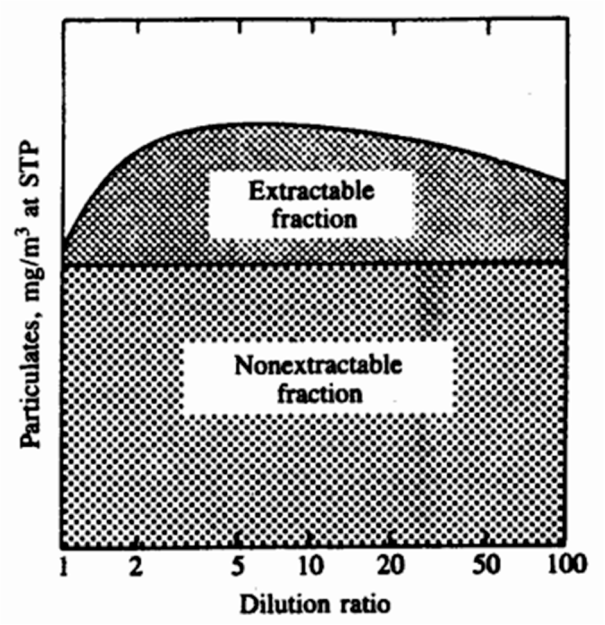


Figura 40: tenore dei singoli componenti del PM al variare del rapporto di diluizione

Il diagramma riporta la quantità dei singoli componenti del particolato al variare del rapporto di diluizione: al variare di tale rapporto i gas di scarico emessi nell'ambiente si diluiscono con l'aria ambiente e si raffreddano.
Una parte dei composti organici che non fanno parte del particolato possono condensarsi o su particelle carboniose o generando goccioline e, mammano che si diluisce il particolato con aria ambiente, la frazione solubile aumenta.
A un certo punto, se si continua a diluire, la pressione parziale degli idrocarburi incombusti nei gas di scarico diminuisce e i composti organici che prima si erano depositati come SOF iniziano ad evaporare.
Il campione quindi perde peso e non possiede più le stesse caratteristiche rappresentative di un PM emesso in ambiente, di conseguenza il particolato non viene mai misurato sui gas grezzi scaricati dal motore e si effettua una diluizione simile a ciò che avviene realmente: si cerca di diluire finché la temperatura del filtro non raggiunge i 52°C.

Oggigiorno la normativa prevede la misura della massa di particolato e del numero di particelle complessive:

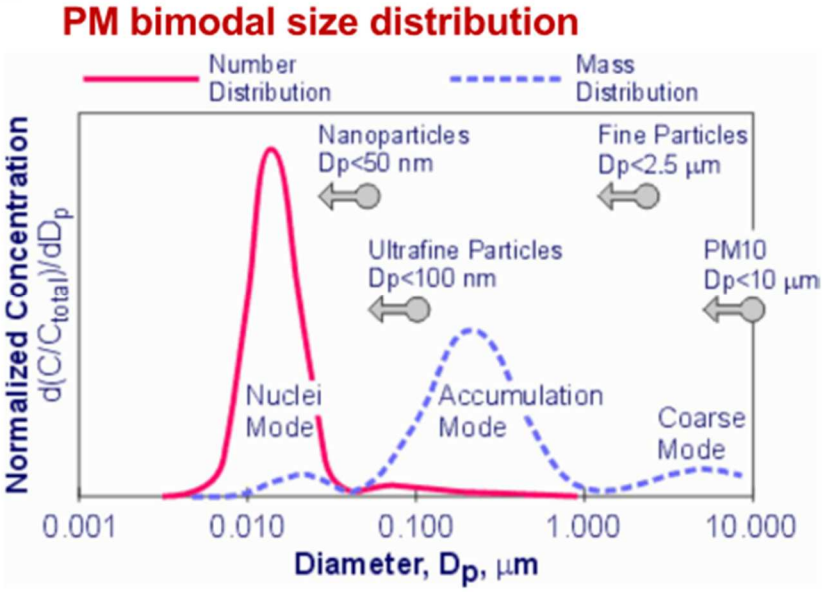


Figura 41: distribuzione bimodale del PM

In base al diametro delle particelle viene riportata la massa del PM (curva blu) e l'andamento del n° di particelle (curva rossa): la massa del PM è maggiormente concentrata tra 100 e 2,5 µm.
Misurando e normando solo la massa si contengono solo le particelle fini, trascurando così le particelle ultrafini e le nano particelle che in termini di massa potrebbero assumere un contributo importante qualora ne vengano emessi in maniera consistente dal motore.
Ecco la necessità di misurare e normare anche il numero di particelle, in modo da poter considerare anche i le nanoparticelle e di quelle ultrafini che nella realtà danno un contributo decisamente minore rispetto a quelle fini e ultrafini.

Si possono identificare 3 modalità di formazione delle particelle:

- NUCLEI MODE = sono le particelle più fini e sono costituite in piccole quantità da particelle carboniose circondate da composti organici assorbiti da particelle solide. La maggior parte di esse è composta da solfati e da SOF create per condensazione della SOF stessa.
  Questa tipologia di particelle non si forma durante il processo di combustione ma si genera nelle fasi dove si hanno temperature particolarmente basse, che possono essere presenti o nei collettori di scarico del motore, o in ambiente esterno o all'interno del sistema di campionamento.

- ACCUMULATION MODE = particelle prevalentemente costituite da frazioni carboniose generate durante il processo di combustione alle quali si depositano successivamente dei composti organici formati durante la fase di scarico o una volta emesso il PM in ambiente.

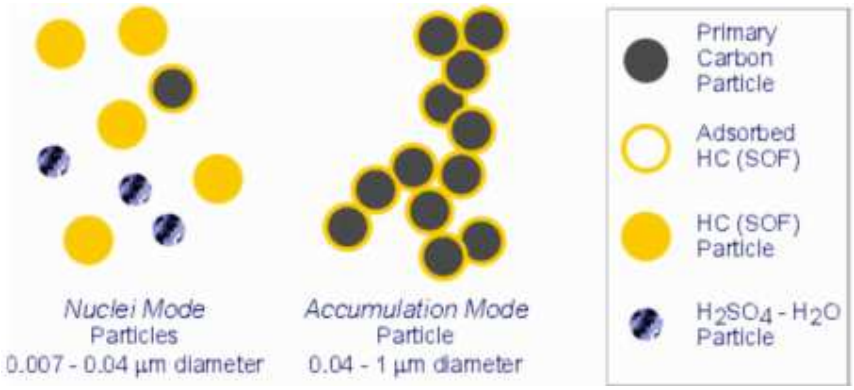


Figura 42: composizione del Nuclei Mode e dell'Accumulation Mode

- COARSE MODE = contiene particelle che si formano da fenomeni che riguardano l'usura del motore, derivanti quindi da particelle metalliche che si staccano dal motore o dal collettore di scarico. Rispetto alle altre due tipologie questa incide poco sia in termini di numero di particelle, sia in termini di massa.

In definitiva, per motori diesel il particolato può essere catalogato come una particella il cui diametro è inferiore ai 10 µm che può essere suddivisa in particelle fini, ultrafini e in formato nano.
Le particelle più fini danno un contributo rilevante in termini di numero di particelle, quelle di taglia intermedia sono rilevanti dal punto di vista della massa, mentre quelle che possiedono dimensioni più grandi danno un contributo marginale sia dal punto di vista della massa che del numero di particelle del particolato.

MECCANISMI DI FORMAZIONE DEL PM

I meccanismi che determinano la formazione del PM in un motore ad accensione per compressione sono 2:

- Meccanismo diretto: coinvolge i policiclici aromatici da cui si generano particelle carboniose a seguito della loro condensazione; un anello benzenico perde idrogeno e reagisce con acetilene.
  Tale meccanismo avviene a basse temperature e nei pressi della combustione premiscelata;
- Meccanismo indiretto: a partire dalla frammentazione di idrocarburi dei prodotti di combustione dovuta a cracking termico o pirolisi, le particelle carboniose più grosse si generano vicino alla fiamma diffusiva e si ossidano facilmente. Maggiore è la temperatura di scarico, più le particelle si ossidano, dunque per non ritrovarle allo scarico occorre aumentare la temperatura allo scarico a scapito di un aumento degli ossidi di azoto emessi. Questo meccanismo avviene ad alte temperature nei pressi della fiamma diffusiva.

MECCANISMO DIRETTO HACA (HYDROGEN ABSTRACTION C_2H_2 ADDITION)

Riguarda la formazione del Soot e avviene in 2 step: il primo prevede la sottrazione di idrogeno da un anello benzenico, mentre il secondo è caratterizzato dall'aggiunta di acetilene.

1° STEP

$$Ar_i + H = Ar_i^* + H_2$$

Ar_i è un generico policiclico aromatico con "i" anelli benzenici formati in combustioni ricche di combustibile. Questo, reagendo con un radicale idrogeno, perde un atomo di H che si lega ad un altro radicale H, diventando così un policiclico attivo Ar_i* che possiede un legame libero.

2° STEP

$$Ar_i^* + C_2H_2 = Ar_iC_2\ H^* + H$$

Il radicale attivo Ar_i* reagisce con acetilene C_2H_2, un idrocarburo presente in camera di combustione particolarmente propenso a reagire con un radicale; C_2H_2 perde un atomo di idrogeno e si forma il composto $Ar_iC_2H^*$ (all'anello benzenico sono stati aggiunti 2 atomi di C e 1 di H).

$$Ar_iC_2\ H^* +\ C_2H_2 = Ar_{i+1}^*$$

Questo nuovo composto è ancora instabile perché presenta 2 valenze libere e, reagendo con un altro acetilene C_2H_2 genera un radicale Ar_{i+1}^*.

$$Ar_{i+1}^* + H = Ar_{i+1}$$

Per ultimare il nuovo anello benzenico occorre aggiungere un altro atomo di idrogeno, ottenendo così un policiclico aromatico Ar_{i+1}: questo, a differenza della configurazione iniziale, si è semplicemente arricchito di un anello benzenico.
In questo modo si spiega come i policiclici aromatici diano vita a particelle carboniose attraverso questo processo di aggregazione con gruppi acetilene e perdita di atomi di idrogeno.

MECCANISMO INDIRETTO

Questo meccanismo si attiva a temperature maggiori (T > 2500° K) e in condizioni tipiche della fiamma diffusiva. In queste zone può capitare che non solo gli aromatici diano vita a particelle carboniose, ma tutti gli idrocarburi (anche quelli più stabili) condensano tra loro e formano soot attraverso l'interazione con gruppi acetilene.
Il meccanismo viene definito indiretto poiché la formazione del soot è preceduta da una fase in cui gli idrocarburi si frammentano (per esempio attraverso cracking termico o pirolisi) per poi reagire con acetilene in prossimità della fiamma diffusiva.
Una volta che le particelle carboniose si sono formate queste inizialmente nucleano e poi accrescono; esse però si ritrovano in un ambiente in cui sono anche presenti composi organici, di conseguenza subentrano meccanismi di agglomerazione in cui le particelle, una volta cresciute, si collidono tra loro.
Da questa interazione nascono particelle di dimensioni maggiori e il numero di particelle diminuisce.

Questo processo di agglomerazione può essere riassunto in 3 fasi:

- coagulazione;
- aggregazione;
- reazione con molecole in fase gassosa.

I principali parametri che caratterizzano il PM sono il numero di particelle per unità di volume N, la frazione in volume F_v e il diametro medio d.

Si riportano di seguito le loro espressioni:

$$F_v = \frac{V_{soot}}{V_{tot}};\ N = \frac{num_{soot}}{V_{tot}};\ d = \begin{cases} \dfrac{\sum_i num_{soot,i} d_i}{num_{soot}} & (1) \\ \sqrt[3]{\dfrac{\sum_i num_{soot,i} d_i}{num_{soot}}} & (2) \end{cases}$$

Il diametro medio può essere espresso o tramite media aritmetica (1) o attraverso la media geometrica (2): ipotizzando che tutte le particelle siano sferiche e che abbiano diametro d, il calcolo del volume il cui diametro viene stabilito con media geometrica da un risultato che rappresenta effettivamente il volume reale del particolato.
In questo modo è possibile utilizzare solo 2 dei 3 parametri per determinare il terzo di conseguenza:

$$V_{soot} = num_{soot} \frac{\pi}{6} d^3 = N V_{tot} \frac{\pi}{6} d^3$$

$$F_v = \frac{\pi}{6} N d^3$$

Normalmente i 2 parametri usati sono N e F_v che caratterizzano, rispettivamente, le due fasi di formazione e crescita delle particelle.

Considerando l'evoluzione temporale dei parametri appena definiti:

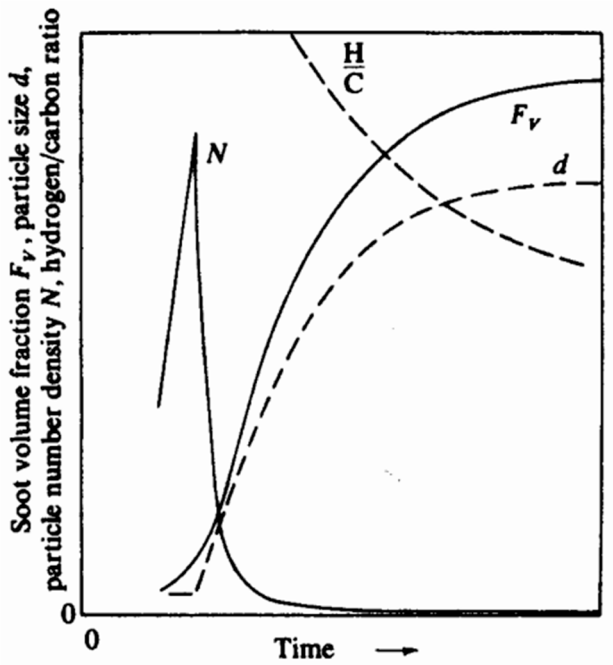


Figura 43: andamento rispetto al tempo della frazione in volume di soot, del diametro del PM, del n° di particelle per unità di volume e del rapporto H/C

Il grafico riporta il n° di particelle N, la frazione in volume e il diametro medio delle particelle solide al variare del tempo: inizialmente il n° di particelle con diametro medio piccolo aumenta e la frazione in volume complessiva è relativamente basso.
Ciò significa che attraverso il meccanismo diretto si sta creando un numero elevatissimo di particelle ma queste hanno un diametro medio relativamente piccolo.
Successivamente si osserva che il numero di particelle inizia a diminuire notevolmente, la frazione in volume cresce e il diametro delle particelle aumenta: inizialmente sono state create tantissime particelle ed è quindi molto probabile che queste interagiscano tra loro per dare vita a particelle di dimensioni più grandi, con conseguente diminuzione del numero di particelle.
Al crescere del tempo si nota che a un certo punto la frazione in volume e il diametro di particelle si stabilizzano perché i meccanismi di aggregazione raggiungono un limite, mentre il rapporto tra atomi di H e C diminuisce sempre più poiché, come visto in precedenza, il soot si forma attraverso un processo di deidrogenazione e aggiunta di acetilene.

MODELLI DI FORMAZIONE DEL SOOT

I modelli presentati nei paragrafi successivi servono per stimare la formazione delle particelle carboniose

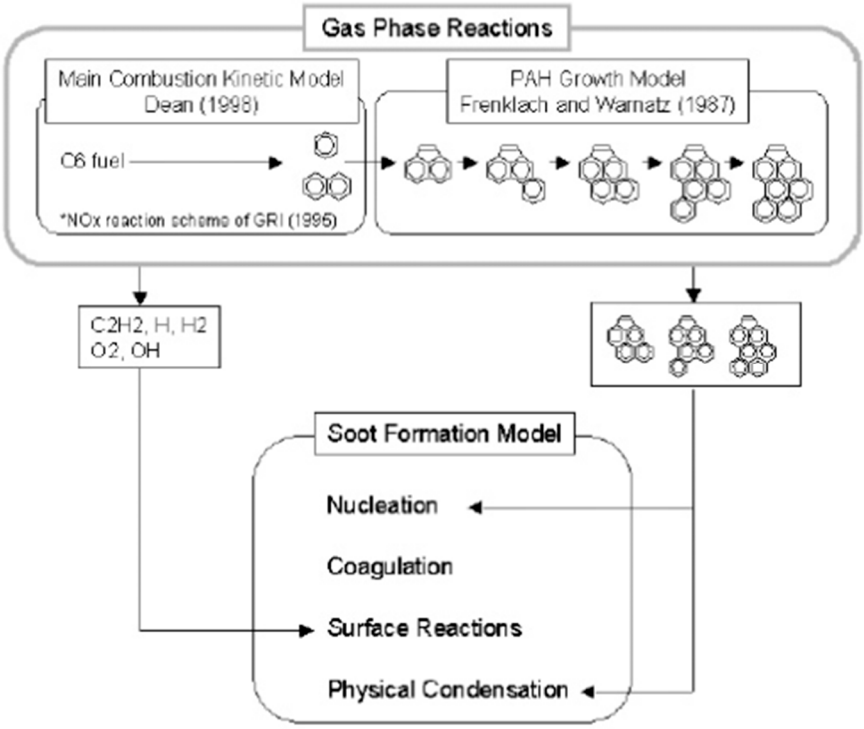


Figura 44: schema descrittivo per la stima delle particelle carboniose

A partire da un modello di combustione in grado di stimare i prodotti di combustione ricca (si individuano i policiclici aromatici) si descrive il loro processo di crescita (meccanismo HACA) e successivamente si simulano i seguenti fenomeni:

- nucleazione e crescita;
- coagulazione;
- reazione con composti organici.

Tutto questo lo si può fare solo se si adotta una serie di semplificazioni; per simulare il processo di combustione si considera un surrogato costituito da 1 o 2 idrocarburi di riferimento (in genere un opportuno esano del combustibile) e si realizza un modello semplificativo che analizza gli andamenti di pressione, temperatura e dosatura.

MODELLO DI HIROYASU

Il modello di Hiroyasu è stato realizzato nel 1989 e viene descritto attraverso le seguenti equazioni:

$$\frac{dm_{sf}}{dt} = k_f m_{fv} \qquad k_f = A_f p^{0.5} exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right)$$

dove:

- A_f è il coefficiente pre-esponenziale di Arrhenius;
- m_{fv} indica la massa di combustibile vaporizzata;
- p indica la pressione (espressa in bar);
- E_f è l'energia di attivazione.

Questo modello assume un carattere semiempirico e comprende alcuni coefficienti di calibrazione: la velocità con la quale si formano le particelle carboniose è uguale a una costante parente delle velocità di reazione moltiplicata per la massa dei reagenti.
I coefficienti A_f, E_f vengono determinati tramite prove sperimentali: il modello risulta adatto per calibrazioni effettuate su un numero elevato di punti motore, o se si trova una legge con cui i coefficienti A_f e E_f cambiano in funzione del punto motore.
Spesso questi modelli semiempirici vengono abbinati ad altri monodimensionali per stimare la quantità di massa del particolato che si forma.

OSSIDAZIONE DEL PM

Il particolato può essere ossidato dai specie chimiche come O, O_2, OH, CO_2 e H_2O in prossimità o nella zona di fiamma, o all'interno dei gas combusti, purché le temperature siano elevate.
Il processo di ossidazione dipende anche dalla forma che assume la particella di particolato; risulta più agevole ossidare in breve tempo una moltitudine di piccole particelle piuttosto che una grande sfera agglomerata.

Esistono approcci di dettaglio che simulano la forma dei vari agglomerati, o modelli semiempirici che si basano su osservazioni pratiche come quello presentato nel seguente diagramma:

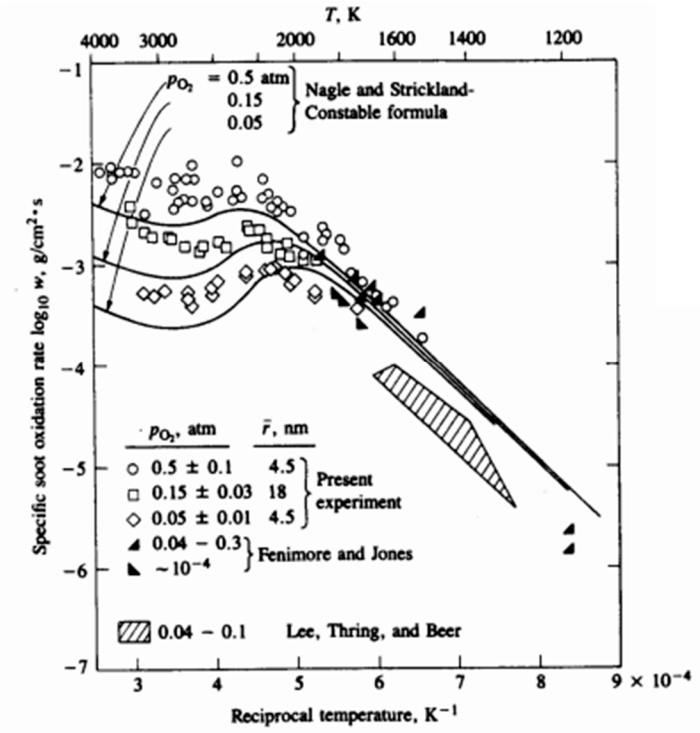


Figura 45: velocità di ossidazione del soot al variare della temperatura di fiamma

Considerando dei campioni di particelle diffusive fatte ossidare in fiamme diffusive, al variare della temperatura di fiamma la velocità di ossidazione inizialmente aumenta, poi raggiunge un minimo e infine cresce di nuovo.
Questo andamento è spiegato dal fatto che all'interno delle particelle carboniose da ossidare sono presenti dei siti preferenziali in cui i radicali si attaccano meglio per ossidare il particolato.
Fino a un certo valore di temperatura questi siti presentano una certa struttura e la velocità di ossidazione quindi dipende prevalentemente dalla temperatura raggiunta, ma quando la temperatura aumenta i siti si trasformano e diventano meno reattivi.
Di conseguenza ci si aspetta che la velocità di ossidazione subisca un decremento a gradino a causa della presenza di questi siti preferenziali poco attivi, ma in realtà i siti diventano meno reattivi in maniera graduale e la riduzione della velocità di ossidazione risulta più attenuata.

Nella figura riportata si nota come i siti più attivi siano stati definiti come siti A, mentre quelli meno reattivi denominati siti B; tra queste due tipologie sono state stabilite delle relazioni per determinare la velocità di ossidazione del particolato e, in merito a ciò, viene riportata la legge semiempirica di Nagle e Strickland-Constable:

$$R_{tot} = \left(\frac{k_A \cdot p_{O_2}}{1 + k_z \cdot p_{O_2}}\right) x + k_B p_{O_2}(1 - x) \qquad x = \frac{1}{\left(1 + \frac{k_T}{k_B \cdot p_{O_2}}\right)}$$

dove:

- x è la frazione della superficie occupata dai siti A;
- $k_{A,B,T,Z}$ sono costatnti di velocità di reazione;
- p_{O_2} è la pressione parziale dell'O_2.

La velocità di mescolamento è determinante per la quantità di ossigeno presente in camera: le prime particelle che sfuggono alla fiamma diffusiva hanno alta probabilità di essere ossidate, mentre le particelle che sfuggono in ritardo hanno maggiori probabilità di finire allo scarico.
Di conseguenza le velocità di mescolamento sono più determinanti in termini di PM per particelle soggette per ultime al processo di combustione.

Il problema del modello riguarda la superficie utile, difficile da determinare per le forme delle particelle variabili durante l'aggregazione; prendendo come riferimento una sferula individuale cambia il rapporto superficie-volume a seconda se il risultato dell'aggregazione sia una sfera o un cilindro: questo incide sul fenomeno di ossidazione introducendo una certa difficoltà di previsione.

FENOMENI CHIMICO-FISICI CHE INFLUENZANO LA FORMAZIONE DI PM

I fenomeni chimico-fisici che influenzano le emissioni di PM riguardano essenzialmente:

- temperatura e pressione in camera di combustione;
- rapporto di equivalenza;
- composizione del combustibile.

Per analizzare in modo sintetico gli effetti dei singoli fenomeni è possibile riferirsi al diagramma di Kamimoto-Bae:

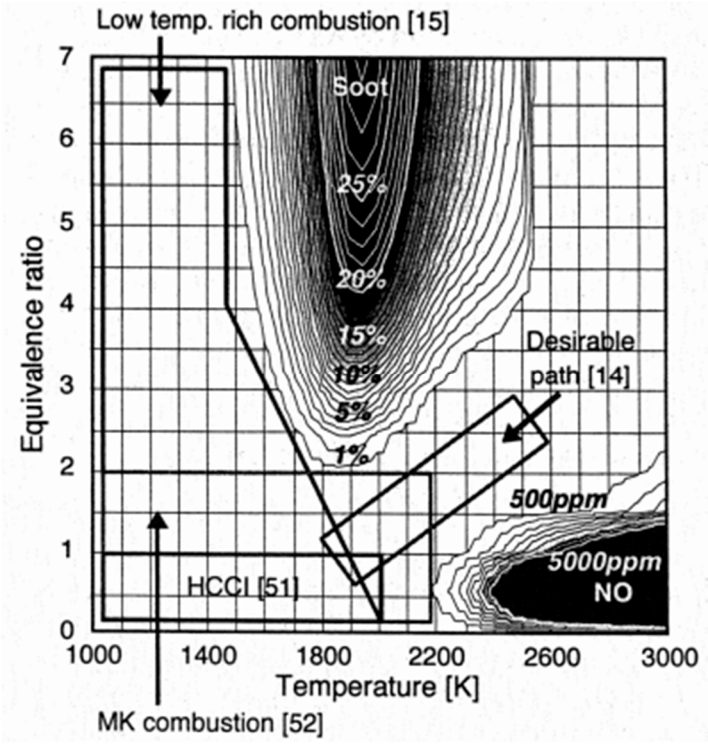


Figura 45: emissioni di NOx e di PM al variare della temperatura e del rapporto di dosatura equivalente

Questo diagramma si riferisce alle emissioni di NOx e PM al variare di T e ϕ e lo si può ricavare attraverso approcci di dettaglio che simulano il processo di combustione, simulano poi la nucleazione, la coagulazione e l'interazione con composti organici.

Il tutto viene eseguito ipotizzando che:

- il processo di formazione avvenga a una certa p e T;
- un tempo di reazione t_r;
- il rapporto di equivalenza ϕ;
- il tipo di combustibile.

Al variare di T e ϕ si ottengono delle curve isolivello, ognuna caratterizzata da un certo tempo di reazione t_r.

Riferendoci alla zona corrispondente al 90% di particolato formato:

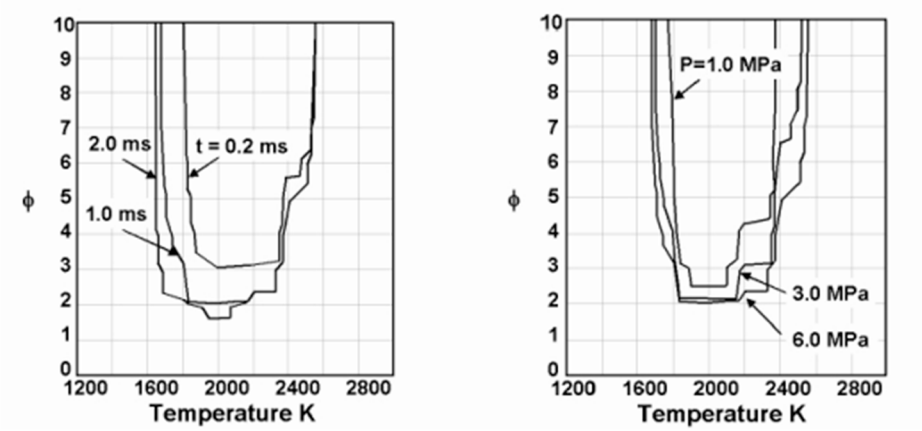


Figura 46: variazioni del rapporto di equivalenza in funzione della T per differenti tempi di reazione e pressioni

Al variare del tempo di reazione si nota una certa sensibilità delle curve fino a 1 ms e, sensibilità che mammano decresce all'aumentare di t_r.
Per motori a combustione interna si sceglie in genere un tempo di reazione di 1ms in quanto al di sotto di tale tempo si hanno variazioni di formazione di PM più marcate, mentre per valori di t_r > 1ms le variazioni sono più contenute.
Discorso analogo per la pressione; per motori a combustione interna si considera una pressione di riferimento pari a 6 bar.
Di conseguenza il diagramma di Kamimoto-Bae riporta le zone di formazione di NOx e PM solo in funzione di ϕ e T per il fatto che t_r e p sono parametri che influenzano in maniera meno significativa la formazione di particolato.

Il vantaggio dell'uso di questo diagramma consiste nel poterlo applicare a tutti i casi in cui il motore funziona con combustibile gasolio.

Esistono diagrammi simili a questo in cui si riportano le zone in termini di diametri e il numero di particelle anziché riportare la massa di PM:

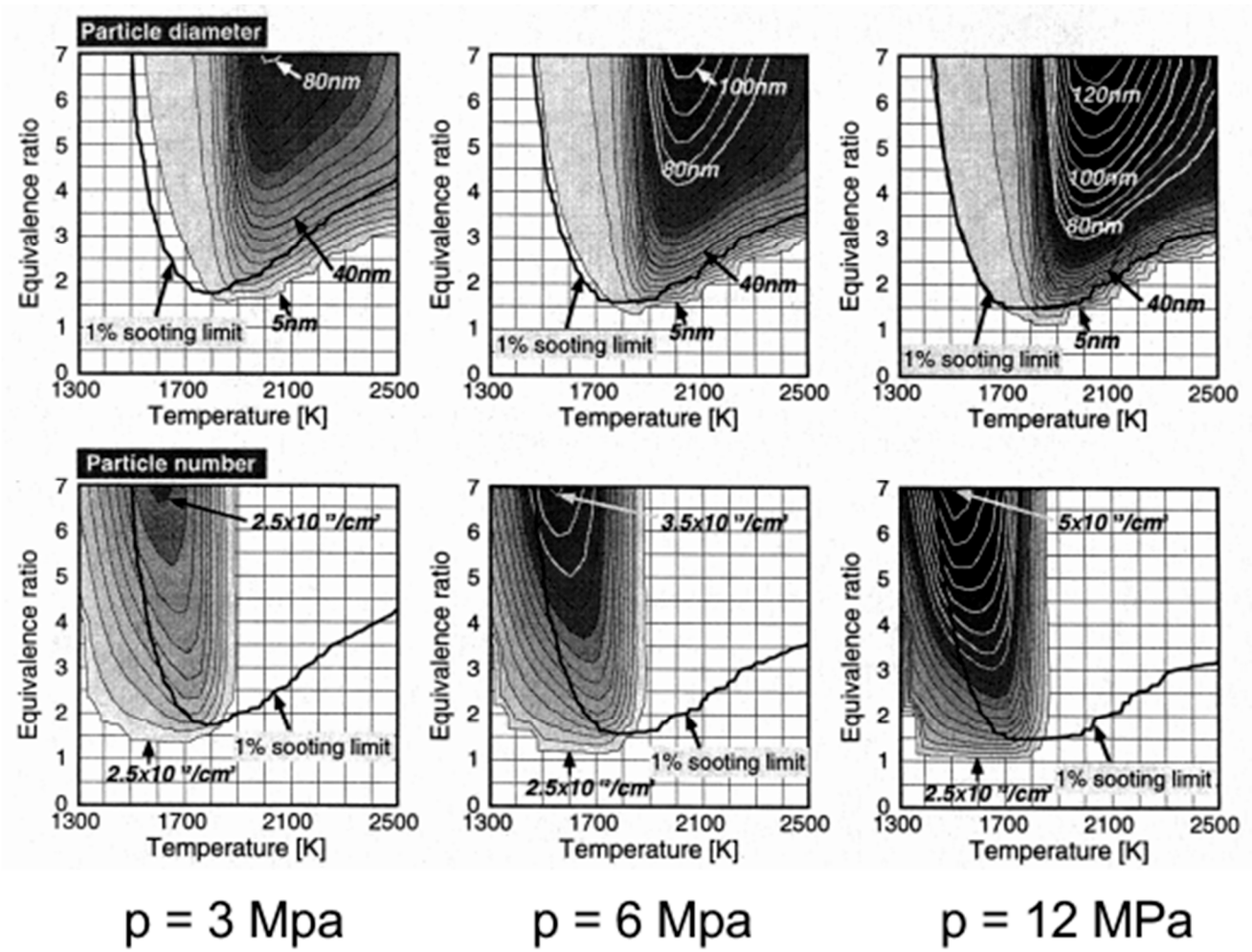
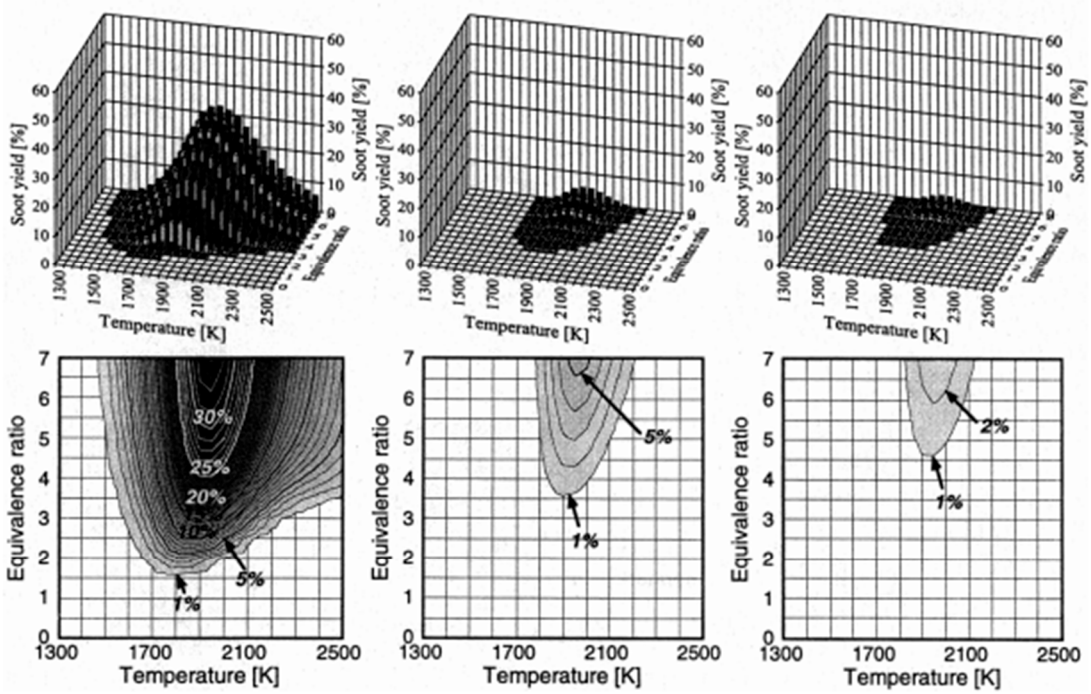


Figura 47: diagrammi di Kamimoto-Bae per differenti pressioni

Fissata una certa pressione di riferimento so osserva la presenza di una curva limite oltre la quale si ha la produzione dell'1% di concentrazione in massa di particelle carboniose; le particelle più numerose si formano in corrispondenza di temperature relativamente basse e valori di ϕ relativamente alti.

Rispetto al diagramma di Kamimoto-Bae questi diagrammi illustrano un fatto importante: in corrispondenza di una massa di PM contenuta è presente un numero consistente di particelle di Soot e, con l'introduzione della nuova normativa sulle emissioni, il numero di particelle non può essere trascurato. Quindi, per non oltrepassare il limite di emissione, conviene soffermarsi su una zona del diagramma in cui il numero di particelle è minore.
In merito a ciò è possibile spostarsi su differenti zone del diagramma effettuando combustioni diesel differenti dalla convenzionale (per esempio combustione HCCI o PCCI).

Se invece consideriamo una tipologia di combustibile diversa dalla convenzionale (per esempio DME o DME) occorre riferirsi ad un altro diagramma di Kamimoto-Bae:



70% n-eptano+30% benzene 100% DME 100% DMM

p = 6 MPa

Figura 48: diagrammi di Kamimoto-Bae per differenti tipologie di combustibili

Dai diagrammi riportati si nota come questi cambiano in modo rilevante: per gasolio convenzionale si ha una formazione di Soot per valori di ϕ > 2, mentre per combustibili differenti ciò avviene per valori di ϕ > 3.5 o ϕ > 5.

Per combustibili che contengono ossigeno (per esempio i bio-diesel) i diagrammi risultano ancora più diversi poiché per i biocombustibili si ha una zona di formazione di soot decisamente più ristretta.

IDROCARBURI INCOMBUSTI (HC)

La composizione chimica degli idrocarburi è strettamente legata alla tipologia di combustibile, perciò gli HC emessi da un motore ad accensione per compressione sono costituite da specie chimiche differenti rispetto a quelli emessi da un motore ad accensione comandata.
Per motori ad accensione per compressione, il gasolio di partenza possiede una quantità consistente di idrocarburi incombusti con peso molecolare elevato, così come allo scarico.
Da questo si deducono alcune conseguenze pratiche sulla misura degli idrocarburi incombusti: per evitare che quelli con peso molecolare maggiore vengano condensati assieme all'acqua, la linea di misura viene riscaldata in modo da poter rilevare correttamente la quantità di inquinanti emessa mantenendoli a una certa temperatura.
Inoltre dopo il prelievo si mette un pre-filtro che intercetta la quantità di soot emessa, utile per evitare che il particolato intasi lo strumento di misura degli HC e limiti il flusso degli inquinanti lungo la linea di misura.

I principali fattori che portano alla formazione di HC riguardano:

- overmixing (o overleaning);
- undermixing (o overrich);
- spray impingement;
- forma della camera di combustione.

OVERMIXING

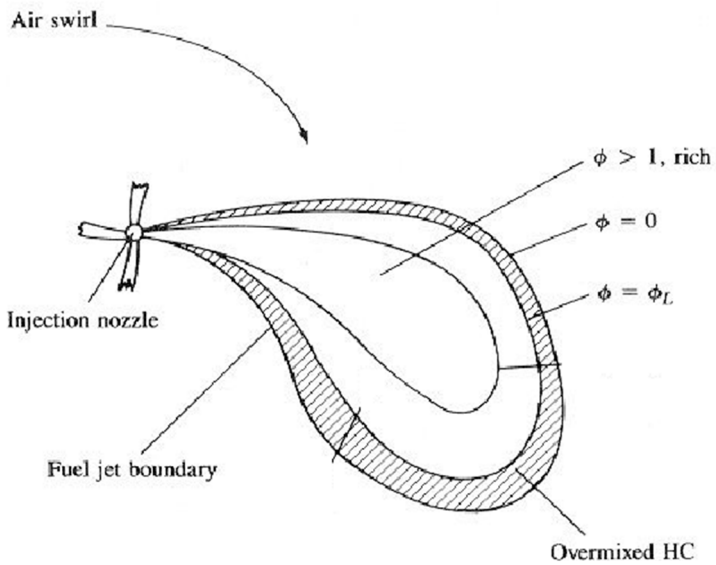


Figura 49: rapporto di equivalenza nelle diverse zone della fiamma diffusiva

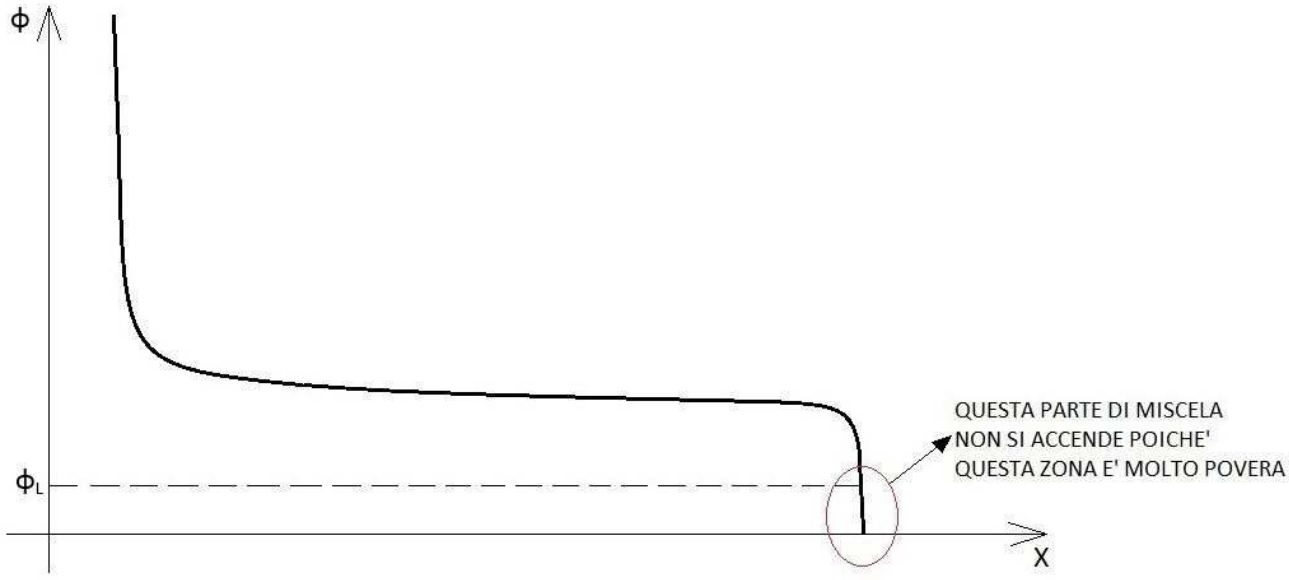


Figura 50: interpretazione grafica dell'overmixing

dove:

- ϕ_L = limite di accendibilità della miscela;
- X = distanza dalla punta dell'iniettore.

In prossimità del limite di accendibilità è presente una piccola porzione del getto in cui la miscela è troppo povera per auto accendersi e non in grado di sostenere il processo di combustione, consentendo a una buona parte di HC di sopravvivere al processo di combustione.
La parte di miscela che non si auto accende contribuisce così alla formazione di idrocarburi incombusti.
Si ha una correlazione tra il ritardo di accensione (quando si inietta combustibile il processo di combustione non si avvia subito) e la produzione di HC per overmixing: più è lungo il ritardo di accensione τ, più il diagramma presenterà un andamento sempre più allungato lungo l'ascissa e concentrato verso bassi valori di ϕ poiché la zona in cui si ha $\phi < \phi_L$ assume progressivamente una maggiore importanza.
Se aumenta τ gli idrocarburi incombusti generati a causa dell'overmixing aumentano; per ridurre il ritardo di accensione possono essere adottati alcuni accorgimenti come per esempio la variazione della temperatura di aspirazione o della densità della carica in camera di combustione.

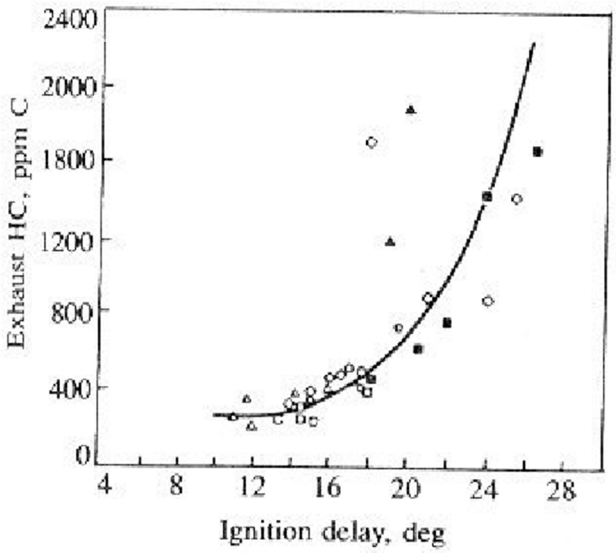


Figura 51: emissioni di HC al variare del ritardo d'iniezione

Il grafico riportato ribadisce quanto già affermato: all'aumentare del ritardo di accensione le emissioni di idrocarburi incombusti per overmixing crescono.
Una considerazione importante consiste nel fatto che non c'è una dipendenza lineare tra τ e gli HC emessi, ma addirittura un legame esponenziale che illustra la forte sensibilità delle emissioni di idrocarburi all'aumentare del ritardo di accensione.

Tipologie di combustione come la PCCI o HCCI sono caratterizzate da miscele che richiedono molto tempo per mescolarsi (in modo da avere una carica omogenea); si anticipa di parecchio l'iniezione di combustibile, τ risulta estremamente lunga e di conseguenza il fenomeno dell'overmixing assume maggior importanza sulla formazione di HC.

UNDERMIXING

All'interno della camera di combustione, così come possono essere presenti zone estremamente povere, se ne possono trovare anche alcune estremamente ricche: in questi casi il combustibile non riesce ad interagire bene con l'aria e il processo di combustione stenta ad avviarsi.

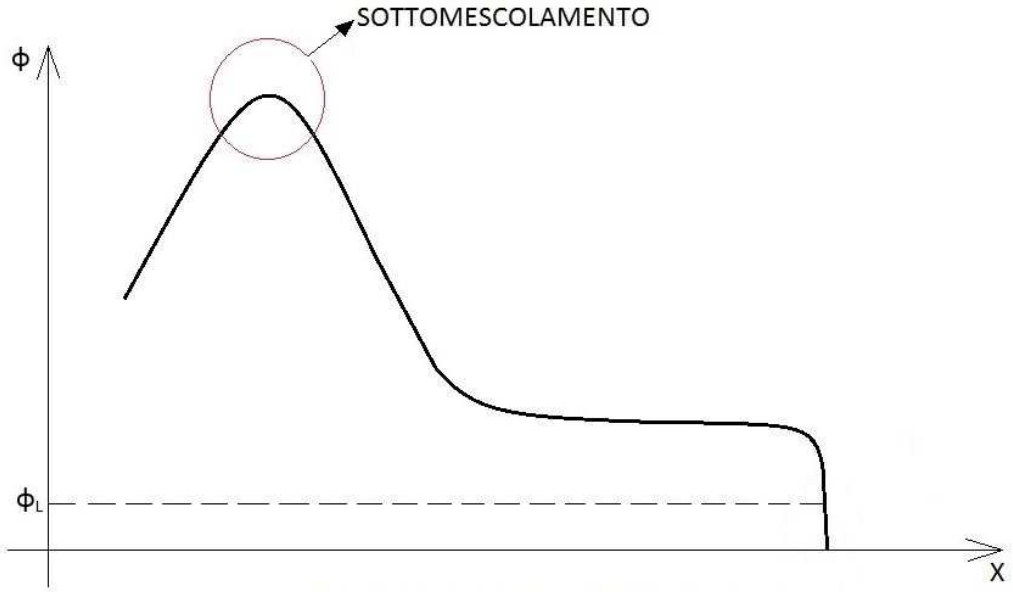


Figura 52: Interpretazione grafica dell'undermixing

L'iniezione a un certo punto si interrompe, il getto mammano si allontana dall'iniettore e una certa quantità di aria rimane intrappolata nei pressi della punta; non essendo più iniettato combustibile, per la conservazione della quantità di moto è altamente probabile che venga aspirata una maggiore quantità di aria. Di conseguenza si nota un lieve abbassamento del valore di ϕ in prossimità della punta dell'iniettore.
La combustione comunque procede e, nei pressi della punta dell'iniettore, ci sarà del combustibile che non avrà tempo sufficiente per miscelarsi con l'aria.
Le particelle di carburante iniettate per prime hanno invece più tempo per interagire bene con l'aria e non contribuiscono alle emissioni di idrocarburi incombusti.

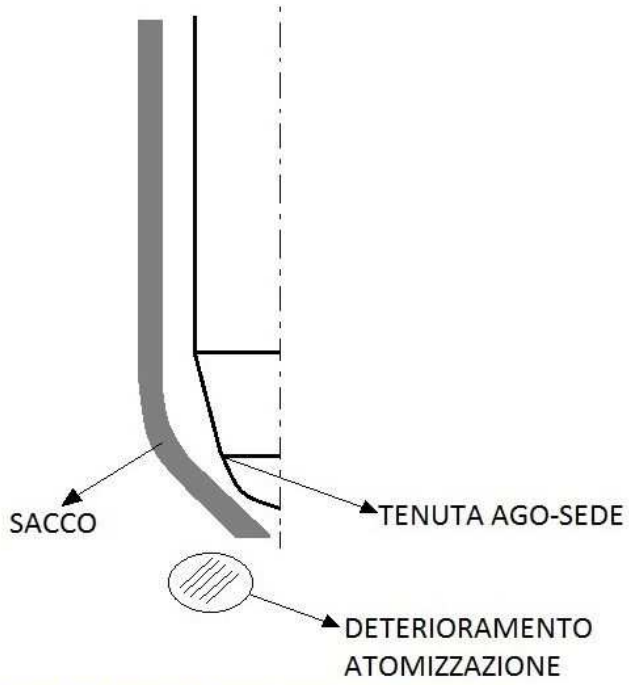


Figura 53: disegno di alcuni componenti di un iniettore

Alla chiusura dell'iniettore lo spillo si muove un po' in ritardo e questo porta a una condizione di spillamento in cui la pressione nel sacco del polverizzatore risulta minore di quella stabilita in condizioni di progetto.
L'atomizzazione del getto così deteriora e le gocce formate durante la chiusura dello spillo sono caratterizzate da una qualità inferiore rispetto alle gocce normali nello spray del getto: queste gocce deteriorate hanno meno tempo per mescolarsi con l'aria e finiscono nei pressi della punta dell'iniettore arricchendone la zona. Inoltre, subito dopo la chiusura, il sacco può contenere delle gocce di combustibile che possono dirigersi verso la camera di combustione, portando così alla produzione di idrocarburi incombusti.

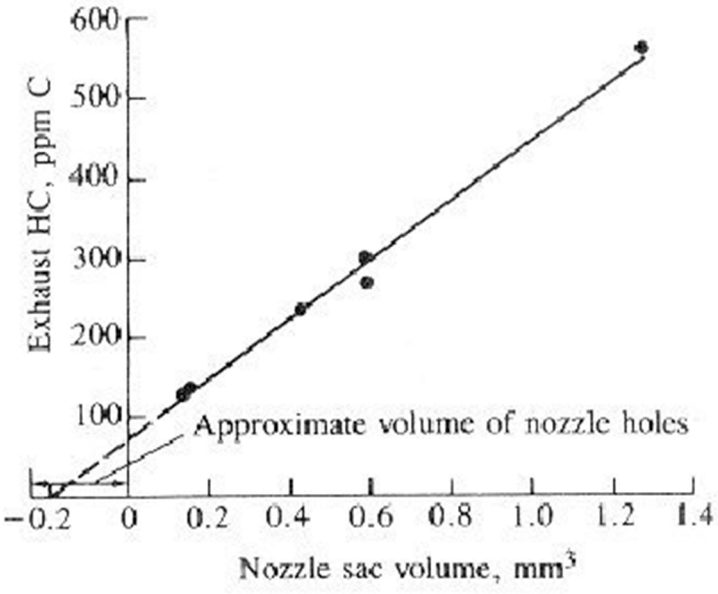


Figura 54: emissioni di HC al variare della dimensione del sacco

Il diagramma riporta le emissioni di HC al variare della dimensione del sacco; possiamo notare un andamento lineare in cui gli idrocarburi incombusti sono maggiori per dimensioni del sacco più voluminosi.

SPRAY IMPINGEMENT

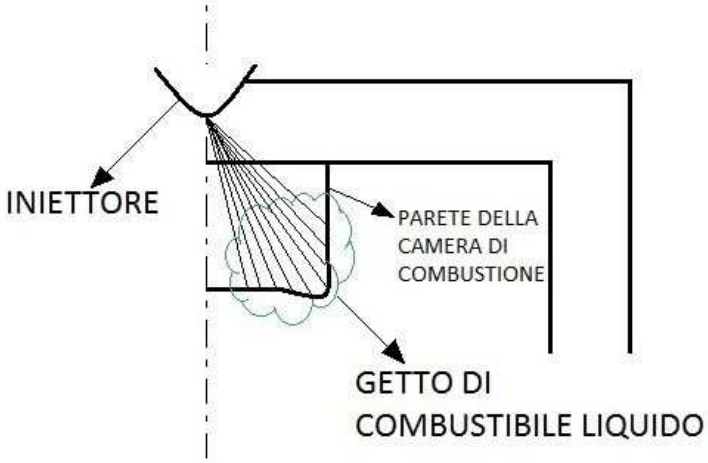


Figura 55: interpretazione grafica del fenomeno dello spray impingement

Se l'iniettore è troppo vicino alla parete della camera una parte di combustibile potrebbe impattarsi sulle pareti fredde e non evaporare; ne segue una formazione di HC dovuta al fenomeno di undermixing.

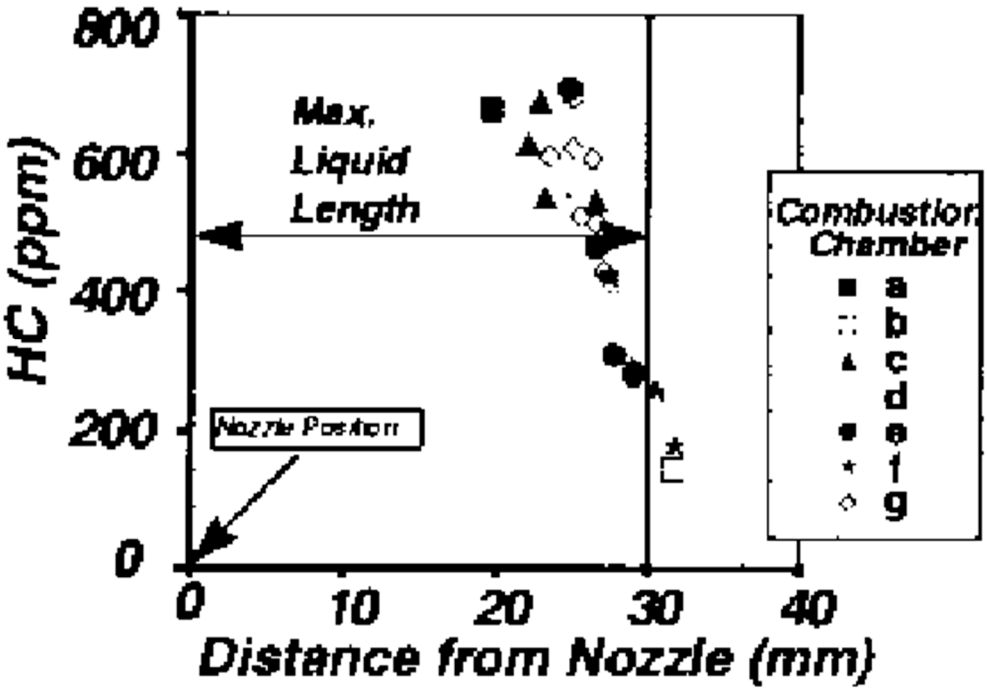


Figura 56: emissioni di HC in finzione della distanza tra parete e iniettore

Alcuni studi si sono soffermati sulla posizione della parete rispetto all'iniettore: fissata la penetrazione della fase liquida (30mm) sono state misurate le emissioni considerando differenti distanze tra la parete e il polverizzatore al variare della forma della camera di combustione.
Per distanze piccole il fenomeno dello spray impingement è piuttosto marcato, mentre se la parete si ritrova a una distanza maggiore tale fenomeno assume meno rilievo sulle emissioni di HC.
Si potrebbe pensare che tale problema si riconduce a un design dell'iniettore progettato in maniera errata, ma la penetrazione del getto dipende dalla condizione di funzionamento del motore: in base alla temperatura e alla densità in camera la penetrazione del getto varia, in particolare nel caso di temperature fredde all'interno del motore il getto fa più fatica ad evaporare e la penetrazione liquida del getto risulta maggiore.

Lo spray impingement allora influisce in maniera significativa sul fenomeno dell'undermixing in caso di bassa densità in camera di combustione e nel caso di avviamenti a freddo del processo di combustione.

Il processo di undermixing assume importanza a carichi elevati perché la zona terminale dell'iniezione presenta questo fenomeno: in un motore diesel il carico si regola variando solamente la quantità di combustibile e, a carichi parziali, le dosature sono molto povere, mentre ad alti carichi risultano prossime a valori stechiometrici.
A causa della notevole non omogeneità del motore, in corrispondenza di carichi elevati le zone del getto ricche si arricchiscono ulteriormente e possiedono una quantità di combustibile che non riesce a mescolarsi bene con l'aria.

La penetrazione del getto può essere influenzata anche da altri fattori:

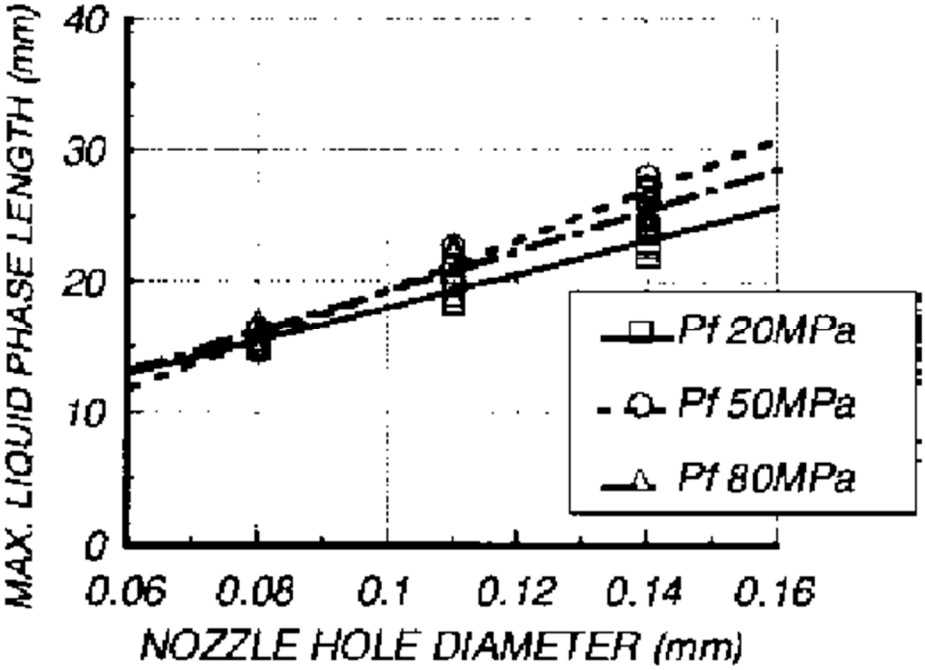


Figura 57: emissioni di HC al variare del diametro dei fori dell'iniettore

Considerando il diametro dei fori che costituiscono l'iniettore, all'aumentare del loro diametro la penetrazione del liquido cresce: oggi si tende a realizzare fori con diametro ridotto, perciò non costituisce un problema rilevante.
Occorre soffermarsi sulla pressione d'iniezione, che non influisce in maniera significativa sulla penetrazione liquida del getto ma contribuisce a un maggior intrappolamento dell'aria nella zona di miscela, in particolare quando la velocità di iniezione aumenta (il combustile trascina più aria perché evapora più rapidamente).

FORMA DELLA CAMERA DI COMBUSTIONE

La forma della camera di combustione può influire in maniera significativa sulle emissioni di idrocarburi incombusti.
In genere per motori Diesel la camera di combustione consiste in un pozzetto situato all'interno del cielo dello stantuffo, in modo da concentrare opportunamente l'aria per farla interagire bene con il combustibile iniettato.
Questo pozzetto deve essere il più largo possibile per ridurre il fenomeno legato allo spray impingement e appunto per concentrare meglio l'aria aspirata.

La camera di combustione può essere realizzata nei seguenti format:

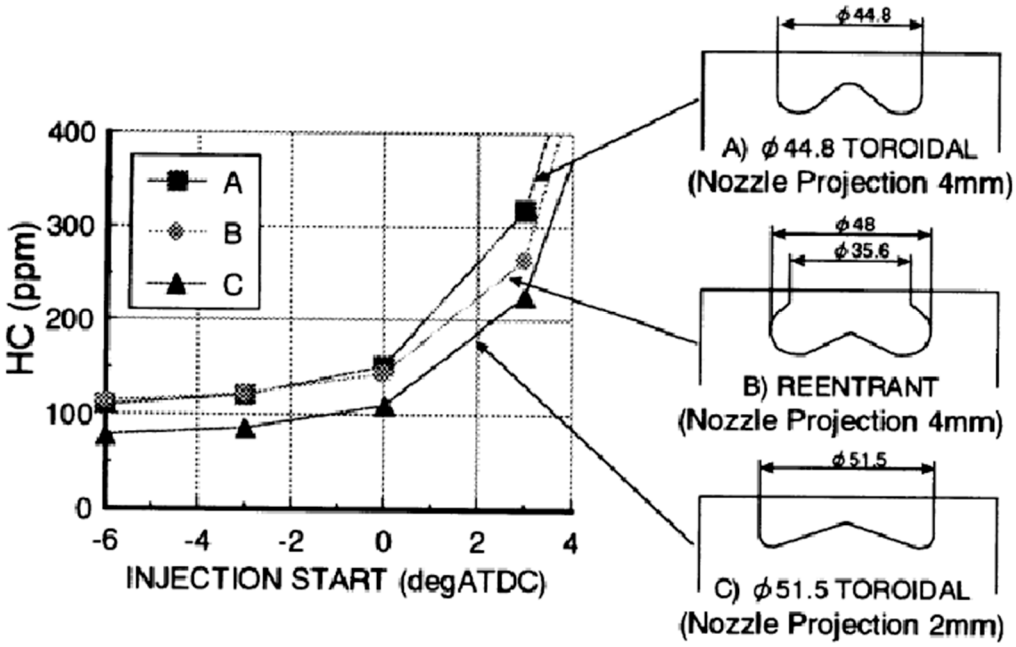


Figura 58: emissioni di HC al variare del SOI per differenti forme della camera di combustione

Al variare della forma della camera di combustione si osserva che, per iniezioni più convenzionali (in anticipo rispetto al PMS), la camera con profilo rientrante non risulta molto utile, mentre la tipologia toroidale C garantisce inferiori emissioni di HC grazie a un miglior utilizzo dell'aria e a una maggior riduzione del fenomeno dovuto all'impingement.
Il profilo rientrante (tipologia B) è più basso e profondo e concentra meglio l'aria aspirata rispetto alla configurazione toroidale; questa tipologia risulta utile in corrispondenza di iniezioni posticipate poiché riesce a preservare meglio l'aria presente all'interno del pozzetto e che tende ad essere estratta dallo squish inverso.

Non tutte le camere però hanno questa forma: in corrispondenza di carichi elevati non conviene concentrare tanta massa di aria nelle zone cave perché al centro non riesce a interagire al meglio con il combustibile.

Una volta che l'aria viene aspirata si può generare uno dei seguenti moti di flusso:

- moto di swirl;
- moto di tumble.

Il moto di swirl avviene attraverso un vortice elicoidale con asse che si mantiene più o meno parallelo a quello del cilindro; questo si genera in presenza di un condotto elicoidale o di un deflettore opportunamente orientato che esercita una componente tangenziale all'aria in ingresso.

Il moto di tumble invece si realizza nel caso di condotti tuffanti il cui vortice di aria possiede un'asse più o meno perpendicolare a quello del cilindro.
Entrambi i moti però non risentono della forma della camera di combustione, ma dipendono essenzialmente dalla geometria dei condotti di aspirazione.

La forma della camera assume maggiore importanza durante la fase di compressione; quando il pozzetto sale l'aria inizialmente contenuta nel cilindro viene forzata all'interno del pozzetto.

Se il pozzetto è ancora distante dal PMS, nel caso del moto di swirl il vortice si trasferisce dal cilindro all'interno del pozzetto e, per la conservazione del momento della quantità di moto, la sua velocità angolare aumenta.

Più è stretto il pozzetto, maggiore risulterà la velocità angolare del vortice e di conseguenza il moto di swirl sarà maggiormente intensificato.

Una volta che lo stantuffo giunge al PMS l'aria subisce il moto di squish; all'interno del cielo dello stantuffo si genera un moto vorticoso toroidale.

Per la forma della camera di combustione dei motori ad accensione per compressione il moto di swirl è il più importante; tale moto si genera non solo durante la fase di aspirazione ma anche durante lo scarico e, in questo caso, il vortice ruota in verso opposto rispetto alla fase di aspirazione (squish inverso).

Il moto di squish genera energia cinetica all'interno della carica e provoca 2 effetti:

- trasporto di aria all'interno della zona di combustione;
- trasferimento dell'energia cinetica da grandi a piccoli vortici generando turbolenza di flusso.

Lo squish diretto porta benefici in quanto l'aria all'interno dell'area di squish viene portata all'interno del pozzetto.
Lo squish inverso prende ciò che c'è nel pozzetto e lo porta nell'area di squish: nel pozzetto vi sono presenti dei prodotti di combustione parziali e alcuni di questi potrebbero non aver preso parte al processo di combustione.
Se alcuni di questi non hanno ancora bruciato questi non lo faranno perché finiscono nell'area di squish che in genere non è calda, poiché questa si ritrova distante dalla punta dell'iniettore e vicina alle pareti della camera di combustione.
Se nel pozzetto ci fossero particelle carboniose queste, una volta arrivate nell'area di squish, interagirebbero con l'aria e si ossiderebbero.

Di conseguenza il moto di squish inverso deve essere calibrato opportunamente in modo da trarre benefici in termini di efficienza di combustione e in questione di emissioni: tutto questo lo si effettua modificando la forma della camera di combustione, in modo da poter coinvolgere solo i gas che hanno preso parte al processo di combustione.
Camere che possiedono una forma rientrante servono per controllare in maniera opportuna il moto di squish inverso.

CO

Le emissioni di monossido di carbonio in genere non sono così importanti nel caso di motori ad accensione per compressione, ma per tipologie di combustione in cui le iniezioni vengono effettuate con ampi anticipi di iniezione e con dosature prossime a valori stechiometrici le emissioni di CO risultano decisamente maggiori rispetto a un processo di combustione convenzionale.

Di seguito vengono illustrati i meccanismi di formazione responsabili della formazione del CO nel caso di motori ad accensione comandata.

Il processo di combustione avviene in 3 step:

- conversione del combustibile in idrocarburi intermedi;
- ossidazione di questi dapprima in aldeidi, in chetoni e infine in CO;
- ossidazione finale del CO in CO_2.

Le prime due fasi avvengono molto velocemente, mentre la terza richiede decisamente più tempo: il processo di conversione in anidride carbonica è governato dalla temperatura presente all'interno della camera di combustione e le concentrazioni di CO e CO_2 dipendono dall'equilibrio chimico.
Tale equilibrio dipende dalla disponibilità di ossigeno e proprio dalla temperatura in particolare se questa aumenta l'equilibrio della reazione di dissociazione si sposta verso la concentrazione di CO.

In sintesi, il processo è governato dalla cinetica chimica il cui target ideale consiste nel raggiungimento dell'equilibrio chimico, influenzato a sua volta dalla temperatura e dalla velocità con la quale si raggiunge.
La temperatura influenza anche la concentrazione delle specie chimiche in quanto a basse temperature viene agevolata la formazione di CO_2, viceversa quella di CO.

Il processo di formazione di CO può essere presentato in maniera simile a quanto esposto nel capitolo dedicato ai meccanismi di formazione di NO_x:

$$(1) \qquad RH \rightarrow R \rightarrow RO_2 \rightarrow RCHO \rightarrow CO$$

La prima catena di reazioni mostra come l'idrocarburo diventa inizialmente un radicale (o idrocarburo) intermedio, in seconda fase si trasforma in un'aldeide, poi in chetone e infine in CO: si suppone che tutto questo avvenga con una elevata velocità di reazione e che la concentrazione di CO raggiunga la condizione di equilibrio alla temperatura di combustione.

Le successive due reazioni sono quelle che governano l'equilibrio tra CO e CO_2:

$$(2) \qquad CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$$

$$(3) \qquad CO_2 + O \leftrightarrow CO + O_2$$

La formazione di CO_2 viene favorita nella prima reazione se l'equilibrio si sposta verso destra, nella seconda invece se si dirige verso sinistra.
L'ossidazione del CO avviene più lentamente rispetto al processo inverso poiché la temperatura all'interno della camera di combustione non diminuisce rapidamente; di conseguenza il CO non ha sufficiente tempo per ossidare e non si verifica una completa trasformazione del CO in CO_2.

L'incompleta ossidazione del CO può avvenire nel caso di combustioni con miscele ricche (per effetto della carenza di ossigeno) o durante la rapida espansione dei gas combusti (questa fase della combustione determina il congelamento della reazione finale di ossidazione).

Considerando la variazione di concentrazione di CO rispetto al tempo:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1^-[CO_2]_e[H]_e - k_1^+[CO][OH]_e + k_2^+[CO_2]_e[O]_e - k_2^-[CO][O_2]_e$$

Esprimendo le velocità di reazione come $R_1^+ = k_1^+[CO]_e[OH]_e = k_1^-[CO_2]_e[H]_e = R_1^- = R_1$ e $R_2^+ = k_2^+[CO_2]_e[O]_e = k_2^-[CO]_e[O_2]_e = R_2^- = R_2$ si ottiene:

$$\frac{d[CO]}{dt} = R_1^- - R_1\frac{[CO]}{[CO]_e} + R_2 - R_2\frac{[CO]}{[CO]_e} = (R_1 + R_2)(1 - \frac{[CO]}{[CO]_e})$$

Anche in questo caso l'equilibrio viene raggiunto dalle specie che derivano dal processo di combustione, in particolare tale condizione è raggiunta da tutti i composti tranne il CO.

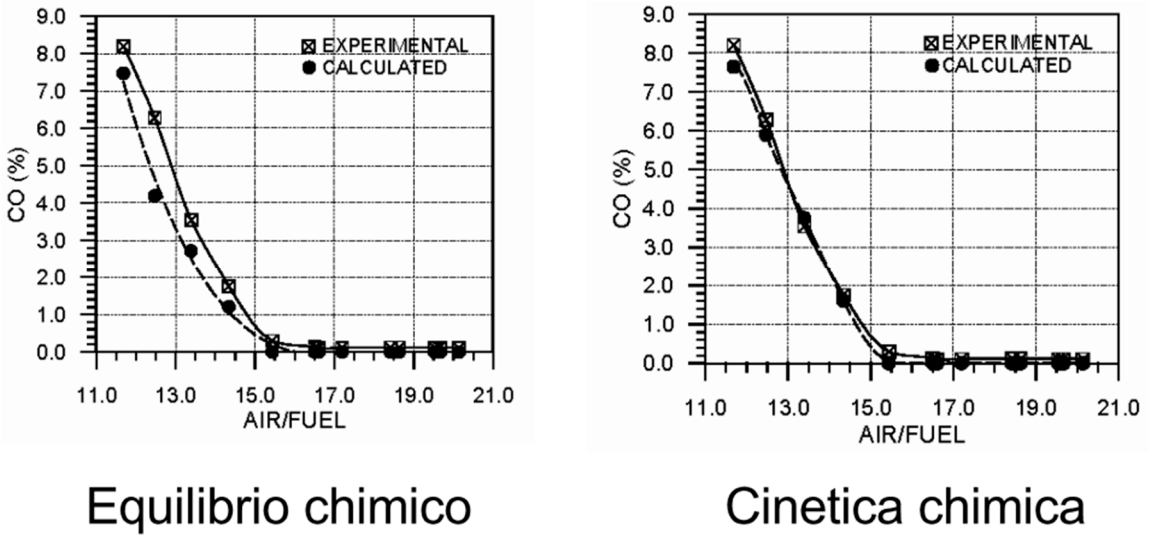


Figura 59: emissioni di CO, confronto tra teoria dell'equilibrio chimico e modello della cinetica chimica

I grafici riportati si riferiscono alla quantità di CO misurata a monte del sistema di post trattamento al variare del rapporto tra massa di aria aspirata e di combustibile iniettato sia dal punto di vista sperimentale, sia da quello del calcolo: in riferimento a quest'ultimo aspetto, a sinistra si considera il caso in cui si assume che il CO raggiunge l'equilibrio chimico, mentre a destra si fa riferimento al modello cinetico chimico introdotto poc'anzi.
Si osserva immediatamente che l'assunzione sul raggiungimento dell'equilibrio chimico della concentrazione di CO discosta dai risultati sperimentali, di conseguenza risulta più rilevante il modello cinetico chimico in cui il CO non raggiunge l'equilibrio.
Di conseguenza i processi che determinano la formazione di CO allo scarico sono governati dalla cinetica chimica.

Per miscele povere con ($\alpha > \alpha_{st}$) gli HC che si dirigono allo scarico possono subire anche loro un'ossidazione parziale che, a causa della presenza di temperature più basse, può interrompersi a un certo punto.
Se questo evento accade in genere capita al livello del CO: il modello della cinetica chimica non tiene conto di questo fenomeno nel povero, quindi occorre considerare anche il contributo di CO che deriva dal processo di ossidazione degli HC.

Per miscele stechiometriche si nota una maggiore differenza tra il modello cinetico-chimico e i risultati sperimentali per il fatto che il modello non tiene conto delle diverse dosature tra i cilindri (alcuni lavorano con miscele più ricche, altre con dosature più povere).
Uno sbilanciamento di dosatura verso il ricco influisce maggiormente sulle emissioni di CO rispetto al caso in cui il processo di combustione tende a svilupparsi con miscele più povere.

Il modello cinetico-chimico potrebbe essere ampliato considerando 3 ulteriori reazioni, ma il loro contributo sulla formazione di CO è piuttosto marginale poiché coinvolgono molecole differenti e possiedono velocità di reazione decisamente più basse:

$$(1) \qquad H + H + M \leftrightarrow H_2 + M$$

$$(2) \qquad H + OH + M \leftrightarrow H_2O + M$$

$$(3) \qquad H + O_2 + M \leftrightarrow HO_2 + M$$

STRUMENTAZIONE PER LA MISURA DEGLI INQUINANTI

NO_x

ANALIZZATORI NDIR (NON DISPERSIVE INFRARED DETECTORS)

Questi strumenti vengono usati per la misura delle concentrazioni di CO e CO_2 e garantiscono una certa ripetibilità di misura.
Il principio di funzionamento si basa sulla seguente legge: un gas, esposto a radiazioni infrarosse, assorbe solo quelle di una particolare lunghezza d'onda, legata alle caratteristiche e alla struttura del gas.

Di seguito si riporta una figura che illustra come è strutturato un analizzatore NDIR:

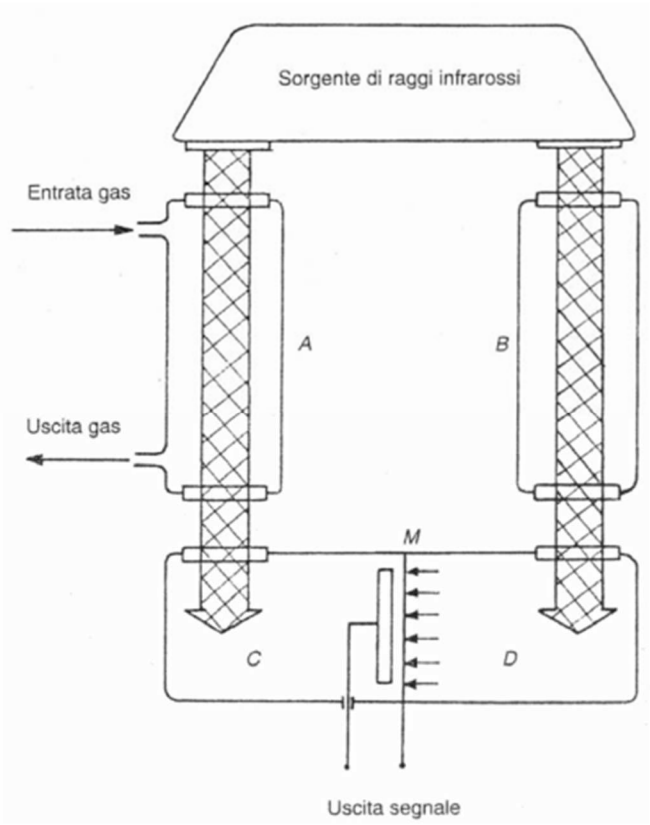


Figura 60: schema generico di un analizzatore NDIR

Le celle C e D sono quelle di misura e contengono una certa quantità gas uguale alla tipologia di inquinante che si vuole misurare (per esempio se si misura la concentrazione di CO tali celle sono piene di monossido di carbonio).

Le altre 2 celle (A e B) ci sono 2 volumi; nella B è presente in genere un gas trasparente alla radiazione infrarossa (per esempio N_2), l'altra contiene una certa portata di gas di scarico che contiene la tipologia di inquinante di cui si vuole misurare la concentrazione.

Supponendo di misurare il CO, a partire dalla sorgente di infrarossi si generano dei raggi che si dirigono verso le celle C e D: il raggio che attraversa la cella B non risente minimamente della quantità di gas presente (poiché l'azoto è trasparente alle radiazioni) e una volta giunto nella cella di misura D assorbe un certo quantitativo di energia lungo una certa lunghezza d'onda. Di conseguenza il gas presente nella cella D si riscalda e la sua temperatura e pressione aumentano.

Il raggio che invece si dirige verso la cella C non è detto che assorba la stessa energia del gas presente nella D poiché dipende dalla quantità di CO presente nei gas di scarico: in genere il CO presente nella cella D assorbe meno energia di quello presente nella cella D e quindi si scalderà di meno.

Le celle C e D sono separate da una membrana flessibile che si deforma in base alla pressione esercitata dal CO in C e in D: siccome la pressione è più alta in D essa si deforma verso la cella C.
Questa membrana consiste in un condensatore la cui distanza tra le armature del condensatore varia in base a come si deforma la membrana, con conseguente variazione della sua capacità e della tensione in uscita. La tensione è legata al quantitativo di CO presente nei gas discarico: mammano che la concentrazione di CO emessi aumenta la tensione in uscita del condensatore si incrementa.

Il principio di funzionamento può essere rappresentato dalla seguente relazione:

$$E_a = E_i(1 - e^{-kcL})$$

dove:

- E_a è l'energia assorbita dal gas contenuto nelle celle C e D (è una frazione della sorgente di raggi infrarossi emessa);
- E_i è l'energia dei raggi infrarossi;
- k è il coefficiente di assorbimento del gas di scarico;
- c è la concentrazione della specie di interesse;
- L è la lunghezza della cella.

La relazione riportata non è lineare ma, assumendo che kcL << 1 l'espressione può essere semplificata nel modo seguente:

$$E_a = E_i(1 - e^{-kcL}) \approx E_i kcL$$

in questo modo, mantenendo invariati L, k e i l'energia assorbita è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie inquinante in esame.
Quindi, facendo opportune approssimazioni, questi strumenti possono riportare un andamento lineare tra la percentuale di CO presente nei gas di scarico e la tensione in uscita dal condensatore, anche se nella realtà questo non accade quasi mai.

Dal pinto di vista costruttivo reale lo strumento ha due componenti in più: il chopper e una cella filtro.

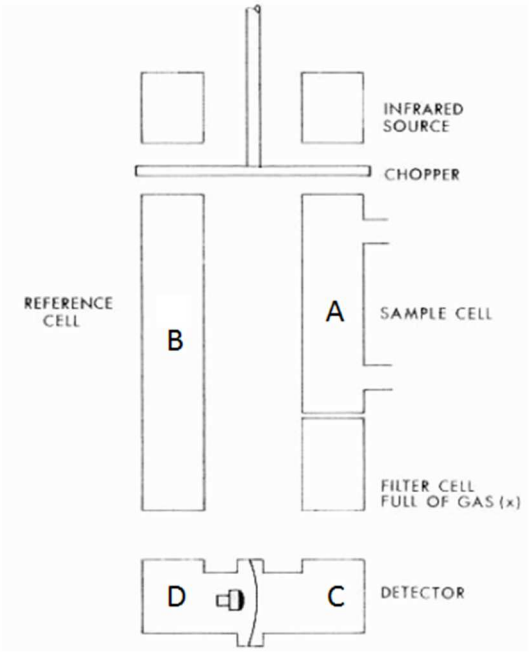


Figura 61: schema reale di un analizzatore NDIR

La cella filtro ha il compito fondamentale, attraverso un gas che potenzialmente può interferire con la specie inquinante in esame (nel caso in cui si misura la quantità di CO emessa la cella filtro contiene CO_2), di annullare il contributo di energia assorbito dall'anidride carbonica in modo da evitare che questo fenomeno interferisca con l'assorbimento di energia del monossido di carbonio.

Il chopper invece consiste in un disco dotato di alcune finestre e collegato ad un alberino la cui frequenza di rotazione si aggira sui 3 o 4 Hz; la sua funzione consiste nell'interrompere i raggi di luce emessi che si dirigono verso le celle di misura in modo che il segnale in output sia pulsante e non continuo.
Una tensione alternata infatti può essere rettificata evitando così di amplificare eventuali segnali di disturbo.

Le pareti delle celle di misura C e D sono termostatizzate per evitare che il gas scambi energia con le pareti degli analizzatori, altrimenti eventuali flussi termici a parete possono alterare la misura di concentrazione dei gas inquinanti: in questi strumenti esistono dei segnali di allarme che intervengono qualora la temperatura delle pareti oltrepassa il range di tolleranza.

All'interno degli analizzatori NDIR è presente una certa quantità di vapor acqueo che potrebbe causare 2 problemi:

- interazione del vapor acqueo con CO e CO_2;
- possibilità di condensazione del vapor acqueo.

Per evitare che il vapor acqueo interagisca con CO e CO_2 si potrebbe introdurre un'ulteriore cella filtro, mentre il secondo inconveniente può essere risolto introducendo un frigo a monte dello strumento in modo che i gas di scarico inizialmente lo attraversano, l'acqua condensa e all'interno della cella A entrano solo gas secchi.

Gli analizzatori NDIR quindi effettuano misurazioni solo sulla quantità di gas secchi, a differenza di altri strumenti che invece lavorano con gas umidi: il risultato viene espresso sottoforma di concentrazione in volume.

Questi strumenti in teoria potrebbero essere usati anche per la misurazione degli HC, ma ci sono 2 problemi:

- scelta dell'idrocarburo di riferimento;
- sovrapposizione delle lunghezze d'onda dei vari idrocarburi.

La normativa di omologazione infatti sconsiglia l'uso degli analizzatori NDIR e impone l'uso dei sistemi FID per la misurazione degli idrocarburi incombusti emessi.

ANALIZZATORI CLD (CHEMIOLUMINESCENCE DETECTORS)

Per misurare le quantità di NO_x emessi si usano degli strumenti che si basano sul principio della chemio-luminescenza, un processo in base al quale vengono emessi dei fotoni durante una reazione chimica.

Di seguito vengono riportate le reazioni chimiche che descrivono tale processo:

$$(1) \qquad NO + O_3 \leftrightarrow NO_2 + O_2$$

$$(2) \qquad NO + O_3 \leftrightarrow NO_2^* + O_2$$

$$(3) \qquad NO_2^* \rightarrow NO_2 + fotone$$

$$(4) \qquad NO_2^* + M \leftrightarrow NO_2 + M^*$$

Il composto NO reagendo con O_3 può dare luogo a 2 differenti reazioni: dalla prima si ottiene NO2 normale, nella seconda invece è presente una molecola di NO_2 eccitata elettronicamente tra i prodotti (NO_2*).

Lo stato eccitato indica che un elettrone è passato a un orbitale con potenziale più elevato rispetto a quello presente nell'orbitale di base.

Fissando la temperatura è possibile intuire se il composto NO da vita alla prima o alla seconda reazione, in particolare per temperatura ambiente si ottiene NO_2 allo stato normale e mammano che la temperatura sale la seconda reazione assume maggior rilievo.

NO_2 eccitato è un composto non stabile, di conseguenza tende subito a tornare all'orbitale di partenza emettendo un fotone lungo una lunghezza d'onda ben precisa.

La reazione 4 presenta un rischio; potrebbe succedere che prima di emettere il fotone il composto eccitato urti un'altra molecola eccitandola e in seguito questa potrebbe emettere il fotone lungo un'altra lunghezza d'onda. Tutto questo è da evitare in quanto non si avrebbe la possibilità di individuare il fotone sulla lunghezza d'onda specifica e gli ossidi di azoto emessi.

Il numero di fotoni individuato sulla lunghezza d'onda specifica è proporzionale agli NO, perciò in base a quanti fotoni sono presenti è possibile stabilire il quantitativo di NO presente nella miscela.

Per svolgere correttamente la misura occorre avere una temperatura costante, altrimenti la proporzione di NO2 eccitati varierebbe, quindi a parità di NO_2* il numero di fotoni emessi dipende dalla temperatura del reattore e non dalla concentrazione di NO_2*.

Inoltre il reattore deve possedere un numero contenuto di terze molecole che non siano O_3 o NO in modo da ridurre le possibilità di urti tra NO_2* e altre molecole; la presenza ridotta di queste molecole si può realizzare attraverso una pompa a vuoto introdotta a monte dello strumento di misura.

Si riporta di seguito una figura dello strumento di misura:

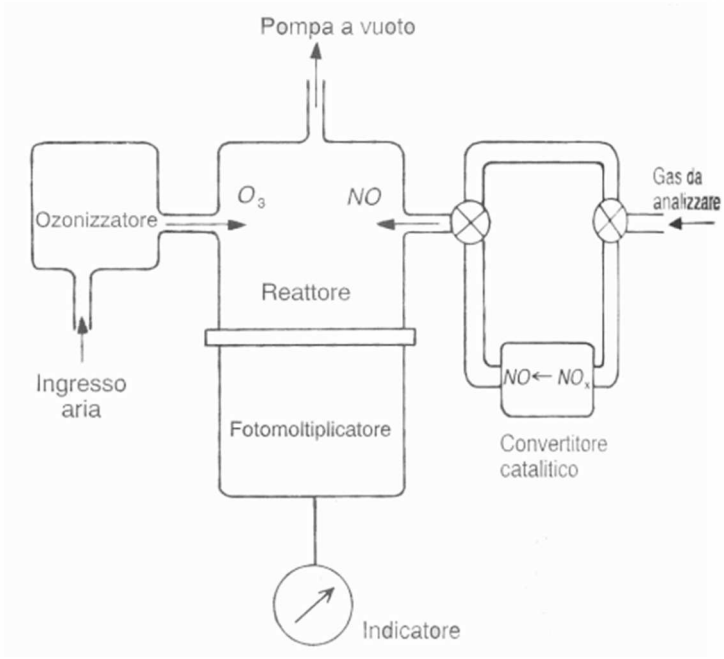


Figura 62: schema generico di un analizzatore LCD

La pompa a vuoto controlla la pressione nella camera di reazione, aspirando in essa ozono e il gas campione: l'ozono viene generato con una scarica elettrica o un intenso fascio di raggi UV in ossigeno puro (o aria) a bassa pressione. L'emissione di luce nel reattore viene misurata da un fotomoltiplicatore e successivamente convertita in un segnale elettrico:

$$I \propto \frac{[NO][O_3]}{M}$$

L'intensità di luce misurata è proporzionale alla concentrazione di NO perché abbiamo visto che ogni NO emette un fotone, concentrazione di ozono e inversamente proporzionale a M. Da questo si deduce che per piccoli valori di M e mantenendo invariata la concentrazione di O_3 la corrente è direttamente proporzionale al monossido di azoto.

Per motori ad accensione per compressione occorre misurare anche la quantità di NO_2 e questo lo si può fare inviando, azionando alcune valvole, i gas da analizzare in un convertitore catalitico, il cui compito consiste nel convertire NO_2 in NO.

Perciò lo strumento di misura rileva solo gli NO se il convertitore catalitico viene bypassato, viceversa si individuano anche gli NO_2 presenti nei gas di scarico.

L'ozono viene ottenuto in loco prendendo una bombola di O_2 che viene investito da una serie di raggi ultravioletti, o semplicemente si potrebbe usare direttamente una bombola piena di O_3.

Anche per questo strumento occorre effettuare la calibrazione per l'azzeramento e per l'impostazione del fondo scala; nel primo caso si fa passare N_2 al posto del gas da analizzare, mentre nell'altro si introducono degli NO_x noti legati al fondo scala che si vuole valutare.

HC

ANALIZZATORI FID (FLAME IONIZATION DETECTORS)

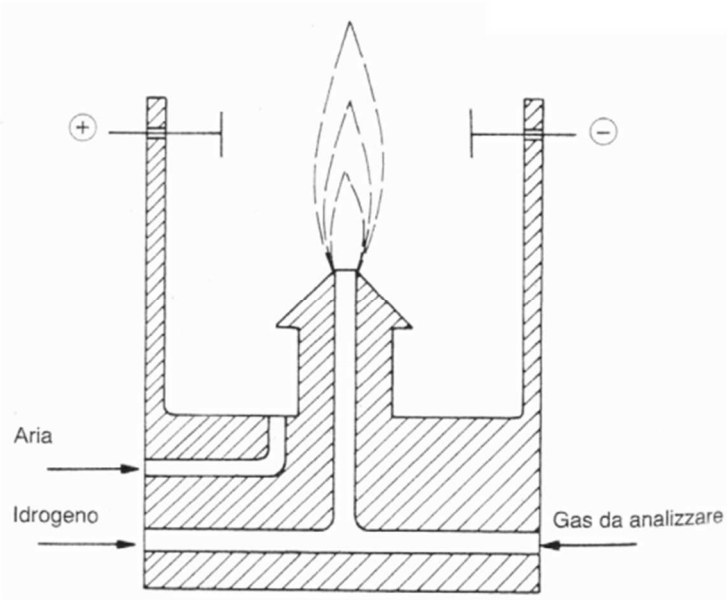


Figura 63: schema generico di un FID

Il sistema FID consiste in un analizzatore a ionizzazione di fiamma che conta una certa quantità di ioni.
La fiamma viene generata dalla combustione tra idrogeno e aria; poiché l'idrogeno non contiene carbonio la fiamma, in assenza di gas da analizzare, non produce ioni.
Per garantire il corretto funzionamento dello strumento occorre adottare una serie di accorgimenti: l'aria usata deve essere sintetica e non contaminata, altrimenti potrebbe contenere degli HC ausiliari che influiscono sulla produzione di ioni; tale fenomeno andrebbe ad alterare la misura effettiva degli HC presenti nei gas da analizzare e per evitare ciò si usano bombole di idrogeno e ossigeno in proporzione identica alla quantità presente nell'aria ambiente.

Nel momento in cui si effettua l'analisi di un gas di scarico, all'interno dell'analizzatore FID viene introdotta una certa portata di idrocarburi incombusti che ovviamente contiene atomi di carbonio; successivamente il carbonio introdotto viene ossidato dalla fiamma e contribuisce alla produzione di ioni.
La fiamma si ritrova in un ambiente dove sono presenti un polo positivo (+) e uno negativo (-) e, non appena il circuito si chiude, gli ioni formati vengono attirati dagli elettrodi: si genera quindi una corrente elettrica I proporzionale al numero di ioni presenti, di conseguenza ci si può ricondurre alla quantità di atomi di C presente negli idrocarburi incombusti.

La corrente I è proporzionale al numero di ioni che a loro volta sono proporzionali alla quantità di atomi di C presenti nel campione di inquinante da analizzare: questo concetto può essere riassunto nella seguente espressione:

$$I = r[C_n H_n]Q$$

dove:

- I è la corrente elettrica;
- r=αn (risposta del FID);
- Q rappresenta la portata in volume dei gas di scarico da analizzare;
- $[C_nH_m]$ indica la concentrazione molare dell'idrocarburo.

Dalla relazione riportata si osserva che il numero di ioni non dipende solo dalla concentrazione di HC, ma anche da altri importanti fattori come la risposta dello strumento di misura.

Per garantire la corretta misura dell'inquinante in esame è anche indispensabile mantenere Q costante: ecco che lo strumento è dotato di un regolatore di portata, regolatore che in genere consiste in una valvola composta da uno strozzatore di sezione regolabile e da una regolatrice di pressione che mantiene costante il Δp ai capi dello strozzatore. Variando la sezione di passaggio e garantendo un Δp invariato si riesce a regolare la portata dei gas che attraversa lo strumento.

Se α si mantiene costante al variare di allora I è proporzionale al numero di atomi di $[C_nH_m]$ e, indipendentemente dal tipo di idrocarburo che si analizza, il valore di α deve essere lo stesso, altrimenti il concetto di proporzionalità diretta tra I e il numero di ioni non sarebbe più vero: le misurazioni svolte, indipendentemente dal tipo di idrocarburo, devono essere caratterizzate dallo stesso valore di α.

Si riportano di seguito i valori di α per diverse tipologie di idrocarburi:

Molecola	Risposta FID (normalizzata rispetto al propano)
Alcani	0.97-1.05
Aromatici	0.97-1.12
Alchini	0.99-1.03
Alcheni	1.07
Ossigeno (negli alcoli)	0.23-0.68

Tabella 2: risposta del FID per differenti tipologie di idrocarburi

Ogni valore di α viene normalizzato rispetto a un idrocarburo di riferimento; in merito a ciò l'idrocarburo di riferimento scelto è il propano.
Si osserva un valore di α sostanzialmente costante ad eccezione del caso di composti ossigenati: considerando per esempio gli alcoli, questi possiedono atomi di carbonio legati ad ossigeno e difficilmente riescono a produrre ioni.
Tuttavia l'attenuazione può essere ridotta utilizzando una miscela di idrogeno+elio anziché una costituita da idrogeno puro, quindi normalmente questi strumenti possiedono combustibili composti da 50% di idrogeno e 50% di elio, ma in base a come viene costruito lo strumento le percentuali di idrogeno ed elio possono cambiare.

La veridicità sulla proporzionalità diretta tra I e $[C_nH_m]$ dipende anche a come viene realizzato lo strumento: le cariche elettriche (ioni) infatti potrebbero ricombinarsi prima di arrivare agli elettrodi e questo processo potrebbe essere agevolato da un'eventuale presenza di vapor acqueo.
Il getto di combustibile misto ad aria potrebbe uscire dall'ugello a una velocità così elevata da far sì che la fiamma si realizzi in una zona distante dagli elettrodi e molti ioni potrebbero non raggiungere gli elettrodi.

Di conseguenza occorre calcolare attentamente la velocità di fuoriuscita dall'ugello affinché la fiamma non si realizzi in una zona distante dagli elettrodi.

Inoltre possono esserci campi elettrici troppo intensi che portano a moltiplicazioni di cariche, o si potrebbero realizzare delle zone di ristagno della corrente fluida dove si crea una zona con densità di carica troppo elevata: nel secondo caso il campo elettrico avrebbe notevoli difficoltà ad attrarre le cariche elettriche.

Quindi se lo strumento viene progettato in maniera adeguata si garantisce un'ottima linearità tra la corrente elettrica e la concentrazione di idrocarburi incombusti:

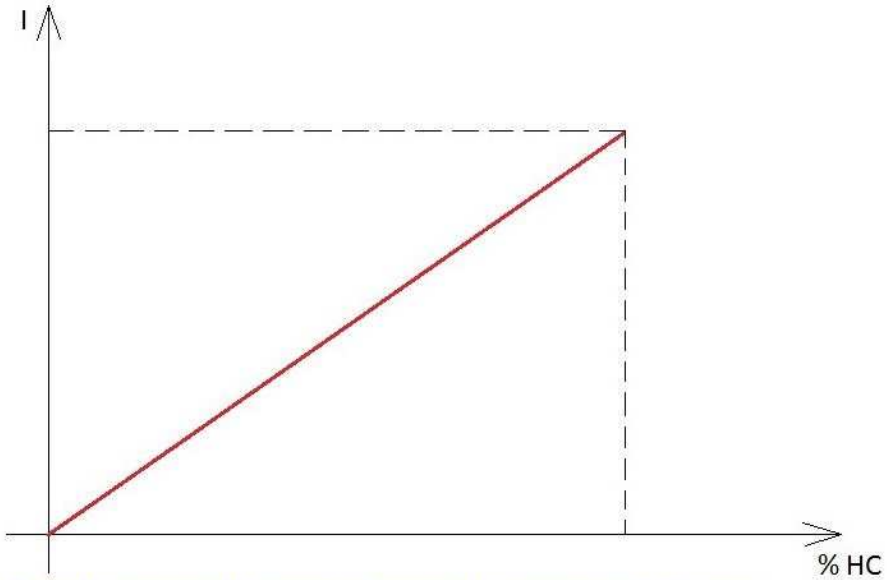


Figura 64: proporzionalità diretta tra la corrente I e la percentuale di HC emessi

La caratteristica lineare può essere ottenuta a patto che lo strumento di misura venga prima calibrato (si misura lo zero e si imposta il fondo scala): questa fase preliminare consiste nel far passare all'interno dello strumento un gas privo di idrocarburo (in genere aria cromatografica), mentre per impostare correttamente il fondo scala si utilizza un idrocarburo come span gas (per esempio il propano).

Il risultato da esprimere in genere consiste in un valore di concentrazione in C1 ma, se come span gas si usa il propano, occorre passare da un valore di concentrazione in C3 a un valore espresso in C1: è sufficiente moltiplicare per 3 il valore espresso in termici di C1 poiché in C3 sono servono 1000 ppm che per generare la corrente elettrica I all'interno del FID.

Lo strumento di misura in questione, soprattutto nel caso dei motori ad accensione per compressione, può presentare alcune problematiche: nel caso di condotti di prelievo molto lunghi e in corrispondenza di basse temperature gli HC possono condensarsi assieme all'acqua e non raggiungere lo strumento di misura, con conseguente sottostima della quantità di HC rilevati.
A ciò si aggiunge anche il fatto che le successive misure potrebbero essere influenzate dalla linea contaminata in quanto questa potrebbe successivamente rilasciare gli idrocarburi incombusti che in precedenza non si erano diretti verso il FID (in questo caso si verifica una sovrastima di misura).
Le linee di campionamento e lo strumento stesso quindi vengono riscaldati a una temperatura di circa 190° C in modo da mantenere l'acqua allo stato di vapore.

Gli analizzatori FID non sono in grado di individuare le tipologie di HC presenti nel campione misurato; per avere un'indicazione sulla tipologia di idrocarburi occorre utilizzare un gas cromatografo o uno spettrometro di massa.

La normativa ultimamente ha iniziato a richiedere la distinzione tra idrocarburi incombusti totali (THC) e metanici (MHC) e per misurare la seconda tipologia si introduce una configurazione di misura in cui sono presenti 2 FID in parallelo e un cutter in linea a uno due.
Questo cutter consiste in un fornetto catalitico che ossida tutti gli idrocarburi incombusti tranne il metano, permettendo così al FID in serie di rilevare gli MHC.

O_2

ANALIZZATORI PARAMAGNETICI

Questa tipologia di strumenti risulta utile per misurare la quantità di ossigeno presente nei gas di scarico: questi analizzatori sfruttano le proprietà paramagnetiche dell'ossigeno, ovvero la sua capacità di assumere un'intensità di magnetizzazione con verso concorde a quello del campo magnetico in cui viene immerso.
Le proprietà paramagnetiche possedute dall'ossigeno dipendono essenzialmente dal fatto che nell'orbitale più esterno sono presenti 2 elettroni e la molecola di O_2 si comporta come un dipolo magnetico attratto dal campo magnetico stesso.

Esistono 2 tipologie di analizzatori in grado di sfruttare queste proprietà paramagnetiche dell'ossigeno:
- analizzatori magneto-dinamici;
- analizzatori termomagnetici.

ANALIZZATORI MAGNETO-DINAMICI

Oggi questa tipologia di analizzatori è di gran lunga quella più frequente ed utilizzata:

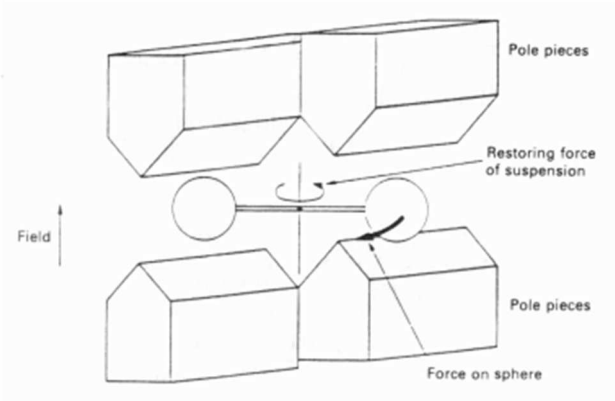


Figura 65: schema generico di un analizzatore magneto-dinamico

Sullo strumento è presente un corpo magnetico dotato di 2 sfere diamagnetiche montato su un filo di quarzo e posizionato all'interno di un campo magnetico non uniforme generato dalla presenza di alcuni magneti permanenti. Le sfere di questo corpo vengono prima respinte dal campo e successivamente bilanciate dalla coppia scaturita dalla torsione del sistema di sospensione, in particolare tale coppia bilancia la forza repulsiva

esercitata sulle sfere e consente a queste di raggiungere una certa posizione di equilibrio e il bilanciere risulterà discostato dalla posizione di equilibrio di partenza.
Introducendo un flusso di gas contenente ossigeno la forza di repulsione esercitata dal campo magnetico sulle sfere viene alterata e le sfere assumono una nuova posizione di equilibrio.
La quantità di ossigeno è legata alla deflessione delle sfere rispetto alla loro posizione di equilibrio iniziale: maggiore è lo spostamento del bilanciere, maggiore è la quantità di ossigeno presente nei gas di scarico.
La rotazione può essere misurata con un sistema ottico; un circuito di retroazione ad anello chiuso provvede ad energizzare un solenoide collegato al bilanciere così da riportare il bilanciere alla posizione di riferimento.
La corrente richiesta per mantenere il bilanciere nella posizione di riferimento è direttamente collegata alla pressione parziale di ossigeno nel campione.
Se l'analizzatore magneto-dinamico è mantenuto a pressione costante, lo strumento può essere calibrato in modo da fornire direttamente la concentrazione di ossigeno.
Per la calibrazione del valore di zero si utilizza azoto puro, mentre per il fondo scala si utilizza una miscela di ossigeno e azoto la cui concentrazione è nota.
Questi analizzatori non sono influenzati dai cambiamenti delle proprietà di trasporto del gas campione o dalla presenza di idrocarburi che potrebbero reagire con altri composti chimici.

ANALIZZATORI TERMOMAGNETICI

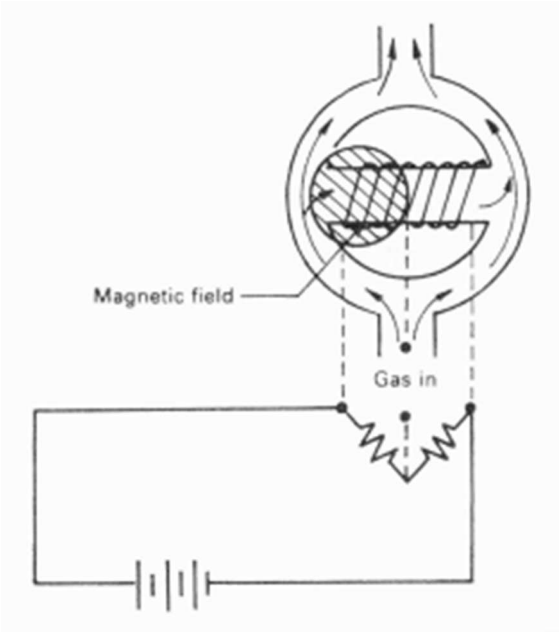


Figura 66: schema generico di un analizzatore termomagnetico

Lo strumento di misura è costituito da un filamento riscaldato e posizionato su un tubo trasversale che costituisce un ramo di un ponte di Wheastone. L'ossigeno viene attratto dal campo magnetico generato dalle spire avvolte sul tubo, ma quando questo viene riscaldato il suo paramagnetismo si riduce, cosicché l'ossigeno si allontana dal campo magnetico. La corrente di gas raffredda il filamento e quindi cambia la sua resistenza causando uno sbilanciamento del ponte di Wheastone che può essere collegato al tenore di ossigeno.

In assenza di ossigeno il flusso magnetico è assente, viceversa il tubo viene percorso da un flusso sempre più intenso al crescere del tenore di ossigeno.
Tale flusso raffredda le spire e la quantità di ossigeno presente nel campione si determina attraverso la temperatura di raffreddamento delle spire, la cui variazione è legata allo sbilanciamento del ponte di Wheastone: la variazione di temperatura è proprio correlata alla variazione della resistenza e al conseguente sbilanciamento del ponte.

Questi strumenti oggi non vengono più utilizzati poiché:

- il filamento riscaldato è influenzato dai cambiamenti di proprietà di trasporto dei gas che costituiscono il campione;
- idrocarburi e altri gas combustibili possono reagire in prossimità del filamento, causando cambiamenti di temperatura sul filamento stesso;
- il tubo trasversale deve essere montato orizzontalmente per evitare interferenze dovute alla convezione naturale.

PARTICOLATO (PM)

Per quanto concerne la misura del particolato è possibile effettuarla misurando la massa (o il volume) e il numero di particelle.
La ricerca oggi prevede anche il rilievo della massa e del numero di particelle in funzione del loro diametro.

MISURA DELLA MASSA

La misura della massa si può eseguire attraverso due modalità:

- raccolta del campione tramite mezzo filtrante (si raccoglie la massa e la si pesa);
- in situ: la massa viene misurata durante il funzionamento del motore in modo indiretto attraverso altri parametri come la fumosità o l'opacità dei gas di scarico.

Considerando la misura del PM attraverso la raccolta del campione, le particelle inizialmente vengono fatte depositare su un mezzo filtrante e in un secondo momento analizzate all'interno di un ambiente in cui la pressione e la temperatura sono controllate per evitare un cambiamento dello stato e delle proprietà chimiche del particolato raccolto.
Questo approccio può presentare 2 problemi:

- possibile variazione delle proprietà e delle dimensioni delle particelle;
- lungo intervallo di tempo per effettuare la misura.

La tecnica di misura in situ invece indirizza i gas di scarico all'interno dello strumento di misura in modo da rendere minime le alterazioni delle proprietà chimiche delle particelle.
Rispetto alla tipologia descritta in precedenza si ha il vantaggio di poter effettuare misure in continuo, ma il fatto che i risultati vengono espressi indirettamente attraverso altri parametri comporta una serie di calcoli

da svolgere che potrebbero discostare la misura rispetto a quella riscontrata con una tecnica di raccolta del campione.

I paragrafi successivi presentano gli strumenti di misura più usati e rappresentativi per entrambe le tipologie.

METODO GRAVIMETRICO

Tale metodo consiste nel raccogliere la massa del particolato e nel pesarlo successivamente: si effettua quando il motore è già montato sul veicolo e la misura del particolato raccolto dipende dalle condizioni ambiente.
Per riprodurre ciò che accade realmente si fa interagire la massa (o il numero di particelle) raccolta con aria ambiente all'interno di un tunnel di diluizione in cui il particolato si colloca su dei filtri successivamente pesati, si chiude poi il filtro in una campana e lo si posiziona una bilancia la cui temperatura, pressione e umidità sono controllate in modo da non far variare il peso del particolato. In questo caso la diluizione del particolato con l'aria ambiente è totale e per consentire la completa interazione tra il campione raccolto e l'aria si lascia il filtro in queste condizioni per un certo intervallo di tempo.
Questa tipologia di misura può andare incontro ad alcune problematiche, in particolare la diluizione totale non è in grado di garantire un rapporto costante tra la quantità totale e la portata prelevata dai gas di scarico. Molto spesso infatti, per garantire la corretta misurazione del campione si ricorre alla diluizione parziale, diluizione che sostanzialmente consiste nel prelevare inizialmente una piccola quantità di gas grezzi proporzionale alla portata dei gas di scarico e nel farla successivamente diluire con aria all'interno di un tunnel più piccolo (mini tunnel) prima di farla depositare sui filtri di misura.

Come accennato in precedenza, la principale difficoltà e fonte di errori delle tecniche con raccolta del campione è il carattere instabile della portata di PM raccolto. In particolare, durante la deposizione e l'analisi, le particelle possono subire delle alterazioni e le proprietà diventare molto diverse da quelle del particolato presente nell'aria ambiente o allo scarico del veicolo. Ad esempio, a causa di cambiamenti di stato può avvenire la condensazione di sostanze inizialmente in fase aeriforme, oppure può realizzarsi l'evaporazione di una frazione del campione dal filtro.

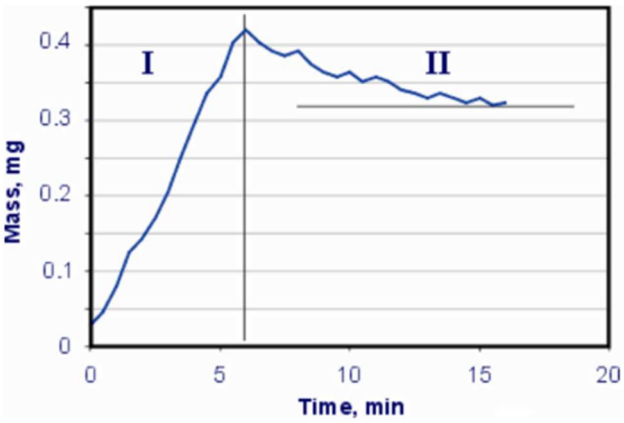


Figura 67: andamento della massa di PM depositata al variare del tempo

In figura si nota come, facendo fluire una portata costante di gas di scarico attraverso il filtro la massa depositata aumenta in modo pressoché lineare (fase I). Nella fase II si è invece fatta fluire una portata

costante di aria priva di particelle attraverso lo stesso filtro: una frazione della sostanza precedentemente raccolta sul filtro evapora, riducendo significativamente la massa depositata.
Un ulteriore aspetto critico consiste nella difficoltà intrinseca di quantificare il PM emesso durante le diverse fasi di funzionamento di una determinata missione del veicolo/motore (per esempio durante i transitori di un ciclo guida o di un ciclo di prova, in cui le emissioni possono essere particolarmente critiche; in questi casi le tecniche di raccolta con campione consentono infatti di ottenere una misura molto accurata del PM complessivamente prodotto durante l'intero ciclo guida/prova).

Infine, per avere una misura corretta del particolato occorre posizionare opportunamente la sonda di misura: all'interno di essa si ha il problema della distribuzione della velocità e se questa avviene diversamente rispetto alla velocità di flusso all'interno del tunnel di diluizione, il PM può depositarsi dentro la sonda prima di arrivare sul filtro.
In questo caso, per ovviare a tale inconveniente occorre adottare delle sonde isocinetiche in modo da evitare l'estrazione preferenziale di particelle in determinati range di dimensioni.

OPACIMETRO (IN SITU)

Questa metodologia consiste nel misurare indirettamente la massa o il numero di particelle del particolato e, rispetto alla tipologia introdotta precedentemente, risulta più vantaggiosa per il fatto che le misure avvengono in loco e consentono di conseguenza di avere delle misure immediate.
Un opacimetro è costituito da una sorgente luminosa e da una fotocellula posta sullo stesso asse: quando lo spazio tra queste due viene occupato dai gas di scarico, il segnale della fotocellula varia ed è tanto più debole quanto più risulta elevato il contenuto di particelle solide nei gas da analizzare, in quanto esse assorbono la luce proveniente dalla sorgente e le impediscono di giungere alla fotocellula.
L'opacimetro stima indirettamente la massa attraverso l'opacità, un parametro che esprime la percentuale di intensità della luce incidente non trasmessa dai gas di scarico.

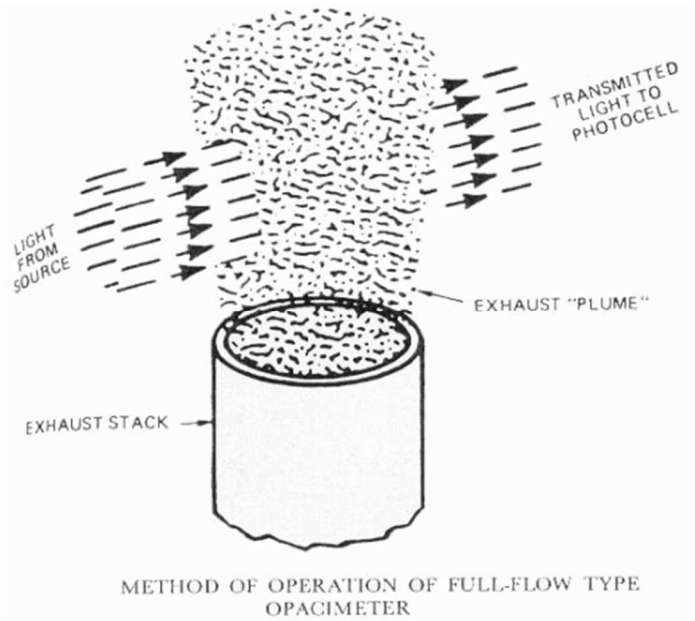


Figura 68: deposizione delle particelle di PM sul filtro

L'opacità viene espressa come:

$$OPA = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)100 = (1 - N)100$$

Con I_0 che indica l'intensità di luce emessa dalla sorgente e I l'entità di luce assorbita dalle particelle depositate sul filtro.
Il parametro I può essere definito attraverso la seguente relazione:

$$I = I_0 e^{-naQL}$$

dove:

- n è la concentrazione in volume delle particelle;
- a è un parametro che dipende dalle caratteristiche fisiche dell'assorbimento;
- Q è un parametro che dipende dalle dimensioni e dalla forma delle particelle ed è influenzato anche dall'effetto di eclissi delle particelle che si depositano sul filtro.

I gas assorbono una certa quantità di intensità emessa I, perciò l'intensità I_0 rilevata dalla fotocellula risulta minore di I, mentre in assenza dei gas discarico la fotocellula intercetterebbe tutta l'intensità di luce emessa.

Sostituendo il valore di I nella prima espressione si ottiene una relazione alternativa per esprimere l'opacità:

$$OPA = (1 - e^{-naQL})100 = (1 - e^{-KL})100$$

L'opacimetro viene usato a volte per determinare il coefficiente di estinzione K, parametro indicativo della densità di fumo presente all'interno dei gas di scarico:

$$K = -\frac{1}{L}\ln\left(1 - \frac{OPA}{100}\right)$$

Gli opacimetri possono essere classificati come segue:

- opacimetri a flusso totale: misurano tutta la corrente dei gas combusti;
- opacimetri a campionamento parziale: misurano l'opacità di una porzione dei gas combusti che vengono prelevati dalla linea di scarico del motore e convogliati in una camera di misura.

Le misure di opacità effettuate con l'opacimetro a flusso totale sono influenzate dalla densità dei gas da analizzare e dalla lunghezza del cammino ottico, cioè dal diametro del condotto di scarico.
Perciò risulta importante definire la posizione del misuratore e il diametro della tubazione di scarico quando si confrontano letture effettuate con altri opacimetri.

Considerando il caso di misurazione effettuata con campionamento parziale:

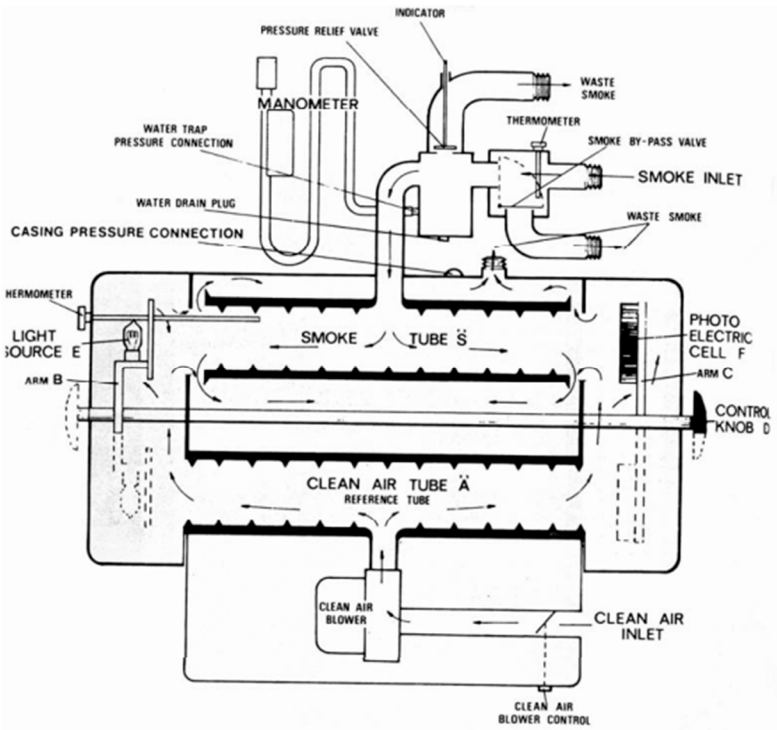


Figura 69: descrizione del processo di funzionamento di un opacimetro a flusso parziale

La figura riportata mostra il principio di funzionamento di un opacimetro a flusso parziale, che ricorre alla misura dell'opacità di una porzione dei gas combusti che fluiscono in modo continuo nel tubo di campionamento.
Lo zero viene calibrato inviando aria pulita attraverso un secondo ingresso e per rimuovere la fuliggine dalla sorgente di luce e dal ricevitore si effettua un lavaggio con aria (purge).
Nell'opacimetro a campionamento parziale la distanza tra la sorgente e il ricevitore è fissa e la pressione e la temperatura del flusso possono essere più facilmente controllate.
Per contro, il sistema presenta una risposta più lenta di quella garantita da un sistema a flusso totale e risulta quindi potenzialmente meno adatto alle misure di particolato durante i transitori.
In base al valore di opacità si stabilisce l'aspetto dei fumi presenti nel campione raccolto, come riportato nella tabella seguente:

Opacità	Aspetto fumi
< 2%	invisibile
2-3%	Appena visibile
3-5%	Chiaramente visibile
> 5%	Fumo nero

Tabella 3: classificazione dei valori di opacità

Questo strumento tuttavia viene usato poco a causa della sua complessità di misura; dato che il particolato cambia le sue proprietà fisiche di assorbimento, c'è molta incertezza sull'opacità rilevata.
Inoltre alcune lunghezze d'onda della sorgente luminosa sono sensibili alla presenza degli ossidi di azoto e tutto ciò può interferire sulla misura effettuata dallo strumento.

FUMIMETRO (IN SITU)

La tipologia di misura descritta in questo paragrafo appartiene alla categoria di misurazione in loco e, come altri strumenti appartenenti a questo gruppo, esprime la quantità di PM emesso in maniera indiretta, ovvero attraverso un altro parametro.

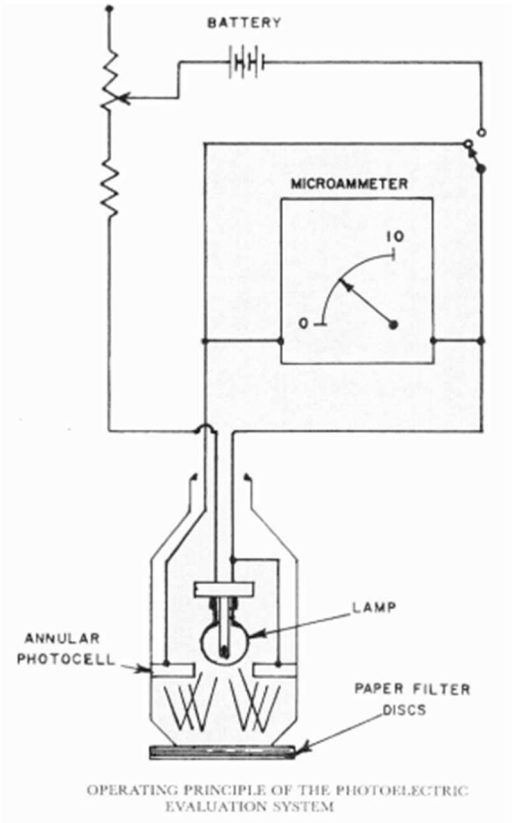


Figura 70: schema generico di un fumimetro

Un fumimetro è costituito fondamentalmente da un pistone che scorre in un cilindro ed è azionato da una molla precaricata o da aria in pressione. Da un apposito orifizio viene aspirato un volume di gas di scarico prestabilito, il quale passa attraverso un filtro che trattiene le particelle solide costituenti il fumo.
A campionatura avvenuta, la determinazione del particolato sul filtro viene effettuata tramite uno strumento fotoelettrico che misura la luce riflessa dal filtro che si è sporcato.
Il filtro di carta quindi viene fatto attraversare dai gas di scarico e mammano che essa si scurisce la luce viene riflessa sempre meno: in base all'intensità di luce riflessa si determina la quantità di particolato emesso.

La misura del PM viene determinata attraverso lo Smoke Number, la cui espressione viene riportata di seguito:

$$Smoke\ Number = \left(1 - \frac{I/I_0}{I_{clean}/I_0} A\right)$$

dove:

- I è l'intensità luminosa riflessa dal filtro dopo lo sporcamento;
- I_0 indica l'intensità luminosa incidente sul filtro;
- I_0 rappresenta l'intensità luminosa riflessa dal filtro pulito;
- A è un coefficiente moltiplicativo (di solito pari a 10 o a 100).

In base al valore del coefficiente moltiplicativo A, la scala dello Smoke Number può variare tra 0 (filtro pulito) e 10 (filtro sporco) o tra 0 e 100. Se lo Smoke Number è uguale a 5 in scala 0-10 (o a 50 in scala 0-100) significa che il filtro sporco riflette una frazione di luce incidente (I/I_0) pari al 50% di quella riflessa (I/I_{clean}) dallo stesso filtro pulito.
Il procedimento consiste nell'incidere una intensità di luce I_0 su un foglio di carta che, attraverso l'interazione con i gas di scarico, riflette un'intensità di luce I diversa da quella incisa.
In assenza dei gas di scarico l'intensità di luce emessa sul filtro è la stessa di quella riflessa dal filtro di carta.
Il fumimetro, come l'opacimetro, è in grado di svolgere una misura del particolato in maniera più tempestiva rispetto al metodo gravimetrico, ma tale strumento risulta poco adatto per misurare il particolato durante condizioni di funzionamento transitorie.
Lo Smoke Number è strettamente legato alla frazione solida del PM, in particolare in letteratura esistono delle correlazioni tra questi due fattori: per esempio, la piattaforma AVL suggerisce per lo SmokeMeter AVL415S la seguente relazione tra il Filter Smoke Number (FSN) e le emissioni di carbonio (C):

$$\text{"C"}(mg/m^3) = \frac{1}{0.405} \cdot 4.95.FSN \cdot \exp(0.38 \cdot FSN)$$

Alcuni studi sperimentali riportano inoltre delle correlazioni tra FSN e OPA in quanto l'attenuazione dovuta al soot del raggio luminoso che attraversa la camera di misura dell'opacimetro è in genere molto maggiore rispetto a quella imputabile alla SOF; questa considerazione può però cadere in difetto soprattutto ai bassi carichi dove la frazione solida del PM è molto piccola mentre le emissioni di HC di un Diesel possono essere consistenti.

MISURA DEL N° DI PARTICELLE

Lo strumento utilizzato per la misura del numero di particelle è il CPC (CONDENSATION PARTICLE NUMBER), il cui schema rappresentativo viene riportato nella seguente figura:

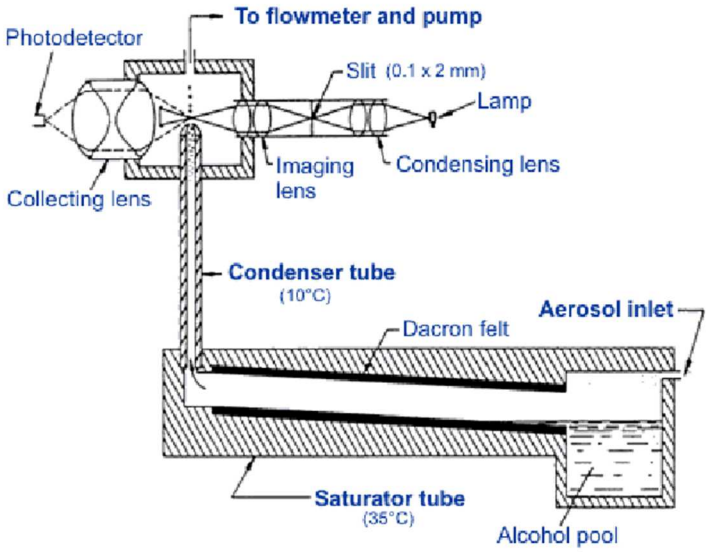


Figura 71: schema generico di un sistema CPC

Dalla figura si osserva come i gas di scarico emessi dal motore vengono inizialmente diluiti e successivamente introdotti all'interno di un tubo.
Le particelle vengono contate tramite una luce pulsante emessa che viene interrotta dalle particelle di gas di scarico che scorrono e una fotocellula conteggia tutte le volte in cui la luce viene oscurata dalle particelle di particolato.
Per effettuare una misurazione corretta occorre considerare un problema che riguarda la dimensione delle particelle: quelle ultrafini potrebbero essere trascurabili (non riescono a coprire bene la luce) e sarebbero le più difficili da contare.
All'interno dello strumento quindi è presente un dispositivo costituito da un condotto in cui è presente una soluzione acquosa in condizioni di saturazione, in modo che una volta a contatto con le particelle ne aumenta le dimensioni, agevolando così il conteggio effettuato dalla fotocellula.

La fotocellula riceve la luce diffusa delle singole particelle e si può comportare in 2 modi:

- conta o stima l'interruzione della luce diffusa al passaggio delle particelle;
- misura l'intensità della luce diffusa tramite integrale.

DISTRIBUZIONE DELLA MASSA E DEL N° DI PARTICELLE

Gli strumenti che si occupano della distribuzione della massa e del numero di particelle seguono 2 step:

1) classificano le particelle in funzione del diametro;
2) una volta classificate misurano la loro massa.

La misura della distribuzione avviene in situ e il diametro delle particelle viene stabilito attraverso i seguenti metodi:

- metodi aerodinamici (analizzano l'inerzia delle particelle accelerate);
- metodi di mobilità elettrica (analizzano la mobilità elettrica delle particelle immerse in un campo elettrico);
- tecnica delle batterie di diffusione (si misura il diametro in base alla loro capacità di diffondere).

In base alla dimensione delle particelle che si vogliono misurare viene usato uno strumento specifico e adatto a quella determinata misura.

TECNICHE AERODINAMICHE

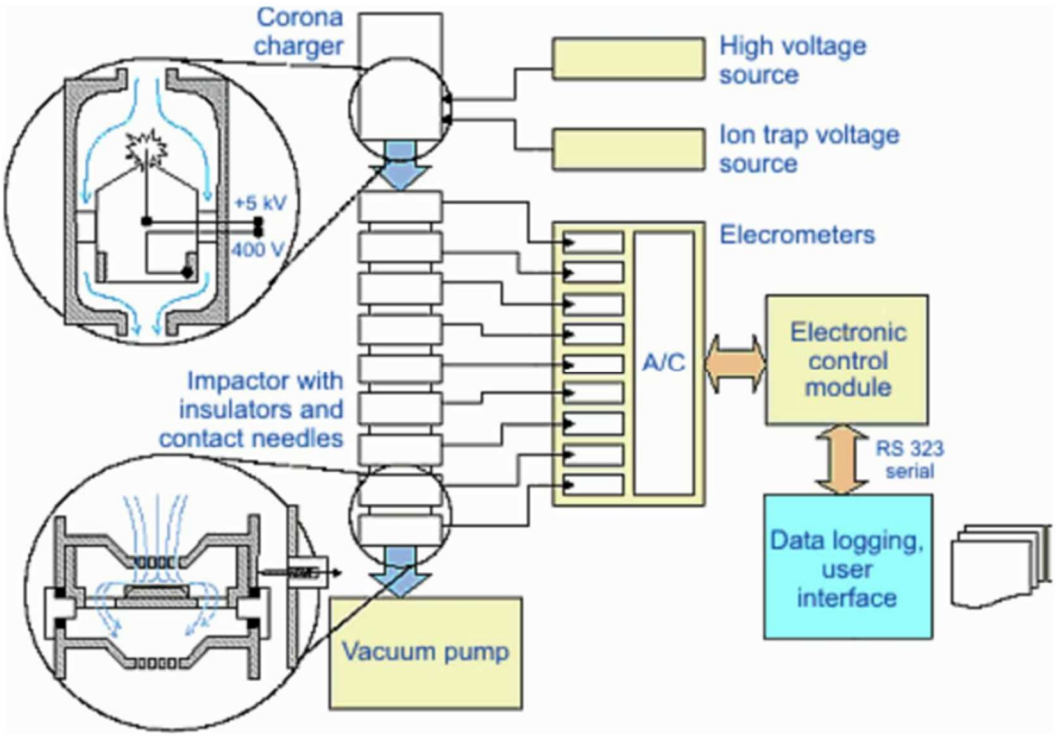


Figura 71: descrizione della tecnica aerodinamica

Questa tecnica di misura consiste nell'associare a ogni particella una carica elettrica: queste particelle si depositano su un piattino e la loro massa vene stabilita attraverso una stima correlata al numero di particelle presenti sul piattino.
Le particelle vengono accelerate e quelle di diametro maggiore vengono deviate maggiormente rispetto a quelle di diametro più piccolo.

Queste tecniche di misurazione rilevano il tempo di rilassamento τ:

$$\tau = b \cdot m$$

dove:

- b indica la mobilità meccanica;
- m è la massa della particella in esame.

Le particelle più grandi possiedono τ maggiori rispetto a quelle più piccole poiché queste rimangono depositate sul piattino per un intervallo di tempo più lungo.

TECNICHE DI MOBILITA' ELETTRICA

Le tecniche di mobilità elettrica attribuiscono anche loro una certa carica elettrica a ogni particella di particolato emessa e il loro funzionamento si basa sulla misura della mobilità elettrica e:

$$e = b \cdot q$$

dove:

- b rappresenta in questo caso la mobilità elettrica;
- q è indice della carica elettrica attribuita alla particella.

Una particella che possiede un determinato diametro potrebbe non essere misurata e classificata allo stesso modo da entrambe le tipologie di strumenti, di conseguenza i valori dei diametri vengono riferite a un diametro equivalente.
Perciò per entrambi gli strumenti le particelle verranno confrontate con il diametro equivalente (aerodinamico per la prima e di Stocks per la seconda tipologia).
Il vantaggio di queste tecniche consiste nel non dover raccogliere le particelle perché la misura avviene in situ, ma da un lato richiede lunghi intervalli di tempo per effettuare la misurazione.

ELPI (ELECTRICAL LOW PRESSURE IMPACTOR)

Appartiene alla categoria dei metodi aerodinamici; è un impattore costituito da una serie di stadi, ognuno costituito da una corona di ugelli in cui l'aerosol viene accelerato e curvato bruscamente.
In base alla velocità del flusso alcune particelle riescono a seguire il moto, altre invece si depositano.
Nel primo stadio si impone una velocità in cui le particelle più grandi si depositano, nel secondo una velocità in cui anche le più piccole si depositano e nei successivi stadi viene adottata una velocità sempre più alta affinché tutte le particelle si depositano.
Le particelle il cui diametro risulta inferiore ai 10 nanometri non riescono a depositarsi, di conseguenza queste non verranno contate dallo strumento di misura.
Successivamente le particelle depositate vengono caricate elettricamente e infine contate le loro cariche; noto il diametro di queste particelle è possibile risalire alla loro massa.

SMPS

Si basa sulla misura della mobilità elettrica delle particelle:

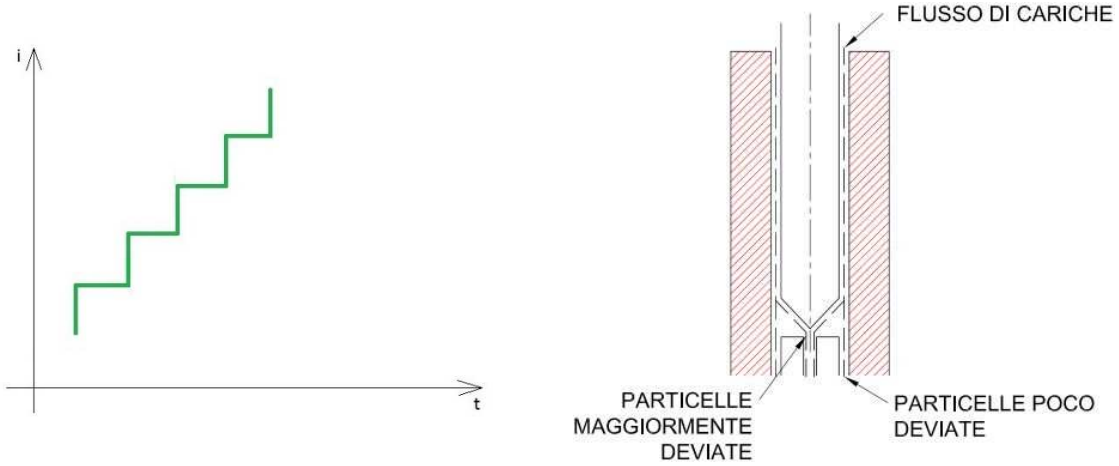


Figura 72: vista in sezione di un elettrodo e variazione a gradino dell'intensità del campo magnetico rispetto al tempo

L'elettrodo carica le particelle e in base all'intensità del campo elettromagnetico vi saranno particelle che devieranno di più (escono dal centro) e altre che devieranno meno (escono lateralmente).
Durante la misura si varia per step l'intensità del campo elettromagnetico in modo che le particelle dotate di mobilità elettriche differenti escono dal condotto centrale e a valle dell'orifizio è presente un CPC che conta le particelle uscenti.
Lo svantaggio di questo strumento consiste nel non essere adatto per misure da effettuare in transitorio.
Su questo strumento occorre inoltre effettuare un processo di deflussazione, a seguito del quale occorre evitare che le particelle di particolato tornino indietro.
Le particelle più piccole hanno una mobilità meccanica stimabile in maniera più accurata con tale strumento; il diametro elettrico è la grandezza più adatta per valutare la mobilità meccanica delle particelle più piccole, mentre per quelle più grandi una misura effettuata con strumenti aerodinamici è più attendibile e sufficiente.

SISTEMI DI POST-TRATTAMENTO PER MOTORI AD ACCENSIONE PER COMPRESSIONE

I problemi più critici sui sistemi di post-trattamento per motori ad accensione per compressione riguardano:

- riduzione di NO_x (un catalizzatore a 3 vie non è adatto a lavorare in un ambiente fortemente ossidante);
- ossidazione del soot (questi ossidano a T > 600 °C, ma in genere allo scarico dei motori ad accensione per compressione queste temperature non si raggiungono).

I sistemi di post-trattamento più comuni sono essenzialmente rappresentati da:

- catalizzatori ossidanti DOC: hanno lo scopo di ossidare CO e HC potendo anche contribuire alla riduzione di emissioni di PM poiché impediscono agli HC di condensare sui nuclei carboniosi;
- catalizzatori SCR o trappole per ridurre gli NO_x;
- catalizzatori $DeNO_X$: attraverso zeoliti vengono utilizzati HC come agenti riducenti;
- filtri anti PM.

DOC (Diesel Oxidation Catalyst)

Il sistema di post trattamento DOC è molto simile al catalizzatore 3 vie usato per motori ad accensione comandata ed è costituito da un materiale ceramico monolita (cordierite) nel quale è presente il washcoat impregnato di metalli nobili e da un carrier realizzato in gamma allumina.
Un catalizzatore ossidante di un motore ad accensione per compressione ha il compito di ossidare CO e HC in modo da ottenere CO_2 e H_2O: per questo motivo all'interno del washcoat sono presenti metalli nobili come il platino e il palladio ma non il rodio, in quanto quest'ultimo possiede solo proprietà riduttive.

Considerando la generica struttura di un DOC e le reazioni di ossidazione dei gas di scarico:

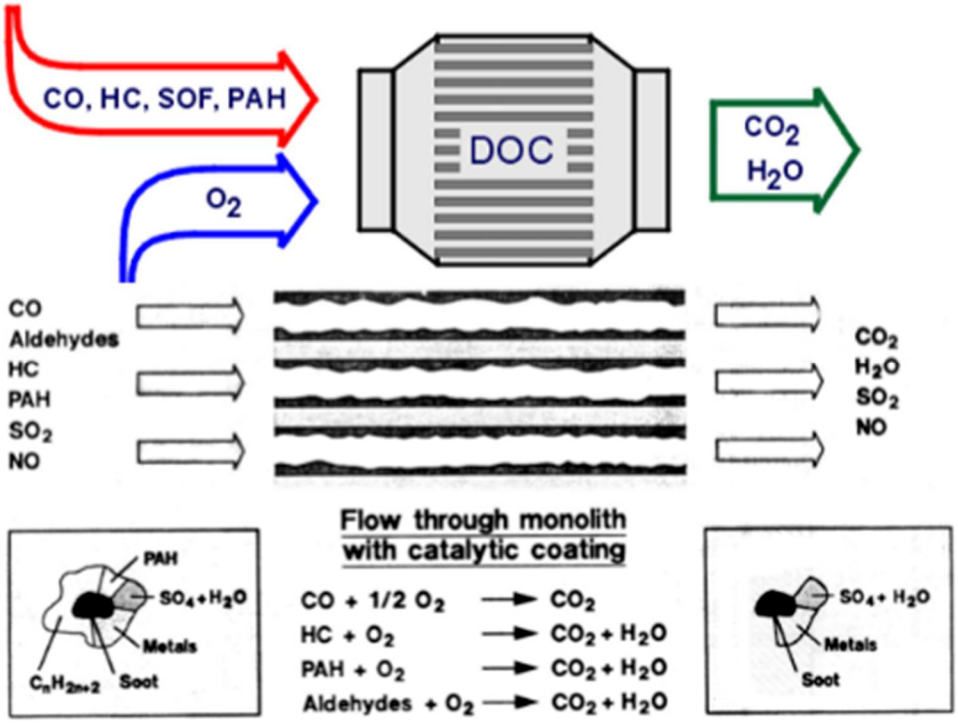


Figura 73: principio di funzionamento e reazioni chimiche coinvolte di un catalizzatore DOC

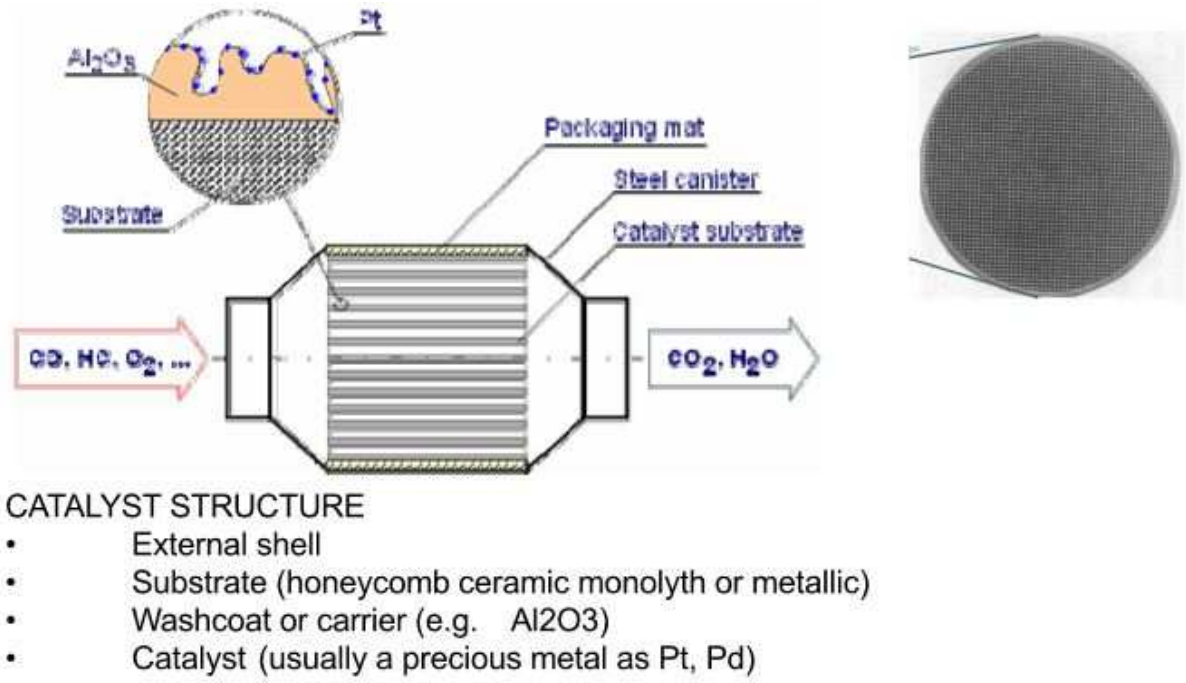


Figura 74: struttura generica di un catalizzatore DOC

All'interno del catalizzatore ossidante sono presenti CO, HC, SOF (composti organici del PM) e PAH (policiclici aromatici); una parte degli HC può derivare dalla frazione solubile del particolato e dai policiclici aromatici, perciò questo sistema di after treatment è anche capace di ossidare in parte i particolati emessi.
Questo aspetto dipende sostanzialmente dallo stato di aggregazione del PM e in base alle condizioni di funzionamento del motore.
Il DOC risulta molto efficace sulle ossidazioni di CO ed HC in corrispondenza di elevate temperature allo scarico, con valori di efficienza che si aggirano sul 90%.

La sua attività ha anche importanti effetti sulle riduzioni dei solfati e dei PAH costituenti i precursori del soot e sull'ossidazione anticipata degli HC ancora in fase gassosa prima che questi vengano condensati e assorbiti dal soot.
Se il catalizzatore DOC svolge tutte le azioni che in teoria sarebbe in grado di effettuare e risulta quindi troppo reattivo potrebbe creare dei solfati, che portano di conseguenza a un incremento delle emissioni di PM:

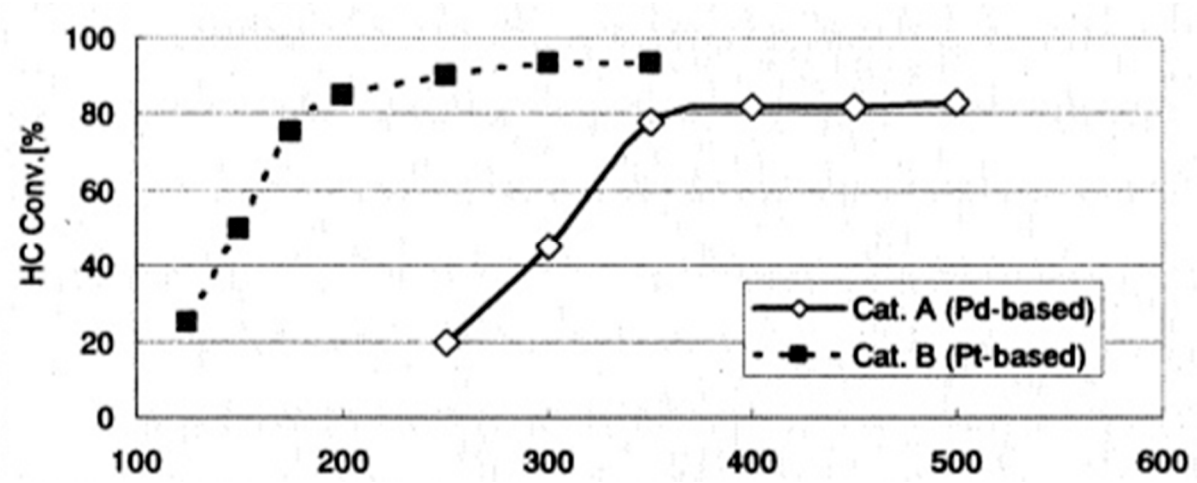


Figura 75: conversione in percentuale di HC per 2 differenti tipologie di DOC

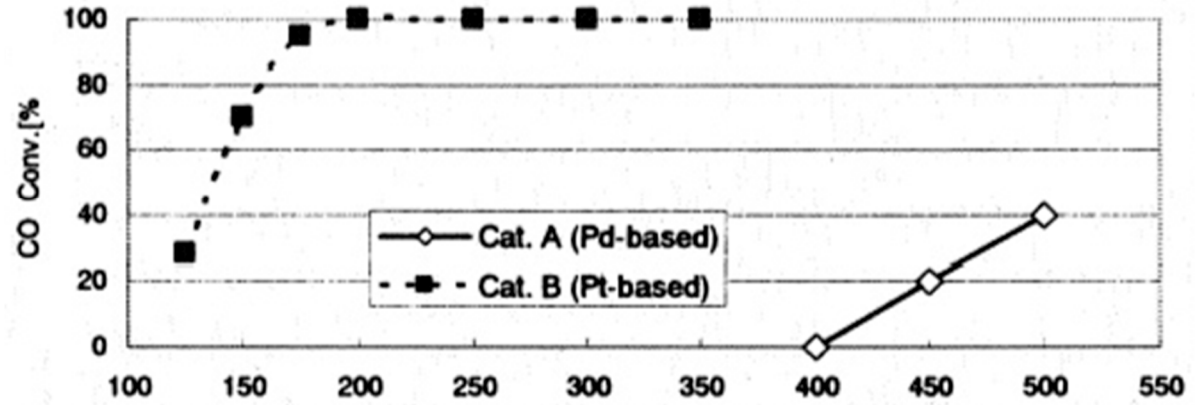


Figura 76: conversione in percentuale di CO per 2 differenti tipologie di DOC

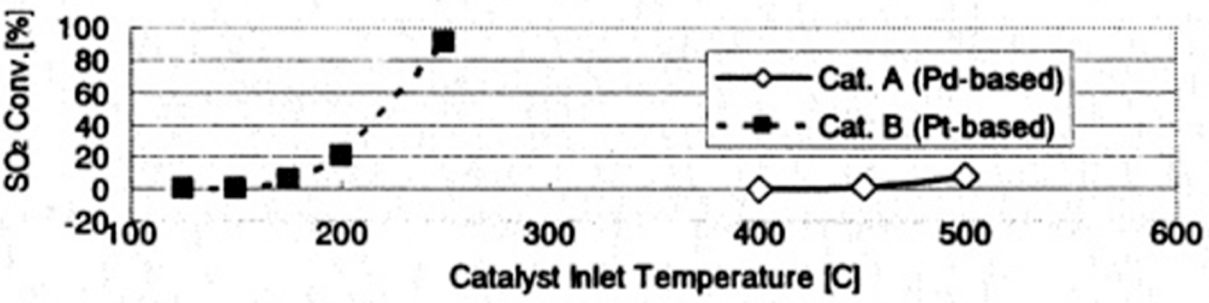


Figura 77: conversione in percentuale di diossido di zolfo per 2 differenti tipologie di DOC

Le efficienze di ossidazione del DOC possiedono, al variare della temperatura di light-off, un andamento molto simile a quello presente per i catalizzatori a 3 vie.
Dai grafici riportati si osserva come la temperatura di light-off è il parametro fondamentale da cui dipende l'efficienza di ossidazione del DOC: per motori ad accensione per compressione le temperature dei gas di

scarico sono più basse rispetto agli inquinanti emessi dai motori ad accensione comandata, per il semplice motivo che la combustione avviene con miscele prevalentemente povere.
Di conseguenza risulta molto importante raggiungere la temperatura di light-off nel minor tempo possibile perché il catalizzatore deve essere in grado di funzionare già in corrispondenza di basse temperature.

Rispetto a un catalizzatore a 3 vie il DOC presenta le seguenti criticità:

- limitare la deposizione del PM che determina il 'fouling' (avvelenamento non selettivo) del convertitore;
- migliorare l'attività catalitica alle basse temperature tipiche dei gas di scarico per motori ad accensione per compressione;
- contenimento dell'ossidazione dei composti di zolfo, soprattutto alle temperature più alte;
- bilanciare l'efficienza di ossidazione di CO/HC con la produzione di SOF dovuta all'ossidazione dello zolfo.

Occorre quindi trovare un compromesso tra gli aspetti che comportano dei benefici in termini di ossidazione di CO e HC e le criticità che ne possono conseguire.

Soffermandoci sull'ossidazione della frazione organica solubile:

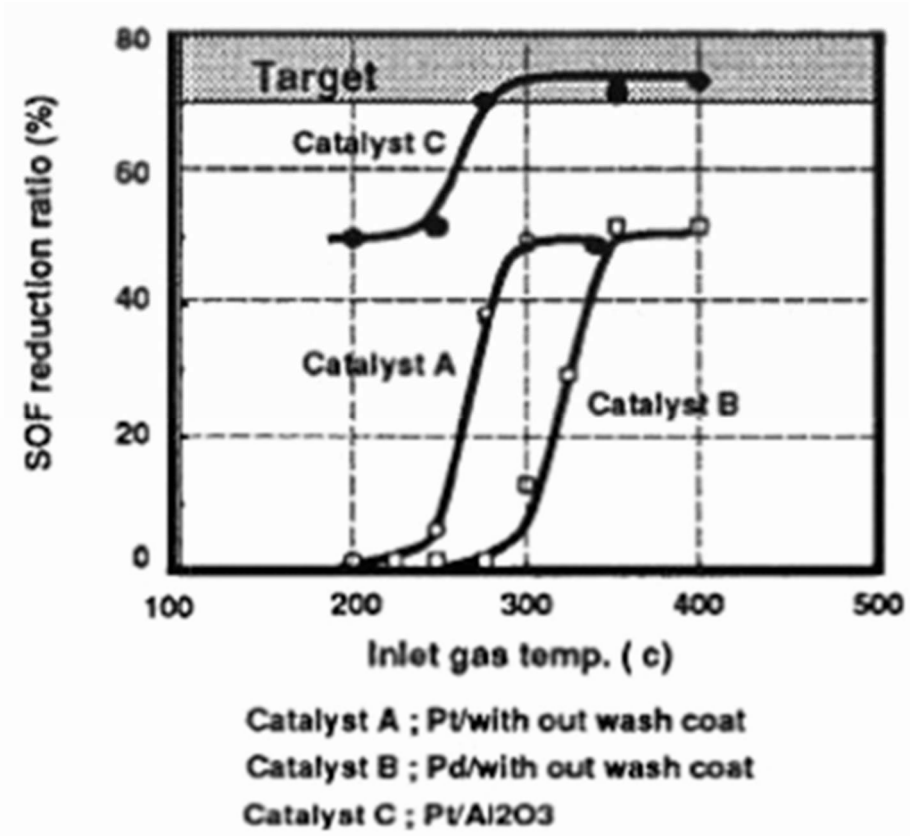


Figura 78: riduzione della SOF per catalizzatori dotati di 3 washcoat differenti

Per trovare un giusto bilanciamento bisogna ottenere un giusto abbinamento tra il metallo nobile e il carrier, in particolare anche per catalizzatori DOC viene fatto uso di gamma allumina.
Il grafico riportato mostra come l'efficienza di ossidazione della SOF risulta migliore per catalizzatori con washcoat a base di gamma allumina anziché di altri materiali e che tale efficienza risulta elevata già a partire da basse temperature.

L'aspetto critico consiste nella percentuale di solfati che si vengono a formare durante le reazioni di ossidazione e tali contributi devono essere limitati.
In alternativa è possibile realizzare dei catalizzatori a più stadi, dove alcuni garantiscono un'ottima ossidazione di CO e HC nonostante vi siano penalizzazioni in termini di solfati prodotti e altri caratterizzati invece da basse efficienze di conversione del monossido e degli idrocarburi ma da una buona gestione della produzione di solfati.
Oggi comunque i veicoli diesel sono dotati del filtro anti PM e i solfati che vengono prodotti vengono successivamente filtrati, ma questo viene garantito finché il filtro non si intasa e non deve essere rigenerato.

FILTRO ANTI PM

Figura 79: foto di un filtro anti PM

Il filtro per il PM ha il compito fondamentale di trattenere il particolato e la sua azione si traduce in un intrappolamento meccanico del particolato.
La sua matrice possiede una struttura costituita da canali ciechi che nel momento in cui vengono percorsi dai gas di scarico dividono il PM dal resto degli inquinanti.

Questo filtraggio meccanico avviene in 2 fasi:

1) a letto profondo: le particelle hanno dei diametri inferiori rispetto a quelli dei pori della matrice e rimangono attaccati sulla matrice filtrante a causa di interazioni elettrostatiche o meccaniche;
2) filtraggio a torta: alcune particelle, anziché passare dalla matrice porosa, formano uno strato sopra essa che successivamente fa da filtraggio alle altre, portando così ad un accumulo di particelle di PM.

Le due fasi appena elencate vengono descritte nella figura seguente, dove si riporta la struttura interna del filtro e l'evoluzione temporale della fase di filtraggio:

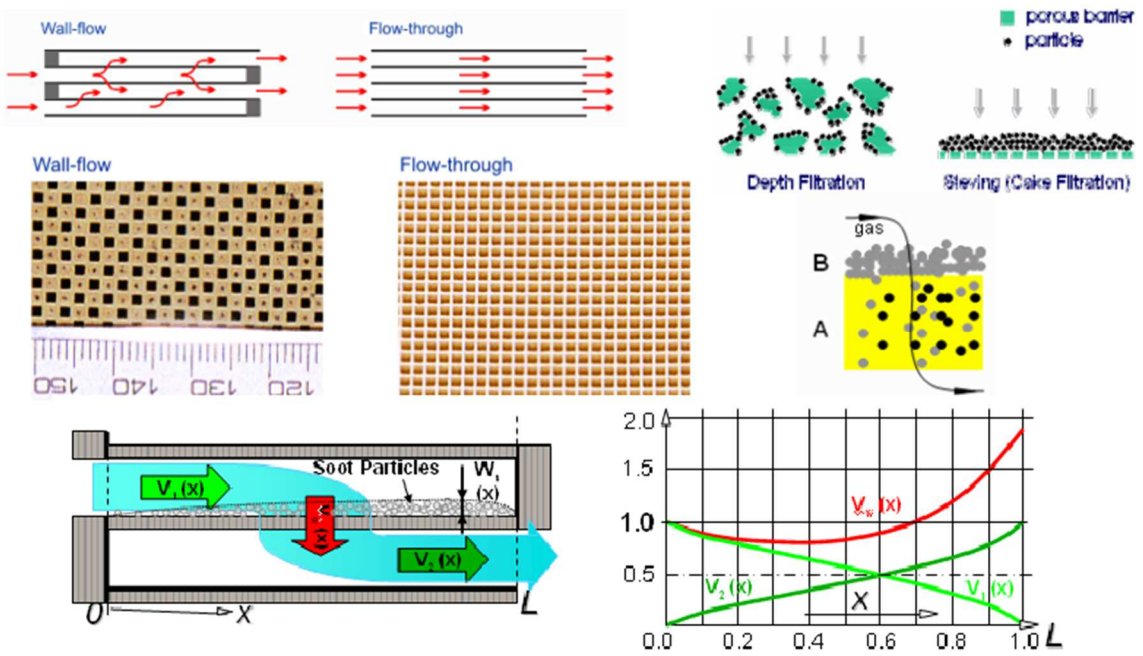


Figura 80: struttura e principio di funzionamento di un filtro anti PM

Durante le prime fasi di funzionamento il filtro è vuoto e lavora secondo la modalità a letto profondo per poi passare alla tipologia di filtraggio a torta mammano che gli strati di particolato si depositano sui precedenti che non sono entrati all'interno della matrice porosa.

Il filtro però a un certo punto si intasa mammano che si accumula del particolato le cadute di pressione attraversi il setto poroso aumentano che possono raggiungere valori elevati: in questa condizione si rende sfavorevole il funzionamento del motore dal punto di vista delle prestazioni e dei consumi.

Ecco che a un certo punto si effettua la rigenerazione del filtro, operazione che consiste nell'ossidare tutto il particolato che si è depositato per ripristinare la pulizia e il funzionamento ottimale del sistema.

In teoria la quantità di ossigeno presente allo scarico e nell'ambiente potrebbe bastare per ossidare completamente il PM, ma non è sufficiente: occorre fornire del calore e per questo motivo infatti occorre portare il filtro a una temperatura elevata (650° C).

Il riscaldamento si potrebbe fare attraverso del combustibile da far bruciare, ma in questo modo si verificherebbe un significativo aumento dei consumi e una perdita di disponibilità di combustibile per il motore in termini energetici.

La soluzione consiste nel realizzare il processo di completa ossidazione del PM a temperature più basse attraverso l'introduzione di un catalizzatore, oppure bisogna trovare un agente ossidante in grado di lavorare già a basse temperature.

Come accennato nel capitolo sui processi di formazione degli ossidi di azoto, uno dei principali prodotti di combustione nei motori ad accensione per compressione è l'NO_2 e grazie proprio a questo composto che risulta possibile ossidare il particolato depositato sul filtro a temperature più basse, in quanto esso è in grado di essere efficace già per temperature pari a circa 250° C.

La quantità di NO_2 però non è illimitata (si desidera in ogni caso che il motore non ne emetta), di conseguenza nella maggior parte dei casi la strategia di rigenerazione del filtro prevede l'ossidazione del particolato attraverso la quantità di ossigeno disponibile e aggiungendo un catalizzatore per abbassare la temperatura di ossidazione.

Esiste un'ulteriore soluzione che si pone l'obiettivo di abbassare la temperatura di rigenerazione del filtro; se la si riesce ad abbassare al punto tale da rendere il suo valor medio uguale alla temperatura dei gas di scarico durante la loro emissione è possibile effettuare una rigenerazione continua, dove il filtro si rigenera sempre.

In sintesi il processo di rigenerazione presenta due modalità differenti di esecuzione:

- rigenerazione periodica (o forzata): il particolato viene ossidato tramite la quantità di ossigeno presente allo scarico attraverso l'introduzione di un catalizzatore all'interno del filtro stesso o del combustibile;
- rigenerazione continua: hanno NO_2 come agente ossidante e, se ce ne fosse abbastanza, non sarebbe necessario l'introduzione di un catalizzatore.

Nel caso di rigenerazione forzata è il controllo motore che stabilisce l'inizio e l'interruzione della rigenerazione.
La rigenerazione forzata risulta diffusa sia per veicoli light che heavy deauty, mentre la tipologia continua è presente in alcuni veicoli pesanti ma è pur sempre alternata a fasi di rigenerazione periodica.
Quando il filtro viene rigenerato le ceneri non vengono rimosse poiché sono incombustibili e il processo di invecchiamento del filtro dipende dal quantitativo di ceneri che si accumula.
Anche nel caso di migliore rigenerazione possibile le ceneri depositate rimangono e progressivamente si accumulano.

RIGENERAZIONE FORZATA

Si può eseguire in due modalità:

- FBC (Fuel Burn Catalist);
- CSF (Catalyzed Soot Filter).

FBC

L'elemento catalizzante viene mescolato con il combustibile, non partecipa al processo di ossidazione in camera fissandosi alle particelle carboniose che vengono poi bloccate dal filtro.
Il filtro viene catalizzato durante il funzionamento del motore e non in fase di costruzione.

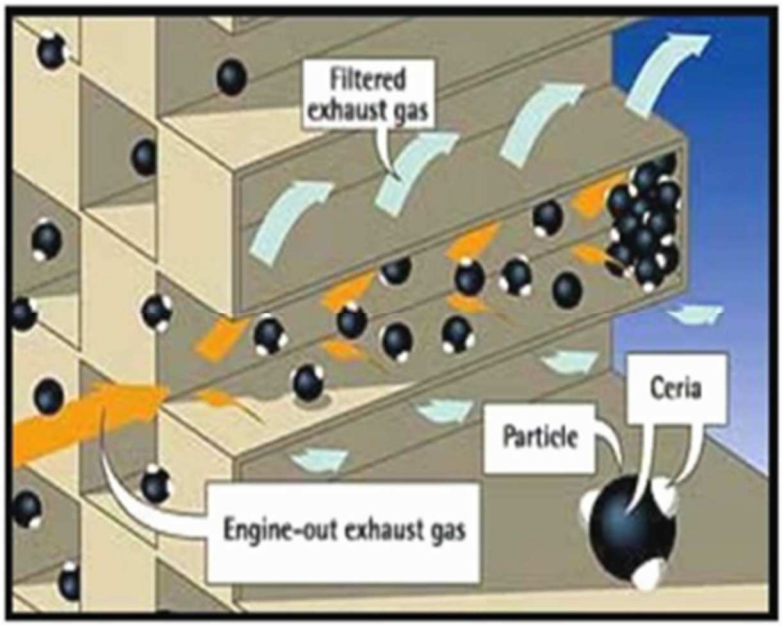


Figura 81: struttura interna e principio di funzionamento di un filtro FBC

Durante il filtraggio il setto poroso separa le particelle carboniose dai gas e a queste si attacca la sostanza catalizzante.
La sostanza catalizzante in genere iniettata è ossido di cerio, che in genere viene introdotto sotto forma di eolis.
L'ossido di cerio è in grado di abbassare la temperatura di ossidazione del PM a circa 450 °C con conseguente risparmio di combustibile e questo composto a base di ossido è insensibile allo zolfo.
Questa tipologia richiede però la presenza di un serbatoio che deve essere riempito periodicamente e di un iniettore che introduca l'eolis.
Inizialmente non si era in grado di far coincidere il rifornimento di eolis con la manutenzione periodica del veicolo.

CSF

La trappola del PM è già catalizzata e il suo washcoat contiene dei metalli nobili sin dalle prime fasi di filtraggio: il catalizzatore viene pertanto già introdotto in fase di costruzione. Il vantaggio consiste nel non dovere introdurre eolis, con conseguenti quantità di ceneri accumulate più ridotte.
La caduta di pressione è meno evidente rispetto alla tipologia FBC e questa configurazione nasce subito come soluzione for life.
Per questi catalizzatori non bisogna trascurare il fatto che durante la rigenerazione si possono generare tracce di CO e HC, pertanto questa configurazione consente di controllare le loro emissioni introducendo la sostanza catalizzante anche nei pressi dei canali di uscita dl filtro, configurazione irrealizzabile con un catalizzatore FBC.

Effettuando un confronto tra le due tipologie di rigenerazione forzata introdotti, il sistema FBC consente di abbassare la temperatura di rigenerazione portando benefici in termini di consumi di combustibile, facendo però attenzione a non introdurre una quantità eccessiva di eolis. Altro vantaggio consiste nel fatto che con un filtro nuovo la caduta di pressione è inferiore rispetto alla tipologia CSF.

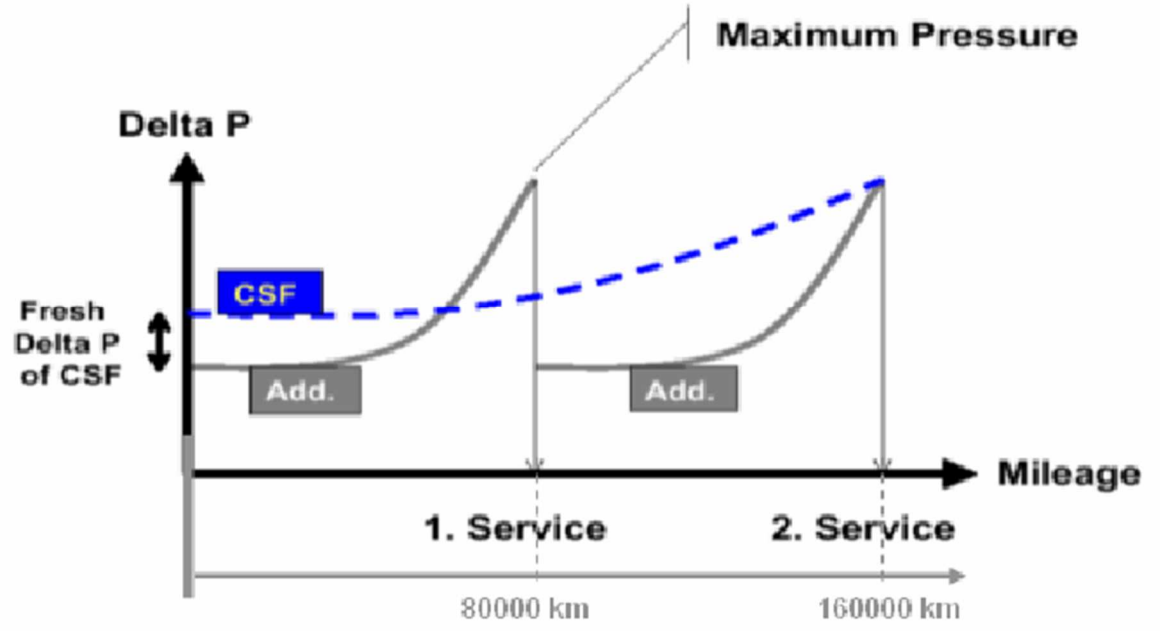


Figura 82: confronto tra filtro CSF e filtro FBC al variare del chilometraggio

Per la rigenerazione FBC, al variare della distanza percorsa dal veicolo le cadute di pressione aumentano con il tempo in maniera più marcata rispetto alla tipologia CSF.
Tali cadute non dipendono dal PM accumulato ma dal quantitativo di ceneri depositate poiché queste, essendo dei composti che non possono bruciare, contribuiscono al decadimento del filtro dal punto di vista della sua efficienza di rigenerazione.

Ponendo particolare attenzione sulla fase in cui il filtro inizia a saturarsi:

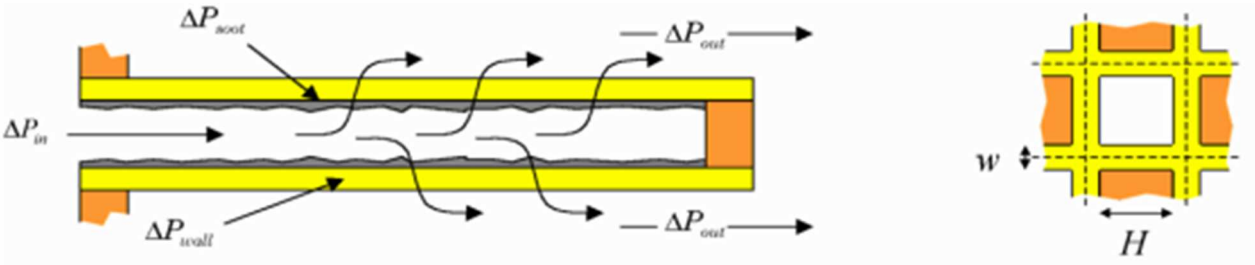


Figura 83: caduta di pressione all'interno del filtro anti PM

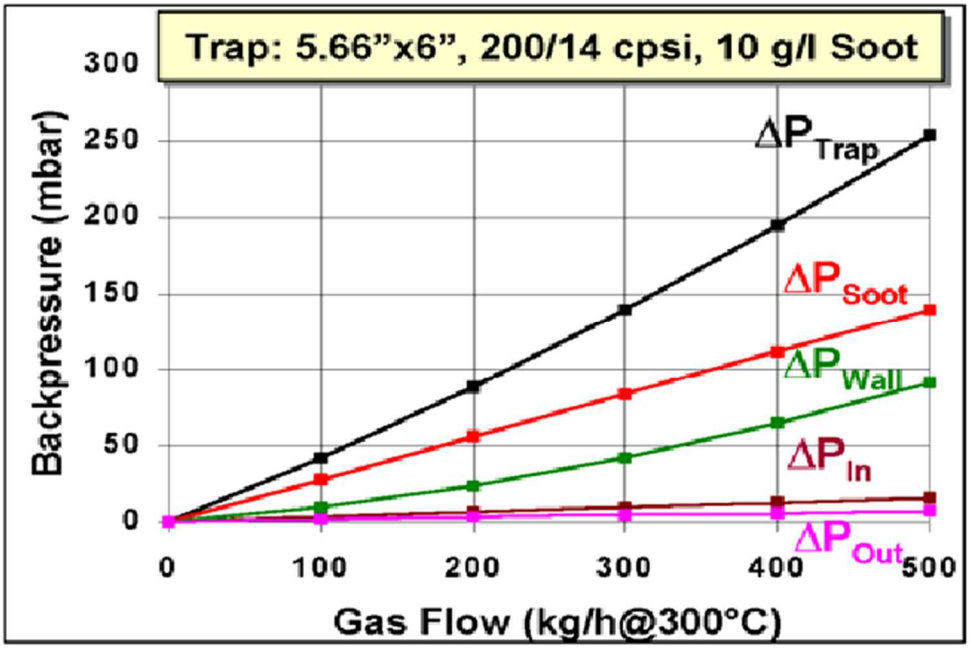


Figura 84: fattori che incidono sulla caduta di pressione ai capi del filtro anti PM

Come già accennato questi sistemi di post trattamento necessitano di una fase di rigenerazione a causa della caduta di pressione nei canali del filtro intasati dal PM depositato.
La variazione di pressione dipende da più fattori che possono essere riportati nella seguente relazione:

$$\Delta p_{TRAP} = \Delta p_{IN} + \Delta p_{OUT} + \Delta p_{WALL} + \Delta p_{SOOT}$$

dove:

- Δp_{IN} è la caduta di pressione nel collettore in ingresso al filtro;
- Δp_{OUT} è la caduta di pressione nel collettore di uscita del filtro;
- Δp_{WALL} è la caduta di pressione che tiene conto della presenza dei pori;
- Δp_{SOOT} è la caduta di pressione dovuta al carico di soot.

Tutti i fattori che incidono sulla caduta di pressione ai capi del filtro dipendono sostanzialmente dalla portata; all'aumentare di questa il Δp_{TRAP} aumenta, mentre le cadute di pressione dentro i collettori sono trascurabili e non influiscono in maniera significativa.
Δp_{TRAP} dipende anche dal carico di soot e, proprio quando questo parametro aumenta eccessivamente, è necessario rigenerare per evitare un deterioramento del motore dal punto di vista delle prestazioni.
Se la caduta di pressione dipendesse solo dal carico del PM sarebbe possibile correlare in modo univoco il carico di soot con il Δp, ma non è così.
La densità e le proprietà del PM variano in base alle condizioni di funzionamento del motore, pertanto risulta piuttosto complicato descrivere l'evoluzione temporale del PM presente nel filtro.
La centralina, in maniera approssimata, determina in ogni punto e condizione di funzionamento motore quanto PM si è accumulato: la centralina mappa il motore in fase di test. Una volta che il PM accumulato oltrepassa una certa soglia la centralina attiva la rigenerazione.

In funzione dei chilometri compiuti dal motore la centralina stima il quantitativo di soot che si accumula: ad ogni contributo di soot accumulato corrisponde un certo Δp e una certa penalizzazione in termini di consumi. Al variare del chilometraggio si hanno maggiori penalità di consumi poiché la quantità di soot accumulata aumenta.

Soffermandoci ancora sui sistemi di rigenerazione forzata, è importante soffermarsi sul fatto che l'eolis è un catalizzatore che non prende parte al processo di combustione e si aggiunge quindi alle ceneri, di conseguenza il filtro FBC possiede cadute di pressione più frequenti rispetto alla tipologia CSF.
Il problema si può risolvere riducendo la quantità di eolis iniettata durante la fase di rigenerazione:

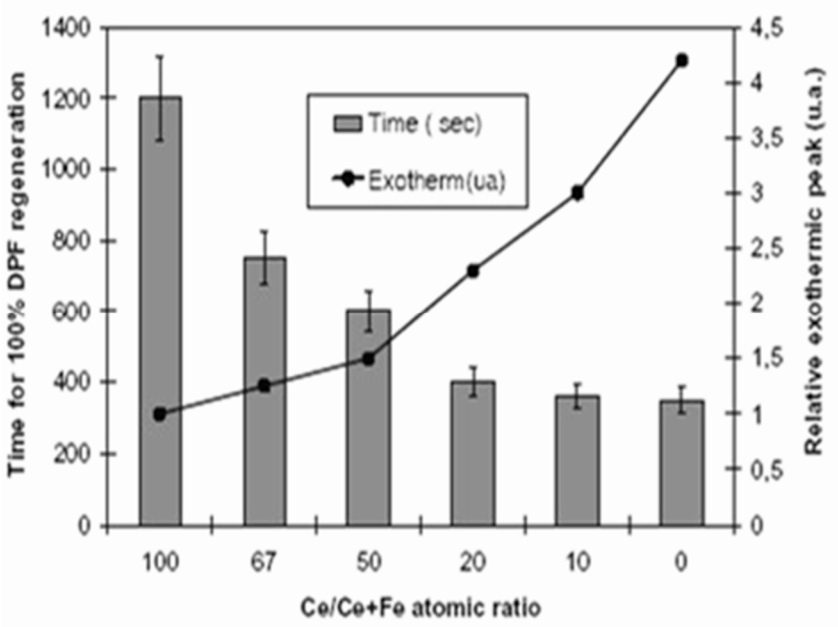


Figura 85: temperatura di rigenerazione del filtro al variare del quantitativo di cerio con composto a base di ossido di ferro

Additivando l'eolis con il composto a base di ossido di ferro la durata del processo di rigenerazione si riduce sensibilmente, permettendo di avere un risparmio di consumo di eolis. La temperatura di rigenerazione però, aumentando in proporzione all'aggiunta di ferro, causa un peggioramento delle prestazioni del filtro. Occorre quindi trovare un compromesso opportuno tra consumi contenuti di eolis e quantitativi di ossido di ferro non eccessivi. Grazie a questo accorgimento, oggi, esistono soluzioni FBC for life, con necessità di attività di manutenzione sempre meno frequenti.

Per contenere gli effetti negativi dovuti alla presenza delle ceneri, sono stati introdotti filtri con una fluidodinamica ottimizzata in modo da ridurre il Δp sul filtro a parità di quantitativi di ceneri accumulate.
Per questo motivo sono stati realizzati filtri dotati di una struttura ottagonale anziché rettangolare, come è possibile vedere nella seguente figura:

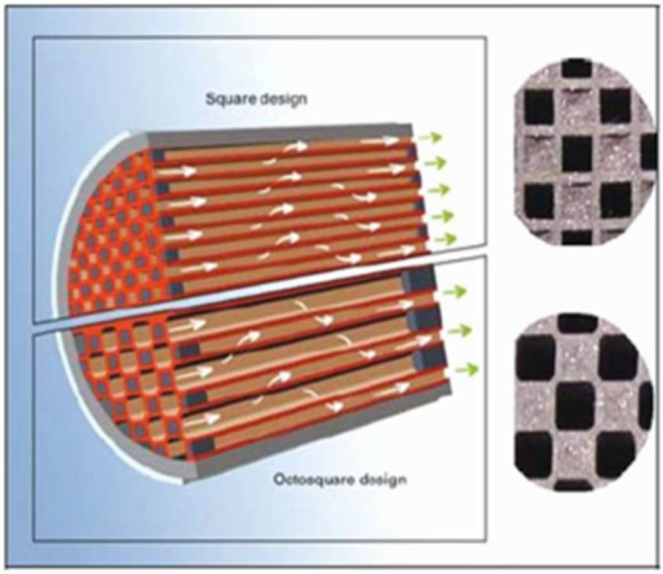


Figura 86: filtro anti PM con struttura ottagonale

Effettuando un confronto tra filtri privi di elementi catalizzanti e sistemi con catalizzatori:

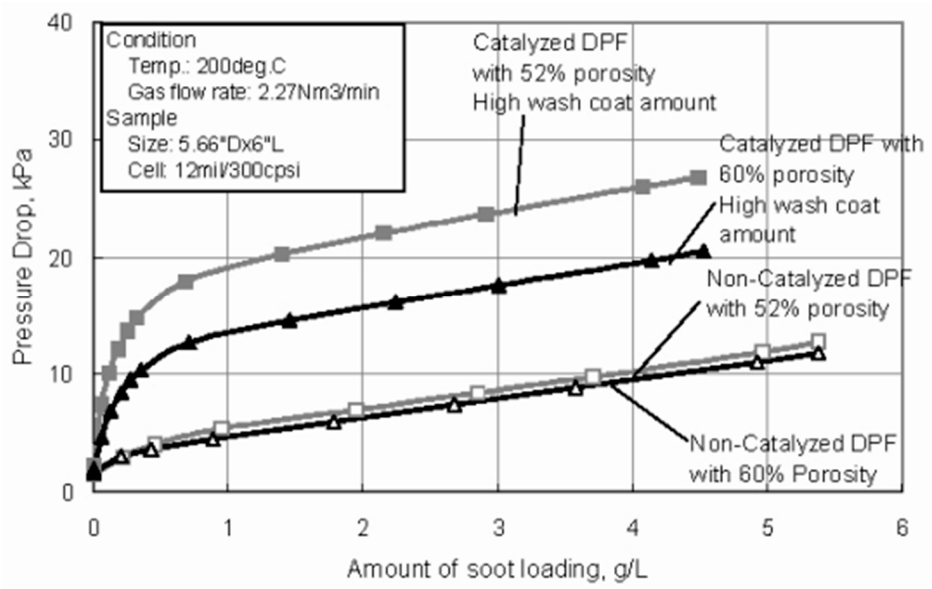


Figura 87: caduta di pressione al variare del carico di soot per filtri catalizzati e non catalizzati

Il diagramma riporta la caduta di pressione ai capi del filtro al variare del carico del PM per diverse percentuali di porosità.
Dagli andamenti riportati si osserva che in genere un filtro non catalizzato presenta Δp inferiori rispetto a una trappola catalizzata.
Quando il filtro è pulito, il particolato viene intercettato attraverso la modalità di filtraggio a letto profondo e durante questa fase di funzionamento il particolato non si è ancora accumulato totalmente.

La caduta di pressione in questa fase dipende solo dalla presenza del washcoat e dalla porosità della matrice. Quando il sootcake inizia a formarsi, indipendentemente se il filtro è catalizzato o no, il Δp è influenzato solo dalla quantità di particolato che si deposita.
Considerando invece sistemi di filtraggio non catalizzati, per differenti percentuali di porosità si riportano gli andamenti del carico di soot al variare della caduta di pressione all'interno del filtro:

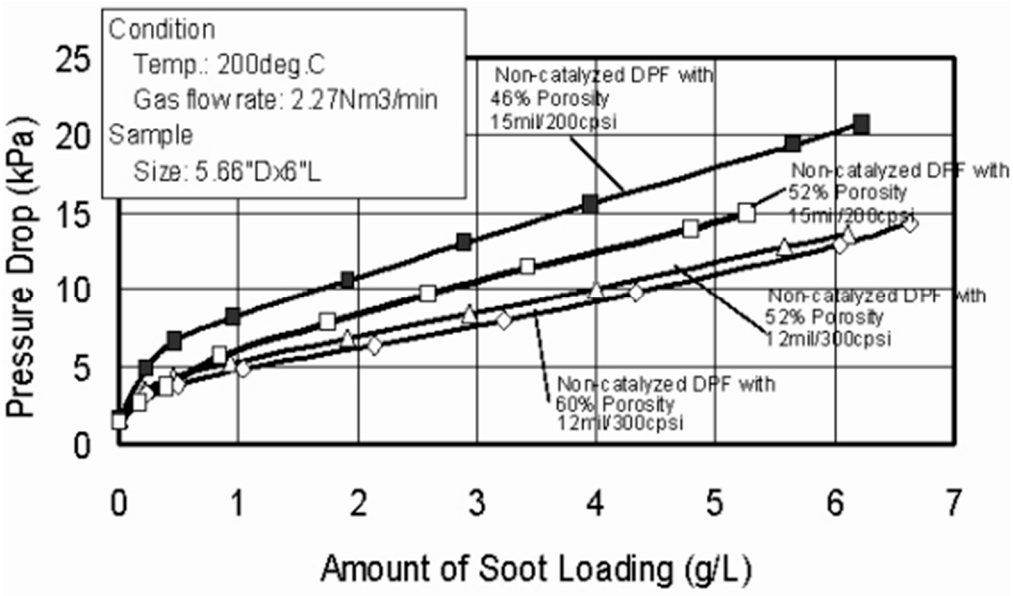


Figura 88: caduta di pressione al variare del carico di soot per filtri non catalizzati

Per matrici meno porose si hanno Δp inferiori e riducendo la porosità le capacità di filtraggio cambiano. Per densità di celle maggiori si hanno cadute di pressioni inferiori poiché il soot si distribuisce su più canali all'aumentare del carico del PM. Aumentando la porosità e la densità di celle il Δp diminuisce.

EFFICIENZA DI FILTRAZIONE

Questo parametro dipende principalmente dalla dimensione dei pori, specie nei casi con basso carico di soot: maggiore è il loro diametro, migliore risulta il filtraggio.
Il particolato viene intercettato bene finché non si forma il sootcake a valle della fase di filtraggio a letto profondo.

Il grafico seguente riporta l'efficienza di filtrazione al variare del diametro dei pori e per differenti porosità del filtro:

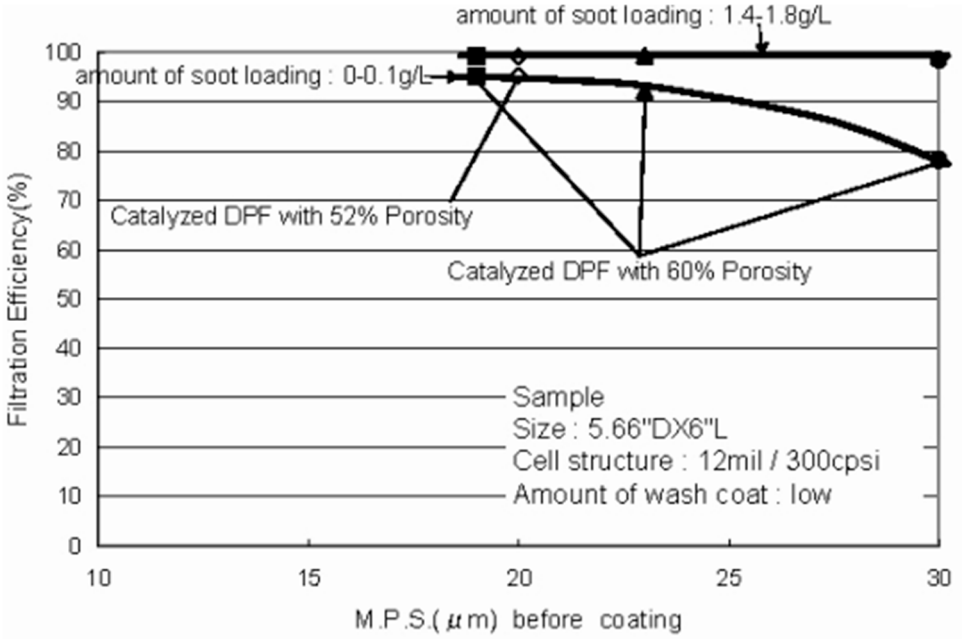


Figura 89: efficienza di filtrazione al variare del diametro dei pori per differenti porosità del filtro

Le particelle attraversano facilmente i pori con diametri maggiori di 70 µm, che sono pertanto "dannosi" per ottenere buone efficienze di filtrazione.
I pori inferiori a 10 µm danno ottime capacità filtranti al supporto ma determinano tuttavia eccessive cadute di pressione. Perciò il materiale filtrante è in genere caratterizzato da pori con diametri distribuiti tra 10 µm e 70 µm.
L'effetto del diametro medio dei pori sull'efficienza di filtrazione è evidente per ridotti carichi di soot (0-0.1 g/L). Per maggiori quantitativi di soot accumulato l'efficienza rimane elevata perché la filtrazione è dovuta allo strato superficiale di PM.

BALANCE POINT TEMPERATURE (BPT)

Questo parametro viene definito come la temperatura alla quale la velocità di ossidazione del PM diventa uguale alla velocità di accumulo: in queste condizioni si ha un Δp attraverso il filtro che si mantiene costante. Minori BPT indicano migliore capacità di rigenerazione del filtro.
In linea di principio il sistema CSF potrebbe funzionare da solo senza la necessità di un DOC a monte.
Un sistema DOC+CSF può anche essere adattato per realizzare rigenerazioni continue, così come indicato nelle figure successive:

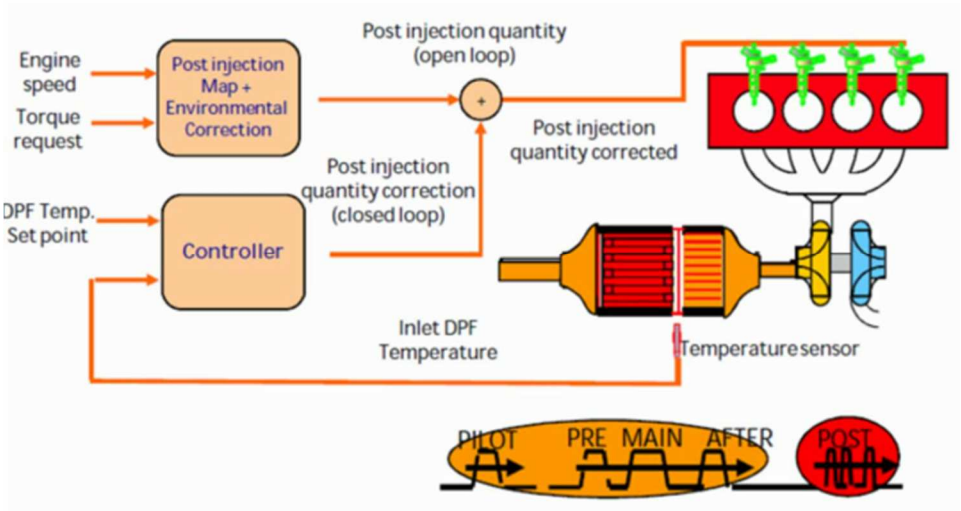


Figura 90: struttura generica di un sistema DOC+CSF

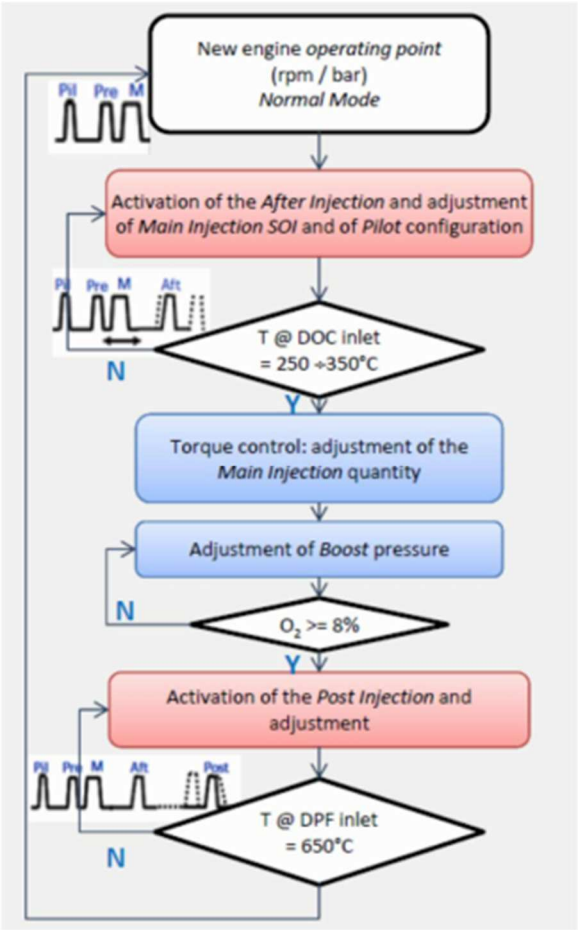


Figura 91: strategia di rigenerazione di un sistema DOC+CSF

Il DOC aiuta molto il filtro nel raggiungimento del target di rigenerazione: quando si ha la necessità di rigenerare, il controllo motore effettua delle iniezioni molto ritardate e ne aggiunge eventualmente un'altra a valle della main.

L'efficienza del processo di combustione diminuisce, ma le temperature allo scarico aumentano e la temperatura del DOC sale (550° C) e si massimizza la sua efficienza. La post iniezione (una o multipla) avviene durante la fase di espansione del pistone e ci sarà quindi una cospicua quantità di combustibile che non brucia e che si ossida una volta giunta nel DOC, dove le temperature raggiunte sono piuttosto elevate.

La temperatura in ingresso del DPF aumenta e il processo di rigenerazione si avvia (il tutto avviene a una temperatura inferiore a 650°C). Una volta avviata la rigenerazione, non è più necessario effettuare post iniezioni.
Per evitare la diluizione con olio lubrificante le iniezioni posticipate vengono suddivise in quattro eventi e il combustibile viene introdotto quando le pressioni in camera sono basse. In queste condizioni può verificarsi il fenomeno del wall impingement e il combustibile può miscelarsi con l'olio lubrificante.

In genere, se il filtro funziona con una T < BPT il sistema è in grado di autosostenersi, altrimenti è necessario ricorrere alla rigenerazione forzata. Nella maggior parte dei casi la rigenerazione è quasi sempre forzata in quanto i gas di scarico non possiedono una T < BPT.
Avere un sistema con un balance point temperature basso porta a contenere le penalizzazioni in termini di consumi.

Per stabilire il momento opportuno di esecuzione della rigenerazione la centralina stima il quantitativo di soot che si accumula al variare dei km compiuti dal veicolo.
Ad ogni quantitativo di soot accumulato corrisponde una certa caduta di pressione e una penalizzazione in termini di consumi, come può essere messo in evidenza nella figura seguente:

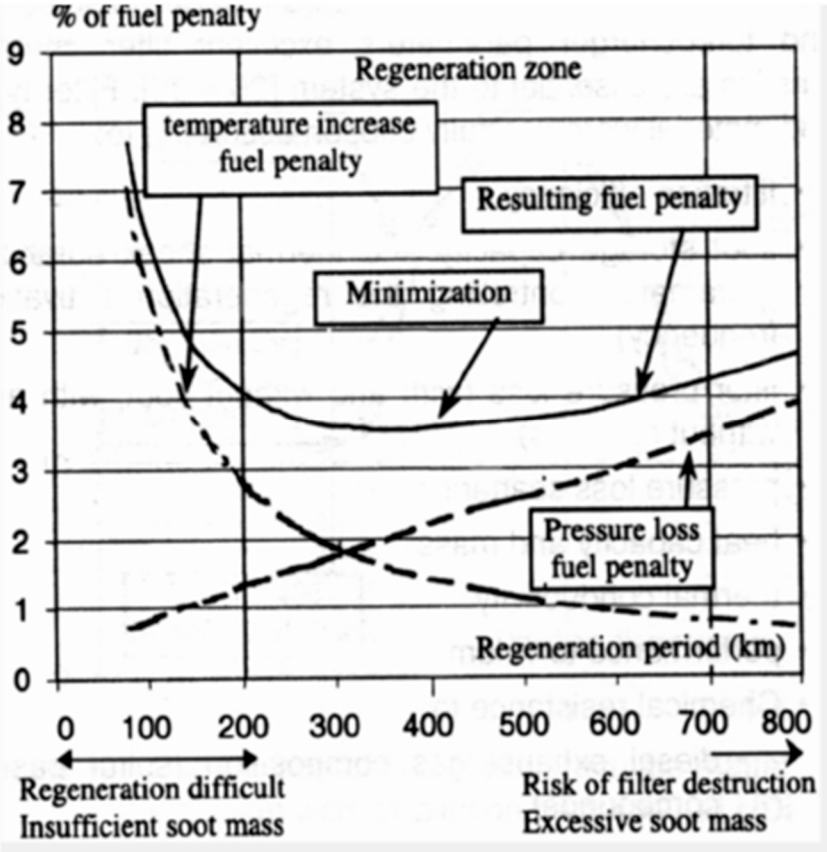


Figura 92: penalità sui consumi al variare del chilometraggio

Si riportano le penalizzazioni in termini di consumi rispetto al consumo standard al variare della frequenza di chilometraggio in cui si effettua la rigenerazione e le penalità di consumi legate alla caduta di pressione all'interno del DPF: aumentando l'intervallo di rigenerazione il Δp sarà maggiore a causa della quantità crescente di PM che si accumula e tutto questo comporterà una certa penalizzazione sui consumi.
Per rigenerare occorre aumentare la temperatura in ingresso del DPF: per rigenerare ogni 300 km occorre introdurre del combustibile per innalzare la temperatura del filtro.

In base a questo aspetto, se l'intervallo di chilometri di rigenerazione aumenta, si hanno penalizzazioni inferiori sui consumi poiché il sistema è in grado di autosostenersi più frequentemente senza la necessità di introdurre ulteriore combustibile.
La centralina quindi stabilisce un compromesso tra l'incremento di T del filtro dovuto a un maggiore consumo e l'andamento delle penalizzazioni di consumo al variare del Δp ai capi del filtro.
Per attivare la rigenerazione occorre introdurre più combustibile in modo da scaldare il filtro. La curva rappresentativa la temperatura possiede pendenza opposta rispetto all'altra e indica di quanto bisogna aumentare la temperatura per innescare il processo di rigenerazione.

FINESTRA DI TEMPERATURA DI RIGENERAZIONE

La temperatura in ingresso del DPF deve essere sufficientemente alta da garantire elevate efficienze di rigenerazione, specie in presenza di elevati quantitativi di PM accumulato. D'altra parte, l'aumento di T all'ingresso del DPF porta a maggiori temperature all'interno del filtro, con rischio di danneggiamento del rivestimento catalitico per T > 750-900° C (in funzione del rivestimento catalitico). Ne deriva, per un certo quantitativo di PM accumulato, una finestra di T all'ingresso del filtro in cui si ottiene la massima efficienza di rigenerazione senza danneggiare il rivestimento catalitico:

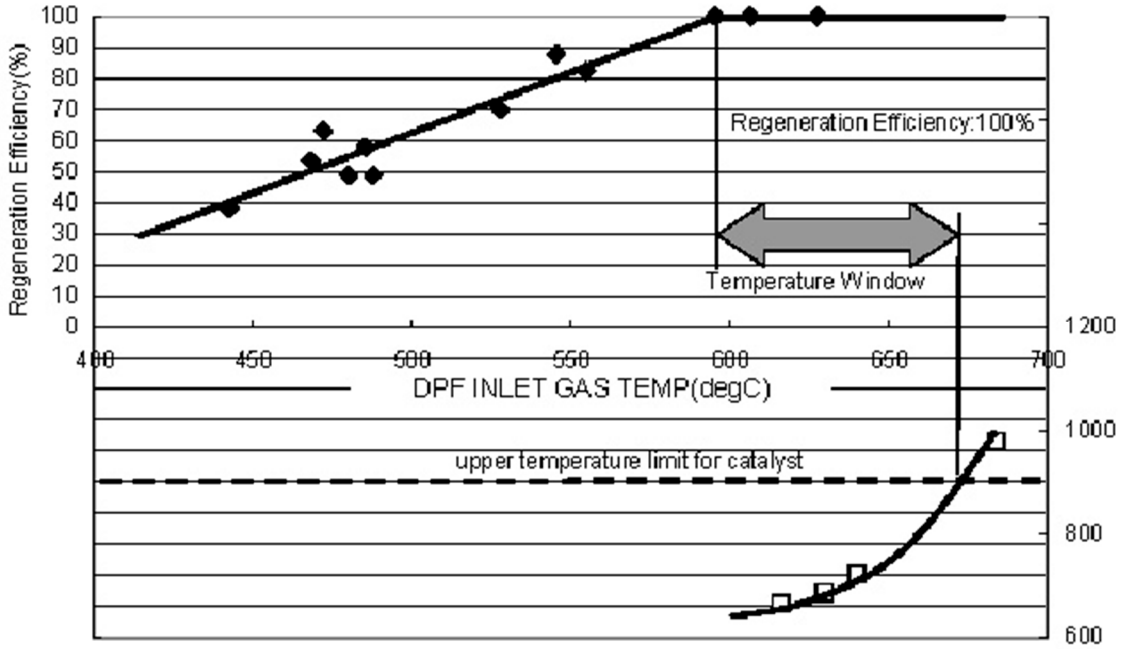


Figura 93: finestra di rigenerazione del filtro

Gli andamenti sull'efficienza di rigenerazione mostrano come l'efficacia varia linearmente al variare della T in ingresso del filtro e si stabilizza una volta raggiunta una T di 650 °C.

Uno degli obiettivi delle ricerche sui sistemi CSF consiste nel trovare soluzioni e materiali adeguati al fine di estendere il più possibile tale finestra.

SISTEMI A RIGENERAZIONE CONTINUA (CR-DPF)

La rigenerazione continua prevede la presenza di catalizzatore DOC a cui si aggiunge una serie di DPF.
Si tratta dunque di sistemi in grado di trattare non solo le emissioni di PM, ma anche quelle di CO e HC.
Il suo obiettivo consiste nel far riscaldare molto rapidamente il DOC attraverso delle post iniezioni che non prendono parte al processo di combustione, in modo da poter rigenerare il filtro per il PM senza dover ricorrere alla rigenerazione forzata.
Un sistema a rigenerazione continua può essere schematizzato come segue:

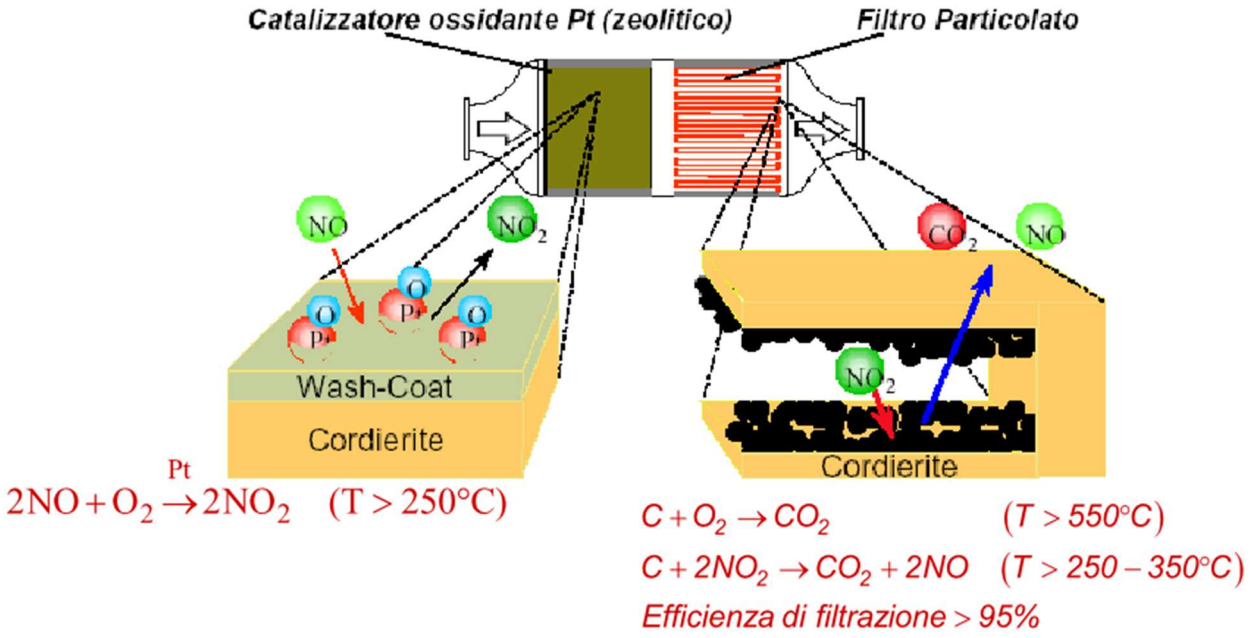


Figura 94: struttura generica e reazioni chimiche coinvolte di un filtro a rigenerazione continua

A differenza dei sistemi trattati in precedenza, durante la rigenerazione continua non si usa l'ossigeno come agente ossidante, ma NO_2 poiché la sua T di ossidazione è decisamente inferiore (250-350 °C), di conseguenza la sua BPT è decisamente inferiore. Da un lato però occorre avere una quantità sufficiente di NO_2: la quantità emessa dal motore non basta e altro NO_2 viene introdotto da un catalizzatore ossidante zeolitico che converte NO in NO_2. Se anche dopo questa ulteriore aggiunta non dovesse bastare si ricorre alla rigenerazione forzata.
Se tutto l'NO_2 generato dal DOC reagisse con il carbonio del PM presente nel filtro si avrebbe la conversione in NO. Nella realtà la riconversione in dell'NO_2 a NO, pur non avvenendo al 100%, avviene comunque in percentuale molto elevata. Si è pertanto verificato che il sistema CR-DPF determina un aumento della percentuale in NO_2 allo scarico sostanzialmente trascurabile.
Inoltre il CR-DPF richiede un certo rapporto minimo NO_2/PM per un corretto funzionamento, in particolare il motore e il DOC devono essere in grado di produrre NO_2 in quantità e T sufficienti ad ossidare tutto il PM trattenuto dal DPF durante le condizioni medie di esercizio del veicolo, tenendo conto che non tutti gli NO allo scarico possono essere convertiti in no_2 e che questo non può reagire tutto con il carbonio presente nel filtro, per molteplici ragioni di carattere chimico e termodinamico.
se, in media, il sistema CR-DPF è in grado di ossidare più PM di quanto ne viene prodotto dal motore, il carico di soot all'interno del filtro rimane basso e stabile.

Se invece il motore produce più particolato di quanto il sistema CR-DPF possa ossidare, il carico di soot nel filtro aumenta nel tempo fino a determinare un innalzamento della contropressione allo scarico, con conseguenti penalità di potenza e consumi del motore.
Il volume e le caratteristiche del DPF devono pertanto essere scelte in modo opportuno per far fronte alle condizioni alle condizioni di funzionamento un cui non si ha la possibilità di eseguire la rigenerazione continua.
Inoltre, l'ossidazione di elevati quantitativi di PM intrappolati ne DPF può dare luogo a fenomeni esotermici non controllati e danneggiamento del filtro.
Perciò la differenza tra capacità di rigenerazione controllata del PM nel CR-DPF e quantità di PM prodotta dal motore deve essere mantenuta positiva. Inoltre, il margine di rigenerazione deve essere sufficientemente grande da poter affrontare le condizioni sfavorevoli che si incontrano periodicamente durante l'utilizzo del veicolo, quali ridotte temperature ambiente, situazioni di traffico congestionato, guida urbana a basso carico, lunghi periodi con veicolo che staziona al minimo, usura del motore, scarsa manutenzione del motore stesso, ecc.
La diffusa applicazione dei sistemi CR-DPF ad autobus urbani testimonia che si possono garantire margini di rigenerazione positivi anche per veicoli con profilo di missione caratterizzato da basse temperature allo scarico (oltre che testimoniare la semplicità del CR-DPF che non richiede collegamenti con il sistema di controllo motore). Tuttavia, tutti i veicoli con CR-DPF possono dover operare in condizioni in cui il margine di rigenerazione diventa negativo.
Pertanto, nei motori diesel più recenti, si è soliti prevedere anche una rigenerazione di tipo attivo (elevando le T di scarico intervenendo sui sistemi flessibili di iniezione e di sovralimentazione) che interviene solo quando il sistema di controllo identifica una condizione in cui la trappola è satura di PM.
L'uso di sistemi CR-DPF con rigenerazione attiva è invece problematico per applicazioni di 'retrofit'. A tale scopo, sono stati studiati sistemi basati sull'impiego di combustori ausiliari (per macchine movimento terra) e proposti sistemi in grado di intervenire sul funzionamento del motore (parzializzando ad esempio l'aria aspirata dal motore). I problemi legati ai costi del sistema addizionale, alla sua complessità, alle 'fuel penalties' e all'affidabilità del funzionamento sono stati finora superiori ai vantaggi stessi. Perciò, sebbene lo sviluppo in questo settore continui, gli sforzi sono stati principalmente concentrati sui sistemi a rigenerazione continua, al fine di migliorarne le prestazioni nei cicli di funzionamento a bassa temperatura.
Attualmente esistono più di 80000 sistemi CR-DPF nel mondo (per lo più autobus, autotreni, veicoli "off-road") che hanno dimostrato un'elevata di conversione di PM, CO e HC per percorrenze di oltre 600000 km e/o per 6 anni di esercizio.

Gli sviluppi più recenti si sono principalmente concentrati su:

- miglioramento delle capacità del catalizzatore di ossidare l'NO in seguito a prolungato invecchiamento con cicli di funzionamento a bassa temperatura;
- abbinamento del DOC ad un sistema CSF, in modo da ridurre la BPT.

L'analisi i sistemi CR-DPF utilizzati sul campo in applicazioni con basse T indicano che la principale causa di disattivazione del catalizzatore dell'NO in tali sistemi è costituita dalla formazione di composti a base di zolfo sul catalizzatore stesso (avvelenamento da S).
Il catalizzatore può ossidare a SO_3 una porzione dell'SO_2 presente nei gas di scarico. A sua volta, il triossido di zolfo può lasciare il CR-DPF insieme alla frazione gassosa degli inquinanti (ed essere raccolta sul filtro previsto dalle normative per la misura del PM). Tuttavia, alle basse temperature l'SO_3 si deposita sui siti in cui è presente il metallo nobile (Pt) impedendo l'assorbimento e le successive reazioni di ossidazione dell'NO.

Condizioni di funzionamento ad alte temperature possono aiutare a contenere gli effetti di tale deattivazione. Tuttavia, non soltanto tali condizioni possono essere poco frequenti in molte applicazioni in cui si utilizzano sistemi CR-DPF, ma se dopo un lungo periodo di funzionamento a basse T in cui il catalizzatore ha accumulato SO_3 esso venisse portato ad alte temperature, si osserverebbe il rilascio di elevate quantità di solfati allo scarico del CR-DPF (che verrebbero di nuovo raccolte sul filtro previsto dalle normative per la misura del PM). La ricerca sui catalizzatori si è pertanto concentrata su nuove formulazioni in grado di ridurre il problema della deattivazione da zolfo e dell'accumulo/rilascio di solfati.

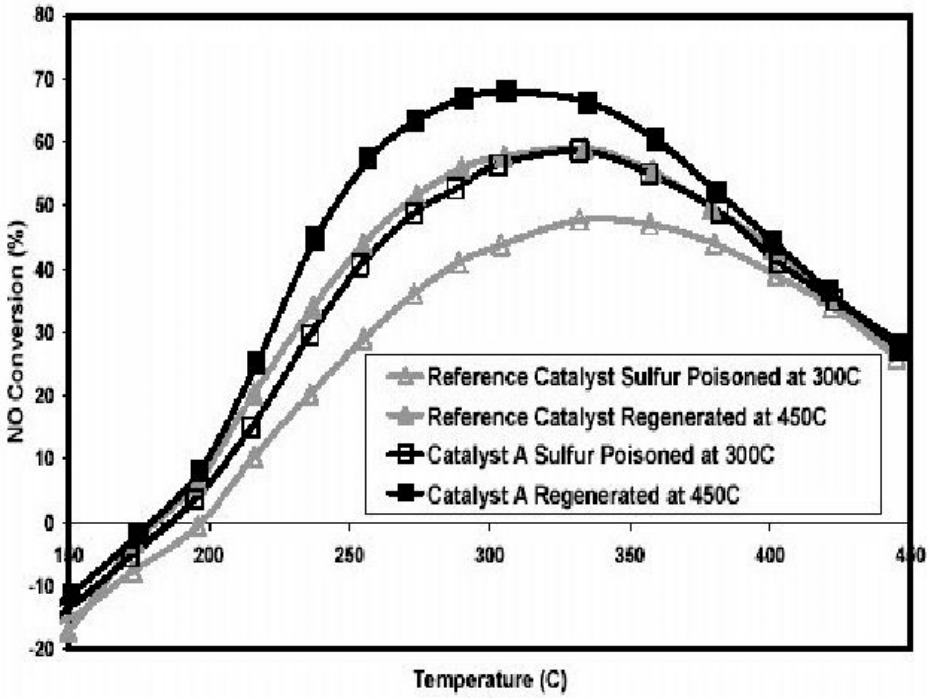


Figura 95: efficienze di conversione del monossido di azoto in funzione della temperatura allo scarico per 2 differenti catalizzatori

La figura riporta le efficienze di conversione dell'NO in funzione della temperatura dei gas di scarico per 2 catalizzatori (base e riformulato 'A') in condizioni di avvelenamento da zolfo (100 ore con T_{EXT} = 300° C su motore con gasolio con 350 ppm di S) e dopo una rigenerazione a 450° C per 20 minuti. Il catalizzatore base, dopo la rigenerazione, ha la stessa efficienza del catalizzatore riformulato, dopo la rigenerazione, presenta un aumento dell'efficienza di conversione del 10% (i dati sono stati raccolti durante prove effettuate con gasolio con 3 ppm di zolfo).

Dopo 80000 km di funzionamento su veicolo con gasolio con 50 ppm di S, l'efficienza di conversione base e di quello riformulato è stata misurata al banco, durante tre cicli di prova consecutivi in cui la temperatura dei gas di scarico veniva fatta aumentare progressivamente (aumentando il carico) ed il motore veniva alimentato con gasolio con 3 ppm di S. il catalizzatore riformulato presenta le efficienze più elevate, che rimangono invariate nelle tre prove consecutive. Il catalizzatore base presenta efficienze inferiori e crescenti da prova a prova, suggerendo che parte dei solfati accumulati durante il funzionamento sul campo vengono rilasciati durante i primi due cicli di prova.

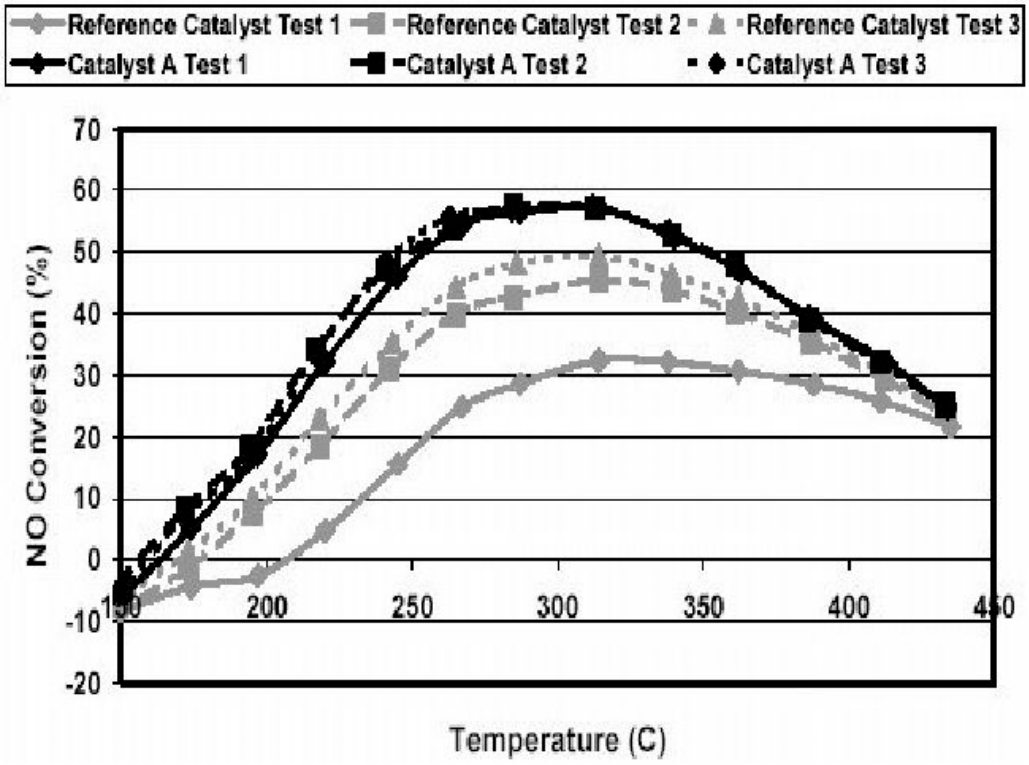


Figura 96: efficienza di conversione di NO per 4 cicli prova ESC

Dopo 80000 km di funzionamento su veicolo con gasolio con 50 ppm di S, il catalizzatore base e quello riformulato sono stati sottoposti a 4 cicli prova ESC (European Steady-State Cycle) consecutivi (rimuovendo il DPF a valle) e le emissioni di PM misurate in base alla normativa.

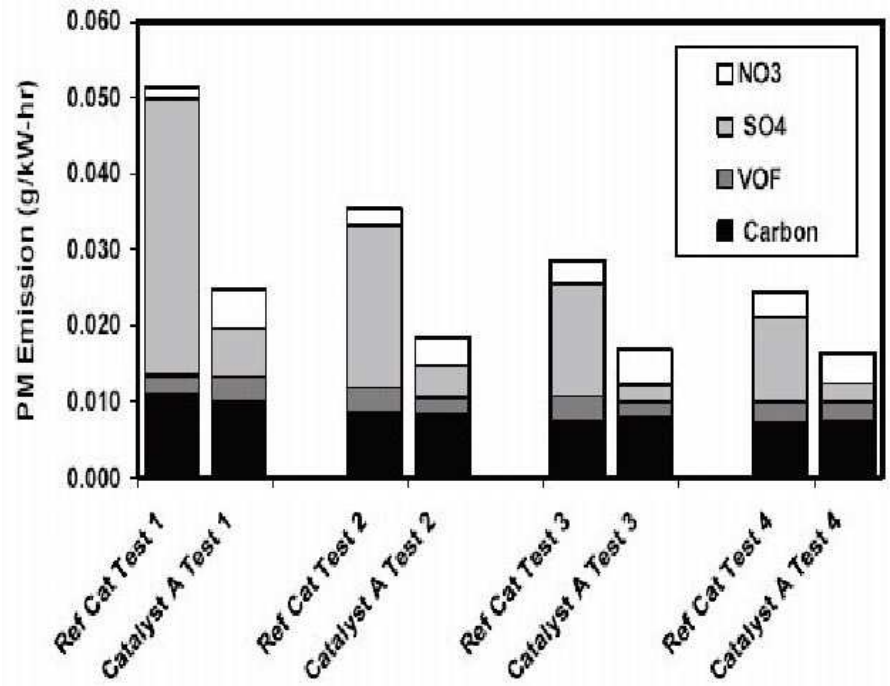


Figura 97: emissioni di NO3, SO4, SOF e frazione solida per 4 cicli prova ESC

In figura vengono anche riportati i contributi dovuti a NO_3, SO_4, SOF e frazione solida. SOF e frazione solida sono praticamente gli stessi per ogni prova, mentre nei 4 test consecutivi le emissioni i solfati diminuiscono e sono sempre molto inferiori per il catalizzatore riformulato rispetto a quello base. Questo conferma che il

catalizzatore base accumula molti più solfati durante il funzionamento sul campo e che essi vengono rilasciati durante le fasi ad alta temperatura del ciclo ESC.
Nel 2004 il catalizzatore riformulato era stato applicato a più di 60000 veicoli nel mondo, confermando sul campo le sue eccellenti doti di affidabilità e durata.

Rimane comunque chiara la necessità di far funzionare il sistema CR-DPF solo con gasoli il cui contenuti di zolfo sia inferiore a 50 ppm. In particolare, con combustibili a contenuti di zolfo estremamente limitati (3 ppm), il filtro si può rigenerare a temperature di scarico estremamente basse di circa 275° C.

Per migliorare le prestazioni del sistema a rigenerazione continua alle basse temperature, si è proposto l'abbinamento di un DOC a un CSF. Le contropressioni misurate con questo sistema sono state confrontate con quelle misurate in presenza di un filtro semplice, del solo CSF e del sistema CR-DPF con catalizzatore riformulato, per un ciclo di funzionamento caratterizzato da basse temperature allo scarico.

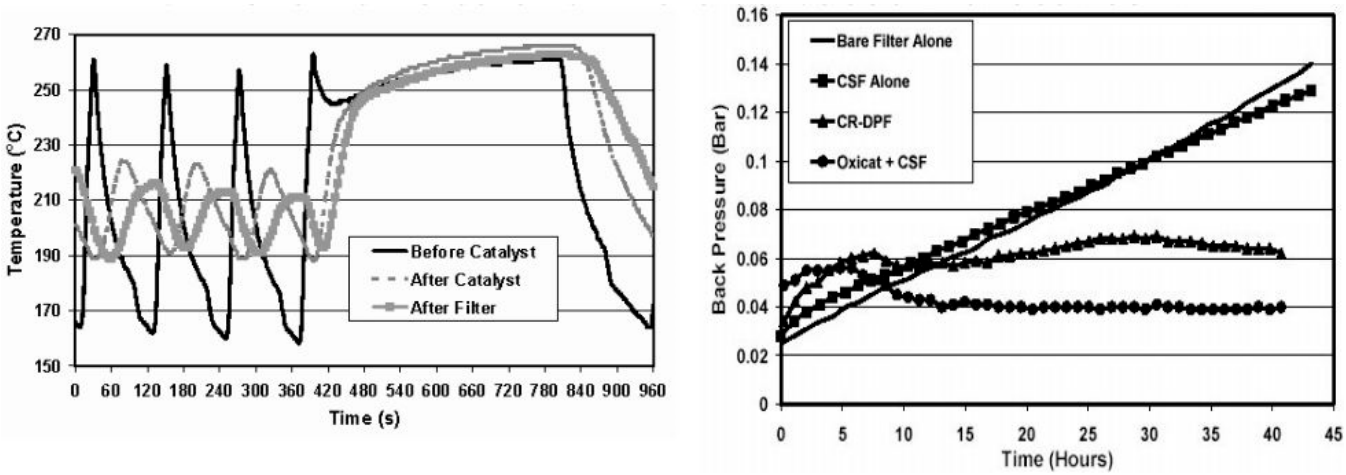


Figura 98: evoluzione temporale della T allo scarico e caduta di pressione per differenti sistemi di rigenerazione

La contropressione misurata con un filtro semplice aumenta progressivamente durante l'intera durata dell'esperimento, in quanto tale sistema è in grado di accumulare particolato. Anche solo il CSF ha un comportamento analogo, in quanto in condizioni di bassa temperatura presenta capacità di rigenerazione estremamente ridotte.
CR-DPF e DOC+CSF riescono invece a garantire una contropressione costante durante la prova, anche se il CR-DPF presenta un aumento iniziale della contropressione più marcato, stabilizzandosi così su un livello finale più alto.
Si è quindi proceduto a ridurre il contenuto di Pt del sistema CSF, in modo che il sistema DOC+CSF avesse un carico di metalli nobili praticamente uguale a quello del sistema CR-DPF.
In termini di contropressione allo scarico durante il ciclo di prova precedente non si sono registrate differenze sostanziali tra il DOC+CSF precedente e quello con contenuto di Pt inferiore.

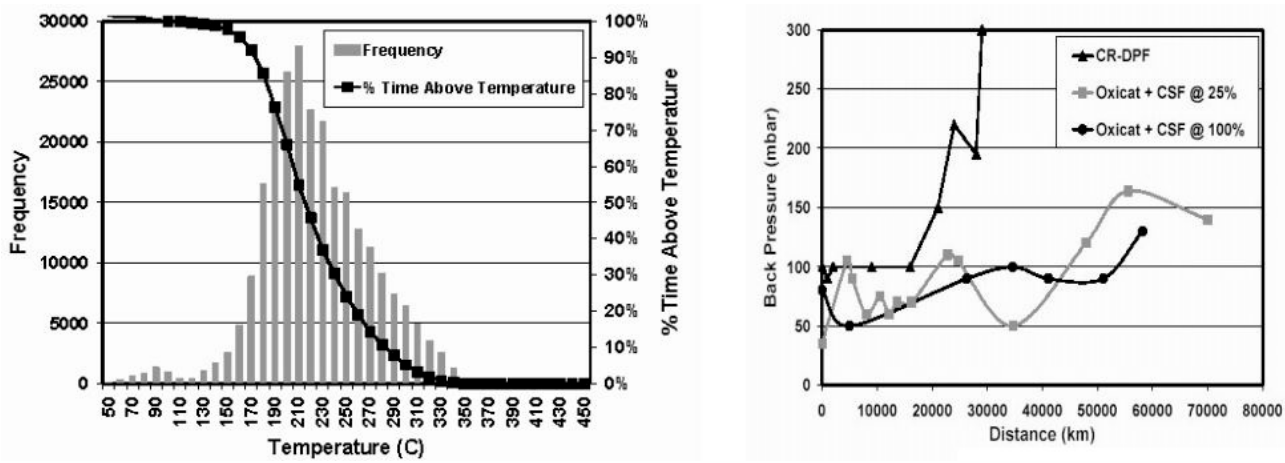


Figura 99: tempo di funzionamento e caduta di pressione per sistemi CR-DPF e DOC+CSF

Il sistema CR-DPF e i due DOC+CSF con diverso contenuto di Pt sono stati installati su un autobus e provati con un profilo di missione in cui il 20% del tempo di funzionamento era caratterizzato da T di scarico su periodi a 260° C. Dopo 30000 km di percorrenza solo i due sistemi DOC+CSF sono in grado di operare ancora correttamente.

CATALIZZATORI RIDUCENTI PER NO_x

I sistemi i post trattamento degli ossidi di azoto consistono essenzialmente in catalizzatori riducenti il cui principio di funzionamento si basa sulla conversione di NO in N_2 e O_2:

$$2NO \rightarrow N_2 + O_2$$

Far avvenire direttamente questa reazione è complicato. I sistemi di riduzione degli NOx si suddividono in 2 categorie:

- SCR (Selective Catalytic Reduction): nel sistema di scarico si inietta una determinata specie chimica (ammoniaca o HC emessi dal motore) che reagisce in modo selettivo con gli NO e li riduce;
- NSR (NOx Storage Reduction): consiste in una trappola chimica il cui washcoat è formato da sostanze chimiche (Carbonati Metallici) che tramutandosi in nitrati metallici intrappolano gli NOx.

Quando queste trappole si saturano occorre rigenerarle in condizioni favorevoli alla riduzione degli ossidi di azoto.

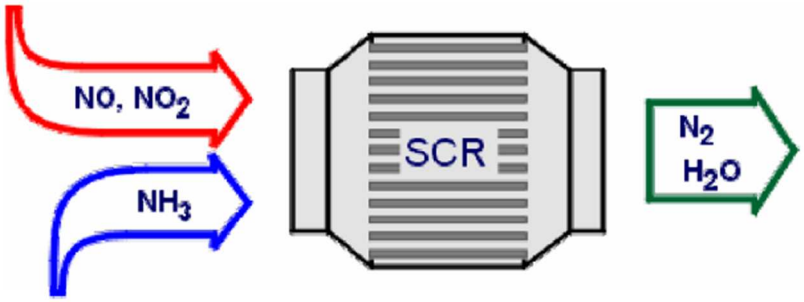
Le condizioni che permettono alla trappola di rigenerarsi sono dei facili contesti in cui si agevola la riduzione degli NOx poiché questa fase avviene in condizioni ricche (situazione simile a quella che avviene nel catalizzatore a 3 vie). Il problema consiste nel creare un ambiente ricco in un contesto in cui il motore funziona nel povero.

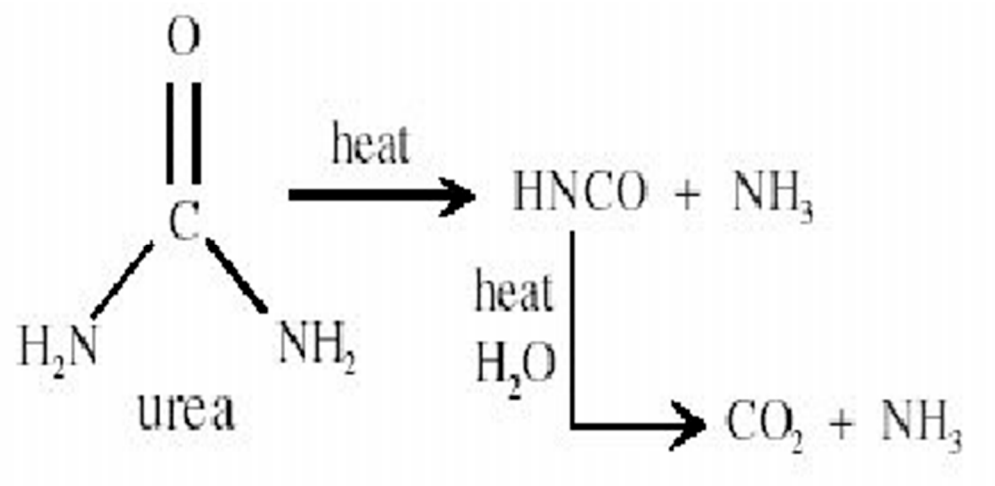
I paragrafi seguenti illustrano e descrivono il principio di funzionamento dei sistemi maggiormente utilizzati per entrambe le tipologie di riduzione degli ossidi di azoto.

SISTEMI SCR AD UREA

Questo sistema si basa sulla presenza di un agente riducente (NH_3) che interagisce con NOx per dare N_2 e H_2O allo stato vapore.

Questo processo può essere sintetizzato attraverso le seguenti reazioni chimiche:





$$(1) \qquad 4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

$$(2) \qquad 2NH_3 + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$$

$$(3) \qquad 6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

Figura 100: principio di funzionamento di un sistema SCR ad urea

La prima reazione indica che l'ammoniaca viene iniettata sottoforma di urea che, per effetto del calore dovuto alla presenza di gas combusti caldi, si decompone in idrocianato (HNCO) e ammoniaca (NH_3). L'idrocianato, in presenza di calore e di acqua, genera CO_2 e ulteriore ammoniaca.
L'urea introdotta reagisce solo con NO, nella seconda con NO e NO_2, nella terza con solo NO_2. La prima reazione avviene solo in assenza di NO_2 (questa condizione non è mai presente in un diesel, di conseguenza la prima reazione non avviene mai).
La terza reazione ha luogo nel caso in cui è presente molto più NO_2 che NO e avviene molto lentamente: di conseguenza è da evitare.

La seconda reazione, per avvenire alla massima velocità, dovrebbe essere caratterizzata da un rapporto $NO_2/NO = 1$, ma in un motore diesel tale rapporto è << 1. Per poter massimizzare la capacità di reazione occorre quindi trasformare parte di NO in NO_2.

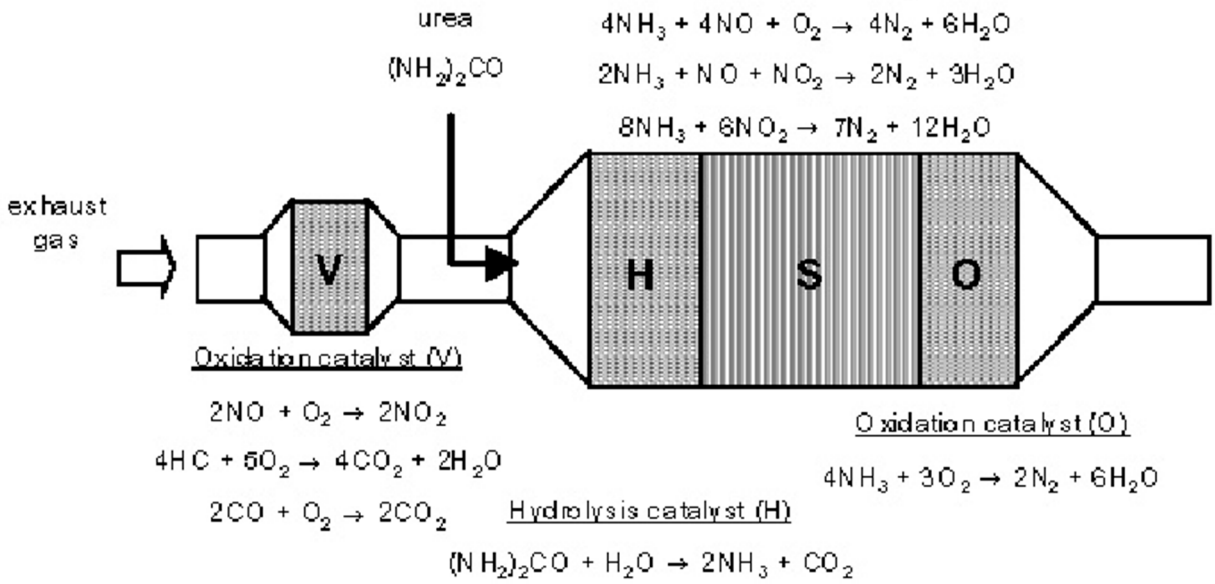


Figura 101: struttura e reazioni chimiche coinvolte di un sistema SCR ad urea

Nella zona S avvengono tre reazioni. A monte è presente uno stadio in cui avviene l'idrolisi dell'urea e un catalizzatore che converte NO in NO_2 in modo che $NO_2/NO = 1$.
A valle è presente un catalizzatore LUC (Lean Up Catalyst) che ha il compito di ossidare l'urea per evitare di averne in quantità eccessiva allo scarico. Questo sistema lavora ad anello aperto che da una stima della quantità di urea iniettata, ma ultimamente sono stati introdotti sistemi ad anello chiuso in grado di stabilire se l'urea iniettata è in eccesso oppure no.

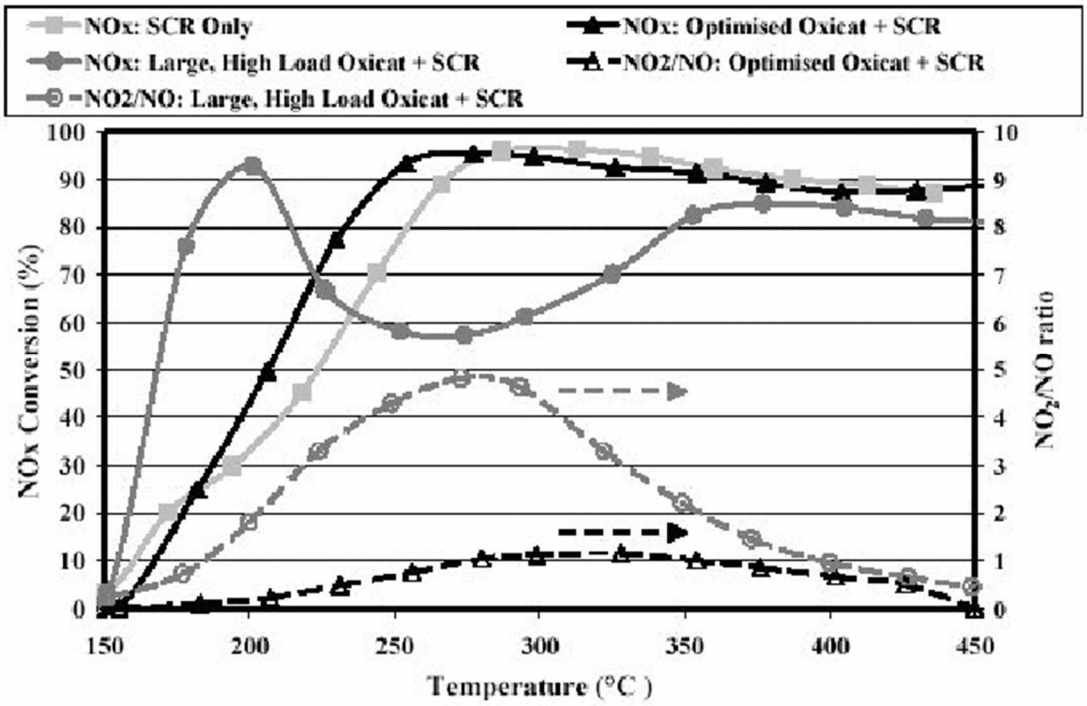


Figura 102: efficienza di conversione degli NOx al variare della T per differenti sistemi catalitici di riduzione

Al variare della T l'efficienza di conversione è alta già per bassi valori di T, il che è molto importante per un processo di combustione di un motore diesel che si evolve con miscele prevalentemente povere.

SISTEMI LNC ($DeNO_x$)

Il funzionamento di questo sistema di riduzione si basa sulla presenza di idrocarburi incombusti e viene descritto dalla seguente reazione chimica:

$$10NO + C_3H_8 \rightarrow 5N_2 + 3CO_2 + 4H_2O$$

In ambiente povero il propano reagisce con NO, i cui prodotti si concretizzano in N_2, CO_2 e H_2O.

L'efficienza di riduzione dei sistemi $DeNO_x$ varia in funzione della temperatura come illustrato nel grafico seguente:

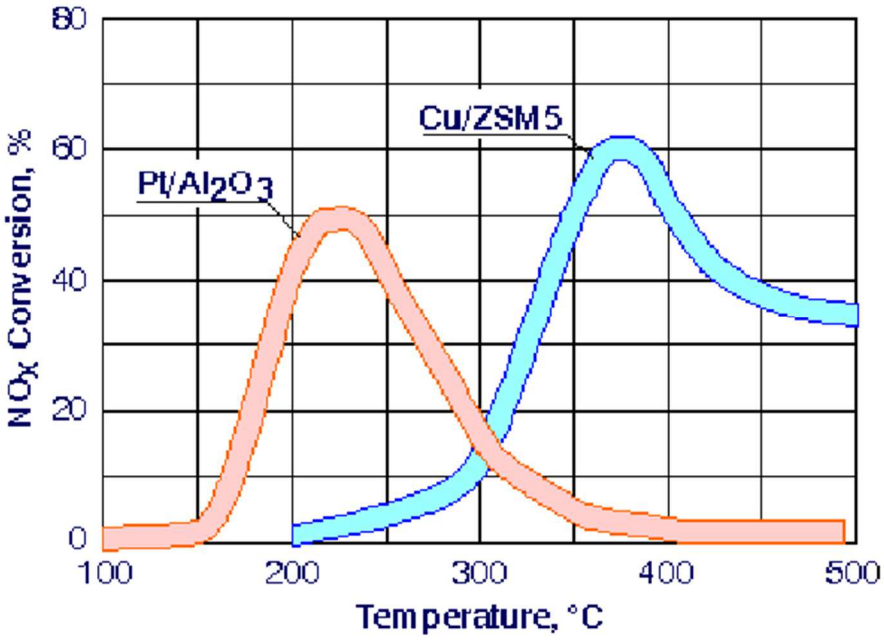


Figura 103: efficienza di conversione degli NOx al variare della T per sistemi DeNOx

In funzione del substrato presente (in base di gamma allumina o sottoforma di zeoliti), l'efficienza di conversione risulta piuttosto contenuta in corrispondenza di basse temperature e i valori si aggirano sul 50% e 60% solo per temperature più alte.

Gli HC usati provengono in parte dai gas combusti del motore e in parte dal combustibile iniettato durante le post -iniezioni: gli idrocarburi presenti nei gas di scarico infatti non sono sufficienti nell'azione riduttiva degli NO_x, occorre quindi effettuare delle post-iniezioni di combustibile.

Ad efficienze non molto elevate e raggiunte solo ad alte temperature si aggiunge lo svantaggio sulle penalizzazioni in termini di consumi e tutte queste ragioni spiegano lo scarso impiego odierno di questi sistemi di post trattamento.

SISTEMI LNT (LEAN NO_x TRAP)

Questo sistema catalitico consiste in una trappola chimica che attraverso degli agenti a base di ossido bloccano gli NO_x emessi tramutandoli in nitrati metallici:

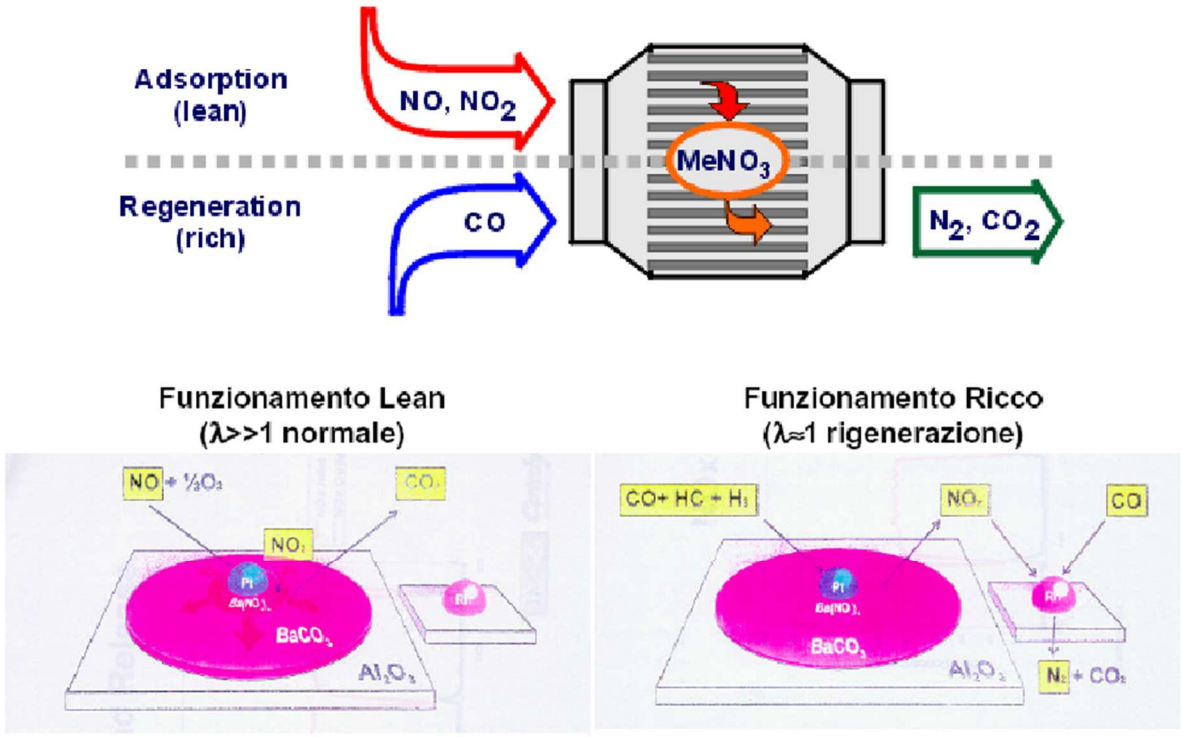


Figura 104: principio di funzionamento di un sistema LNT

Anche per il sistema LNT è prevista una fase di assorbimento a cui segue un processo di rigenerazione: nel funzionamento normale del motore ($\lambda > 1$) gli NO vengono assorbiti da uno substrato a base di carbonato di bario ($BaCO_3$) che si trasforma in nitrato di bario $Ba(NO_3)_2$ rilasciando CO_2, azione agevolata dalla presenza di platino all'interno del washcoat.
Una volta che la trappola chimica si satura occorre liberare i siti attivi e trasformare gli NO: la fase di rigenerazione avviene in condizioni ricche generate attraverso delle iniezioni ritardate di combustibile.
In queste condizioni i gas di scarico sono ricchi di CO, HC e H_2, i nitrati di bario tornano ad essere dei carbonati liberando momentaneamente gli NO_x dalla trappola ma questi successivamente vengono ridotti dal rodio presente nel letto riducente.
A differenza del filtro anti PM le rigenerazioni avvengono molto frequentemente e durano poco tempo.
Essendoci dei metalli nobili anche in questo caso è indispensabile usare combustibili con basso contenuto di zolfo per evitare il fenomeno dell'avvelenamento.
Inoltre i carbonati metallici, in presenza di zolfo, tendono a tramutarsi in solfati metallici e non risultano più disponibili per intrappolare gli ossidi di azoto.
I solfati una volta generati sono decisamente più stabili da rimuovere rispetto ai nitrati e la loro desolforazione richiede una rigenerazione a temperature decisamente più elevate, con conseguenti penalizzazioni in termini di consumi.

Le reazioni chimiche che caratterizzano il processo di queste trappole sono riportate di seguito:

$$(1) \qquad NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$$

$$(2) \qquad NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$$

$$(3) \qquad \left(2n + \frac{m}{2}\right)NO + C_nH_m \rightarrow \left(n + \frac{m}{4}\right)N_2 + nCO_2 + \frac{m}{2}H_2O$$

La rigenerazione di queste trappole coinvolge meccanismi di reazione praticamente identici a quelli per la riduzione degli NO_X in assenza di ossigeno per formare azoto elementare.
Inoltre i sistemi catalitici, come la formulazione più comune platino/rodio, sono molto simili ai catalizzatori a 3 vie.

CONFRONTO TRA SISTEMI SCR E LNT

La sperimentazione ha messo in luce alcuni vantaggi dei sistemi SCR ad urea rispetto ai sistemi LNT:

1) campo di temperature di funzionamento più ampio: questo aspetto si concretizza su valori di efficienza di conversione elevati per intervalli di temperature più ampie, anche se in condizioni di particolari miscela povera il sistema LNT può essere progettato in modo da spendere la sua ristretta finestra di funzionamento a temperature più basse.
   In genere in presenza di alte temperature i siti attivi del sistema LNT possono rilasciare gli ossidi di azoto, anche se la dosatura locale è povera;
2) maggiore resistenza all'avvelenamento da zolfo: a differenza dei sistemi SCR gli LNT possiedono metalli nobili che in presenza di zolfo possono subire una sorta di avvelenamento. A questo inconveniente si aggiunge un aspetto legato ai carbonati di bario che legandosi allo zolfo tendono a tramutarsi in solfati di bario, composti che possono essere rimossi solo con rigenerazioni effettuate ad alte temperature e che portano a penalizzazioni in termini di consumi;
3) maggiore resistenza all'invecchiamento termico: in presenza di temperature elevate le prestazioni dei metalli nobili presenti nei sistemi LNT possono decadere;
4) minori emissioni di HC e di GHG (Greenhouse Gas): le emissioni dei gas serra sono legati ai consumi specifici del motore, consumi che, come spiegato nei prossimi punti, risultano inferiori per sistemi SCR;
5) minore costo del sistema: questo aspetto dipende sostanzialmente dal fatto che i sistemi SCR non anche se possiedono una grossa taglia e necessitano di componenti aggiuntivi per introdurre l'urea, non contengono metalli nobili. I sistemi LNT invece sono di piccola taglia ma risultano più dispendiosi in quanto costituiti da metalli nobili. Per motori la cui cilindrata è inferiore a 2000 cc i sistemi LNT risultano più economici, viceversa nel caso di propulsori con cilindrata superiore ai 2000 cc^3;
6) minori costi di funzionamento: dipende dal compromesso che si riesce a trovare per avere benefici sui consumi specifici senza fare uso di ingenti quantità di urea per ridurre gli NO_x;
7) minore consumo specifico del motore (la cui calibrazione, grazie alla maggiore efficienza del sistema, può essere ottimizzata per il minimo consumo di combustibile): un sistema SCR, a differenza di quelli LNT, non necessita di rigenerazione (non satura) e desolforazione (non possiede metalli nobili) e grazie ad elevate efficienze di conversione garantite per ampi campi di temperature è possibile scegliere una calibrazione motore favorevole in termini di consumo di combustibile, nonostante bisogna accettare una penalizzazione in termini di emissioni di NO_x.

SISTEMI DPNR (DIESEL PARTUCULATE-NO_X REDUCTION SYSTEM)

Si tratta di un sistema di post trattamento in cui si abbina un filtro particolato a una trappola chimica per gli ossidi di azoto la cui struttura viene riportata di seguito:

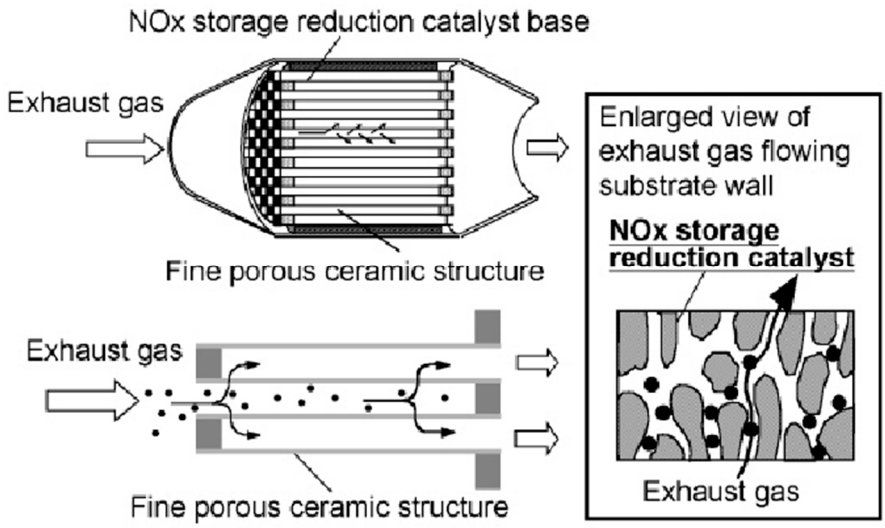


Figura 105: struttura e principio di funzionamento di un sistema DPNR

Il filtro presenta una configurazione molto simile a quella descritta nel capitolo sul post trattamento del particolato: una volta che i gas attraversano il filtro il particolato viene separato dal resto poiché viene bloccato dalla sede porosa, il cui interno è formato da un washcoat impregnato di un materiale assorbente che assorbe gli ossidi di azoto.

Dal punto di vista dell'accoppiamento con il motore il funzionamento di questo sistema after treatment risulta complesso in quanto entrambi i componenti devono essere rigenerati e desolforati:

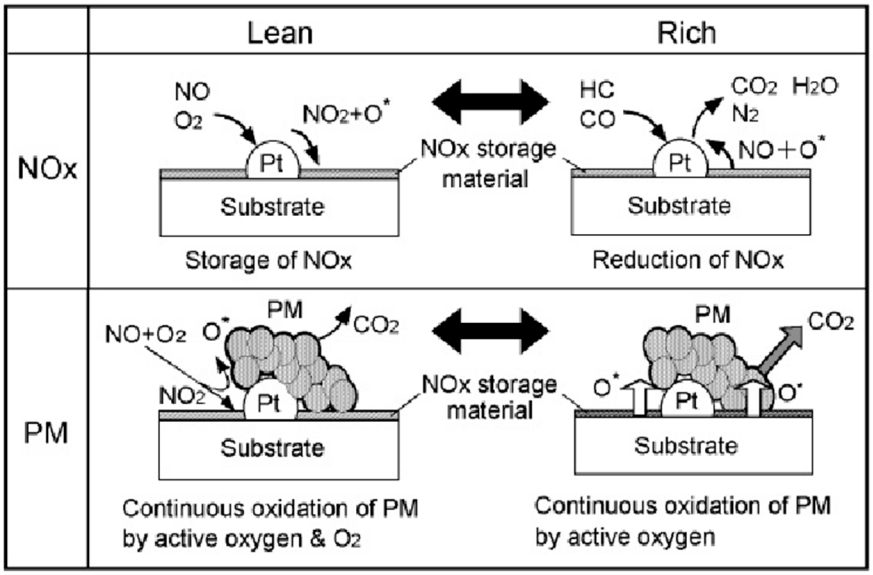


Figura 106: confronto tra condizioni di funzionamento normali e ricche di un DPNR

Viene riportato un confronto tra funzionamento in condizioni normali e ricche: per quanto concerne la trappola degli NO_X avviene una prima fase di intrappolamento degli ossidi di azoto a cui segue un loro processo di riduzione attraverso alcune post iniezioni.
Considerando invece il PM il filtro, viene separato dal resto dei gas di scarico in condizioni povere e successivamente viene fatto ossidare portando il filtro a temperature più elevate.
Abbinando lo stoccaggio degli ossidi di azoto al filtraggio del particolato, durante il processo di riduzione degli NO_X avviene un rilascio di atomi di ossigeno piuttosto attivi che bruciano il particolato depositato sul filtro:

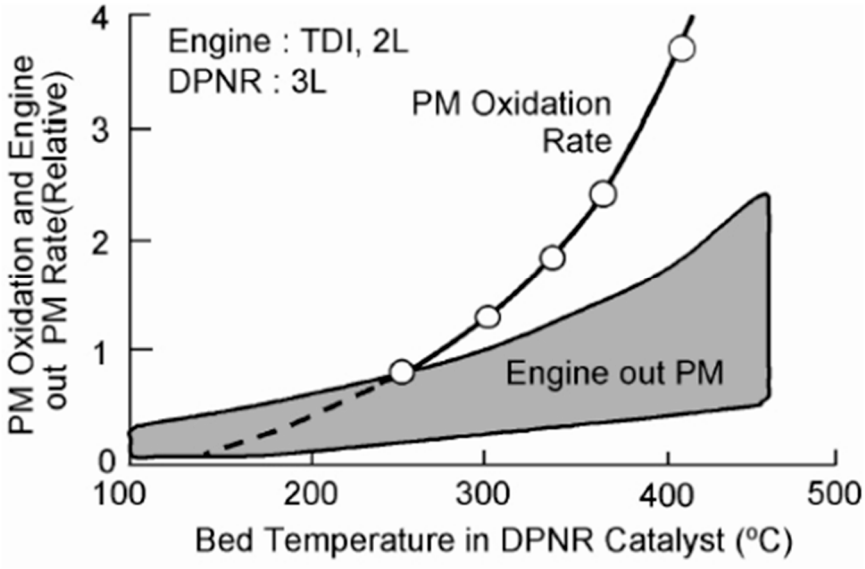


Figura 107: velocità di ossidazione del PM al variare della temperatura di funzionamento del DPNR

Al variare della temperatura di funzionamento del DPNR si ha una velocità di ossidazione del particolato molto superiore rispetto a quella di un filtro tradizionale a tal punto che, in corrispondenza di un determinato campo di funzionamento in cui si vuole controllare il PM, la velocità di ossidazione è maggiore di quella con cui il PM si forma.
Per un filtro anti PM singolo si avrebbe un andamento con una pendenza inferiore e di conseguenza si avrebbe più particolato formato che ossidato.

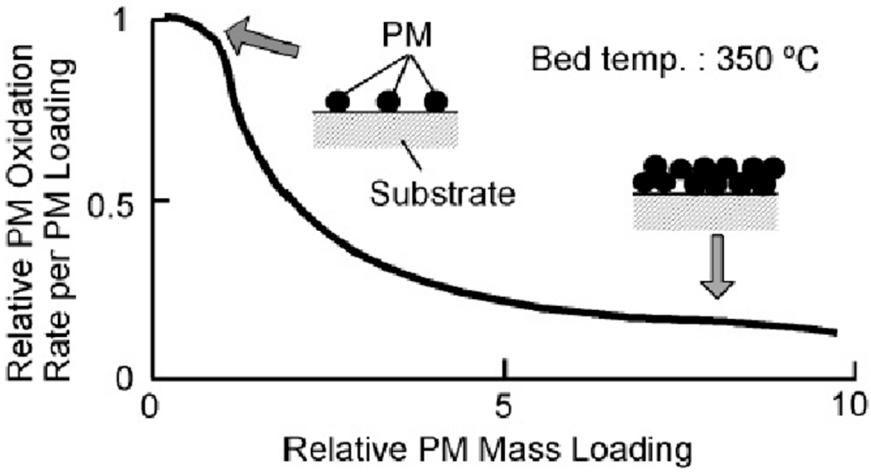


Figura 108: ossidazione relativa del particolato al variare del carico di PM accumulato

Dal diagramma riportato si deduce che il sistema DPNR riesce a ossidare quasi continuamente il PM e il suo accumulo risulta più limitato rispetto a un filtro classico: in termini di rapporto tra superficie e volume il PM filtrato da un DPNR risulta più agevole da ossidare.
Esiste comunque una zona dove il sistema non riesce ad autorigenerarsi e in cui risulta necessario effettuare una rigenerazione forzata; in questo caso bisogna accertarsi che il motore lavori prevalentemente in una condizione per cui il DPNR riesce ad autorigenerarsi o bisogna ricorrere a un sistema di post trattamento che prevede la rigenerazione forzata (un sistema di back up calcola la stima del particolato che si deposita sul filtro e se tale stima supera una certa soglia si interviene con la rigenerazione forzata).
Oltre ai processi di ossidazione del PM e di riduzione degli NO_x in genere viene anche effettuata la desolforazione che, a differenza degli altri due processi, richiede temperature decisamente più alte: infatti, per garantire il corretto funzionamento del DPNR occorre valutare se conviene effettuare l'ossidazione forzata e la desolforazione in un unico step o se risulta più conveniente effettuare prima una e poi l'altra, ma su questo aspetto occorre considerare anche la quantità di solfati generati oltre a quanto PM si è depositato sul filtro.

PROCESSI DI COMBUSTIONE DIESEL ALTERNATIVI

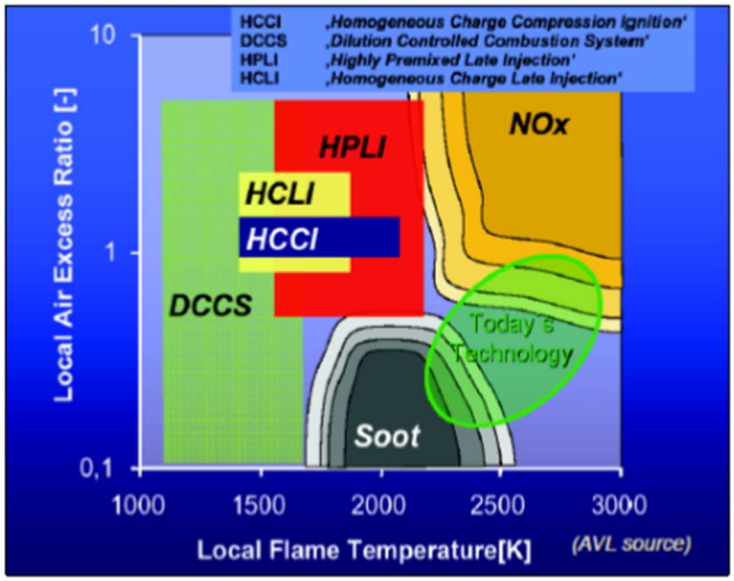


Figura 109: processi di combustione diesel alternativi

Oggigiorno le case automobilistiche sono alle prese con norme e limitazioni sempre più stringenti, focalizzando l'attenzione sulla ricerca di un processo di combustione in grado di ridurre in maniera consistente le emissioni di NO_x e PM.

In merito a ciò una contenuta emissione di NO_x porta ad avere un incremento di PM emesso e viceversa, di conseguenza occorre individuare una condizione di trade-off che rappresenti una sorta di compromesso per quanto concerne le emissioni di questi agenti inquinanti.

Questo aspetto è ben visibile sul diagramma di Kamimoto-Bae, il quale viene descritto più dettagliatamente nel capitolo che descrive i processi di formazione del PM:

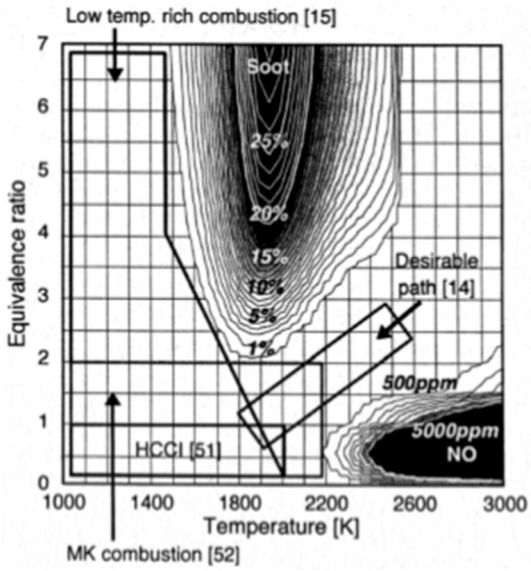


Figura 110: diagramma di Kamimoto-Bae

Considerando l'andamento della temperatura al variare del rapporto di aria locale in eccesso si nota come in presenza di emissioni ridotte di PM siano presenti maggiori concentrazioni di NO_x, invece per combustioni caratterizzate da portate di aria inferiori le emissioni di soot risultano più elevate a causa di un'inferiore disponibilità di quantità di ossigeno, mentre le emissioni di NO_x sono più contenute in quanto esse dipendono fortemente dalla quantità di ossigeno presente in camera di combustione.

Per motori a combustione interna dotati di sistemi EGR, aumentando la quantità di gas combusti ricircolati si verifica una diminuzione di temperatura in camera di combustione con conseguente riduzione di NO_x prodotti a scapito di una minore disponibilità di ossigeno che non consente al soot di ossidarsi.

Uno scenario simile si presenta anche nel caso in cui viene adottato un processo di combustione più ritardato in cui, aumentando il ritardo di accensione, è possibile da un lato contenere le temperature in camera di combustione, ma dall'altro si riducono sempre più le possibilità che le particelle carboniose trovino una quantità sufficiente di ossigeno per bruciare.

Affinché la combustione sia caratterizzata da questo trade-off tra NO_x e PM emessi, oggi è possibile adottare uno dei seguenti processi di combustione diesel alternativi:

- PCCI (Premixed Charge Compression Ignition);
- HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition);
- HPLI (Highly Premixed Late Injection).

Gli aspetti che caratterizzano ciascuna tipologia di combustione alternativa vengono descritti nei paragrafi successivi.

PCCI (PREMIXED CHARGE COMPRESSION IGNITION)

Il processo di combustione PCCI si pone a metà tra la combustione tradizionale e la tipologia HCCI per garantire dei benefici in termini di emissioni di soot e di NO_x.

Il combustibile e l'aria aspirata devono formare una carica sufficientemente omogenea, anche se l'omogeneità non deve essere perfetta in quanto la disomogeneità della carica all'interno del cilindro rende possibile la realizzazione del processo di combustione in condizioni non eseguibili dalla tipologia HCCI.

Questo processo di combustione può essere eseguito in 2 differenti modalità di iniezione:

- iniezione anticipata (early strategy injection);
- iniezione ritardata (late strategy injection).

Per evitare problemi di detonazione in caso di early e di mancata accensione qualora si adotta una late strategy injection è fondamentale calibrare opportunamente la fasatura d'iniezione del combustibile, in particolare durante le prime fasi d'iniezione.

Come altre tipologie di combustione alternative la PCCI prevede l'impiego di ingenti quantità di EGR con lo scopo di abbassare i picchi di pressione e di temperatura raggiunti in camera di combustione.

Abbinando una carica sufficientemente omogenea a un cospicuo ricircolo di gas combusti si ottengono dei benefici per quanto concerne l'efficienza di combustione poiché in queste condizioni il processo avviene in una modalità pressoché isocora.

La miscelazione più omogenea e l'interazione più spinta tra aria e combustibile comporta una serie di penalizzazioni in termini di emissioni di CO e HC poiché, per processi caratterizzati da miscele meno povere, la quantità di ossigeno presente risulta inferiore e di conseguenza il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti non si ossidano completamente.
Inoltre in presenza di pressioni più basse in camera di combustione si verifica una maggior penetrazione del getto liquido di combustibile che porta a un incremento di emissioni di HC dettato da una maggior quantità di carburante che non evapora e non prende parte al processo di combustione.

Rispetto a un processo di combustione tradizionale la PCCI è caratterizzata da:

- temperature e pressioni in camera di combustione inferiori;
- profilo di HRR (Heat Release Rate) modificato;
- dosatura più omogenea.

Per quanto concerne il calore rilasciato, rispetto alla combustione tradizionale sono previste delle pre-reazioni più lente a causa della maggior diluizione, della elevata premiscelazione e della presenza di gas più freddi all'interno del cilindro. Di conseguenza l'accensione non è prevista in un unico step ma si suddivide in 2 fasi, in particolare sia nel caso di early che di late injection si hanno i seguenti step:

1) pre-reazioni della prima accensione;
2) prima accensione;
3) pre-reazioni della seconda accensione;
4) seconda accensione.

Un aspetto importante e differente dal processo di combustione tradizionale consiste nel fatto che non è presente la fase del mixed-controlled ed entrambe le fasi del processo di combustione sono isocore.

La combustione PCCI presenta alcuni aspetti che non devono essere trascurati:

- rischio di misfire in corrispondenza di bassi carichi ed eccessiva rapidità di evoluzione del processo di combustione all'aumentare del carico;
- l'avvio del processo di combustione può risultare piuttosto complicato a causa del ritardo di risposta dell'EGR e del sistema di sovralimentazione;
- le proprietà del getto di combustibile richieste per eseguire la PCCI non corrispondono ai requisiti di pieno carico.

HCCI (HOMOGENEUS CHARGE COMPRESSION IGNITION)

Il processo di combustione HCCI promuove un'ottima interazione tra aria e combustibile in modo da avere la formazione di una miscela estremamente magra e diluita in maniera omogenea.

Per soddisfare queste condizioni occorre iniettare il combustibile con un ampio anticipo rispetto al PMS in modo che vi sia tempo sufficiente per far interagire bene il combustibile con l'aria aspirata; una volta formata la miscela si ha una serie di combustioni che si auto accendono simultaneamente senza la necessità di propagazione del fronte di fiamma.

In questo modo in camera di combustione si raggiungono temperature non elevate e un buon trade-off per quanto concerne le emissioni di NO_x e PM.

La condizione ideale consiste nel calibrare opportunamente il rapporto di compressione in modo che la miscela si accenda nell'istante in cui lo stantuffo si trova sul PMS; dal punto di vista teorico la combustione HCCI riesce a soddisfare tale richiesta, ma occorre far fronte all'incremento di pressione a gradino e a differenti tempi di accensione al variare del carico e della velocità di rotazione del motore.

Il processo di combustione HCCI porta ai seguenti vantaggi:

- ottimi rendimenti grazie a elevati rapporti di compressione;
- utilizzo di miscele magre;
- processo di combustione pressoché isocoro.

Tuttavia vi sono alcuni inconvenienti:

- la combustione può essere effettuata solo a bassi carichi (pme non superiore a 4 bar);
- al crescere della velocità di rotazione del motore l'accensione spontanea si verifica dopo il PMS, viceversa avviene in anticipo;
- variazioni delle proprietà del combustibile (reattività di reazione) o del motore (rapporto di compressione) possono portare la miscela ad accendersi in istanti meno opportuni.

Confrontando la combustione HCCI con un processo di combustione diesel tradizionale:

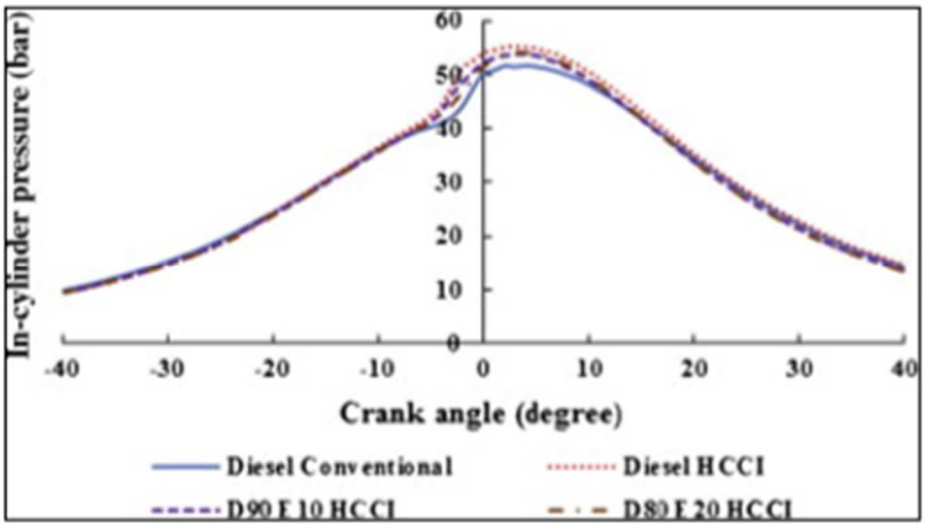


Figura 111: confronto tra combustione tradizionale e HCCI

Per valori di λ=2÷4 non si hanno eccessive emissioni di soot come nel caso di un processo di combustione diesel tradizionale.
Inoltre, poiché la miscela interagisce anche con una parte di gas combusti, il picco di temperatura in camera di combustione non raggiunge alti valori in quanto la presenza di una miscela estremamente magra porta a una distribuzione uniforme dell'energia termica per unità di volume, nonostante la combustione avviene in condizioni isocore.

Questa tipologia di combustione può essere senza alcun problema eseguita a basso carico e a velocità di rotazione non troppo elevate, in quanto:

- in corrispondenza di carichi elevati si avrebbe un consistente aumento dei consumi che porterebbe alla formazione di una miscela estremamente ricca e di conseguenza ad una penalizzazione in termini di emissioni di PM;
- aumentando il numero di giri, qualora la calibrazione venga effettuata in modo da iniettare il combustibile in corrispondenza del PMS a basse velocità di rotazione, la compressione della carica avverrebbe così in fretta da far sì che l'accensione spontanea avvenga in ritardo rispetto al PMS.

HPLI (HIGHLY PREMIXED LATE INJECTION)

Lo scopo principale di questa tipologia di combustione consiste nel miscelare tutto il combustibile iniettato con l'aria aspirata prima che la combustione si avvii e nell'esecuzione posticipata del processo rispetto al PMS; grazie a questa strategia, una volta avviato il processo è possibile limitare la pressione indotta lungo le pareti della camera di combustione per contenere, di conseguenza, le emissioni di NO_x e il rumore di combustione.
In genere il rilascio di calore avviene con un ampio posticipo rispetto al PMS e prende luogo durante la fase di espansione dei gas combusti, quando la pressione inizia quindi a diminuire.

La combustione HPLI può essere realizzata attraverso due strategie di iniezione differenti:

- tipologia HCLI (Homogeneus Charge Late Injection);
- tipologia HCEI (Homogeneus Charge Early Injection).

Di seguito si confrontano queste due tipologie con il processo di combustione diesel tradizionale, cercando di mettere in evidenza le differenze sostanziali in diverse condizioni di carico e giri motore.
A partire dalla tipologia HCLI, considerando una condizione di funzionamento motore corrispondente a una velocità di rotazione di 2000 rpm e in regime di carico parziale:

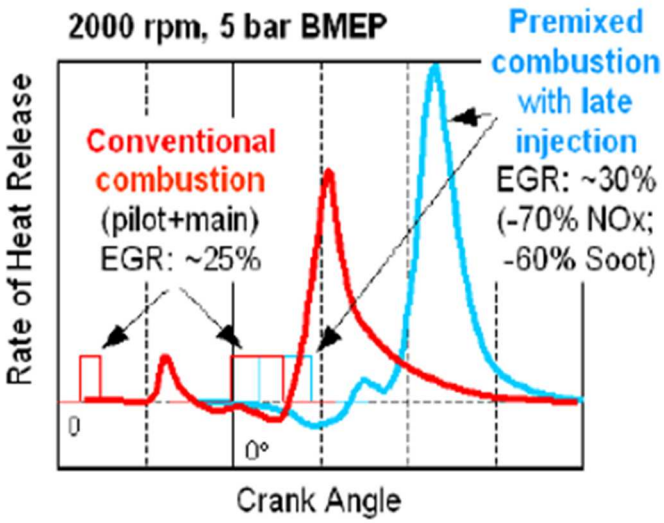


Figura 112: calore rilasciato, confronto tra combustione tradizionale e processo HCLI

Rispetto a un processo di combustione diesel convenzionale si ha una serie di vantaggi per quanto concerne le emissioni di NO_x (circa il 70% in meno) e di soot (circa il 60% in meno), ma da un lato bisogna far fronte a un notevole incremento dei consumi per consentire alla quantità di carburante iniettato di interagire al meglio con la quantità di aria aspirata prima che tutta la carica venga introdotta in camera di combustione.

Per quanto concerne invece la tipologia HCEI, nel caso in cui il motore possiede una velocità di rotazione pari a 1500 rpm e in regime di bassi carichi:

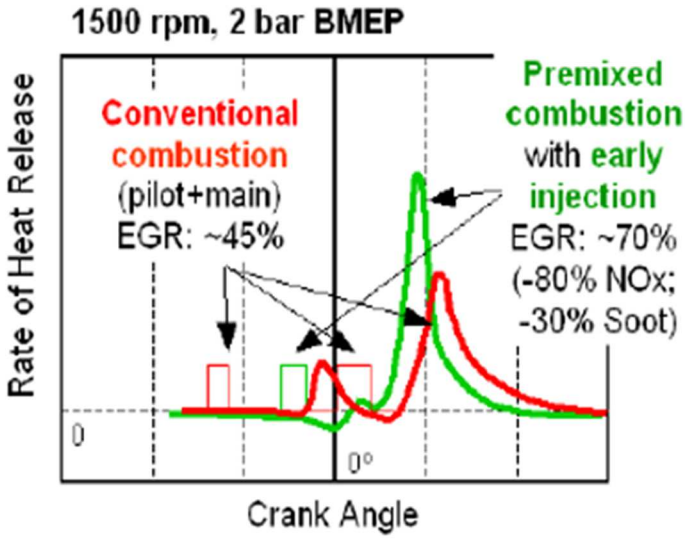


Figura 113: calore rilasciato, confronto tra combustione tradizionale e processo HCEI

Dovendo accettare anche in questo caso alcune penalizzazioni in termini di consumi si osserva come le emissioni di ossidi di azoto e di soot risultano decisamente inferiori rispetto a quello che accade effettuando una combustione diesel convenzionale.

La differenza sostanziale rispetto alla tipologia HCLI riguarda il rilascio di calore poiché per combustioni in cui si prevede un'introduzione in camera molto ritardata della carica premiscelata il picco di HRR si verifica con un maggior posticipo rispetto al PMS, mentre nel caso di introduzione meno ritardata il rilascio avviene con un posticipo inferiore.

CELLA MOTORE

Le prove sperimentali e l'attività di post processing sono state svolte su un motore FPT F1C Euro VI dotato di una configurazione con 4 cilindri in linea, di una cilindrata pari a 3000 cm^3 in grado di erogare una potenza di 129 CV a 3500 giri/min e una coppia di 430 Nm a 1600 giri/min.

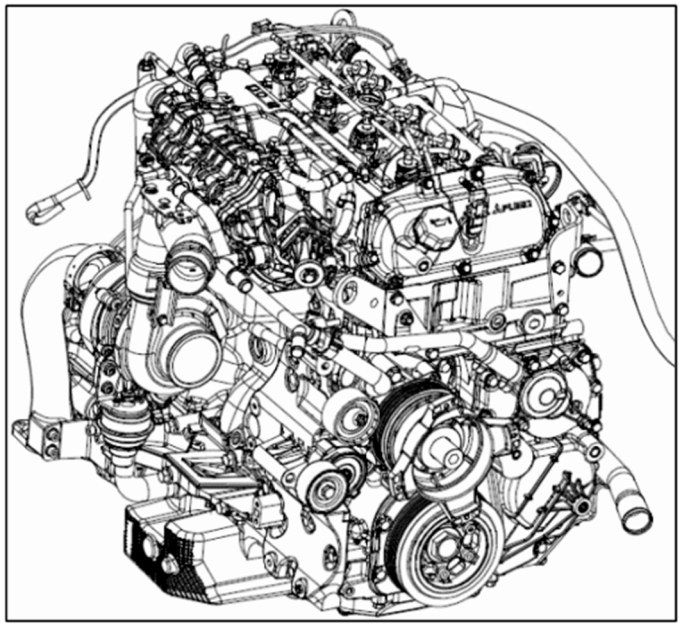


Figura 114: motore F1C

Sul motore sono stati montati dei sensori in grado di misurare in tempo reale temperatura e pressione i cui valori vengono trasmessi in output sul software PUMA attraverso il sistema F_FEM (Firewire Front End Module), un multiplexer dotato di 16 canali in input che riceve i segnali acquisiti.

Di seguito si riporta uno schema generale del motore montato sul banco prova:

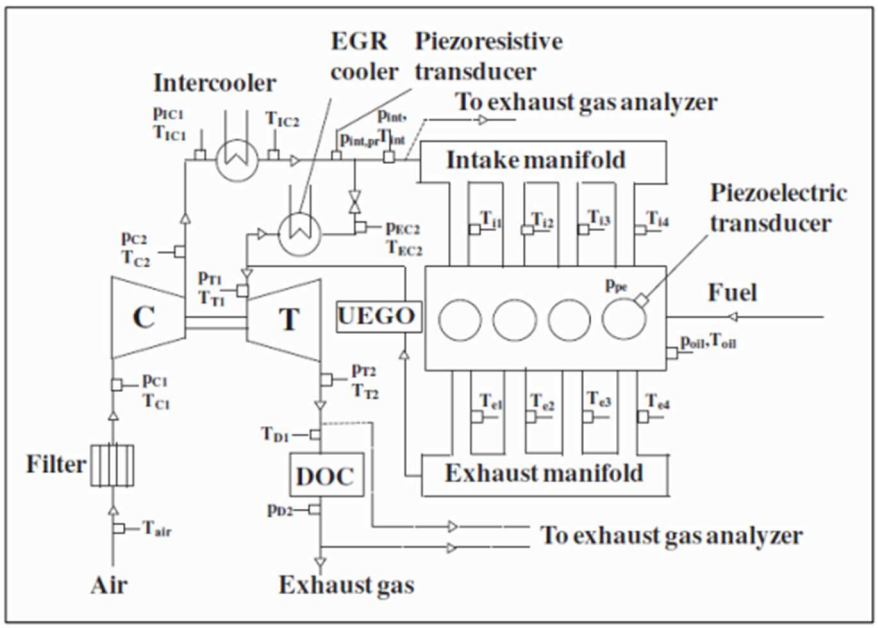


Figura 115: schema generico del circuito motore in cella

La quantità di EGR viene fatta ricircolare secondo la modalità short-route da monte turbina a valle compressore e per garantire il ricircolo deve essere presente un sufficiente Δp tra collettore di scarico e di aspirazione, differenza di pressione regolata dalla valvola EGR e da una valvola posta a valle della turbina.
La valvola EGR parzializza la sezione di passaggio dei condotti di scarico per gestire la quantità di EGR, mentre quella posta a valle della turbina non solo risulta utile per incrementare il salto di pressione tra scarico e aspirazione, ma svolge anche un compito fondamentale per ridurre i tempi di warm-up del catalizzatore DOC durante le prime fasi di avviamento del motore.

Al fine di eseguire le prove in modalità di combustione PCCI la casa automobilistica ha effettuato le seguenti modifiche:

- angolo d'inclinazione dell'iniettore per consentire, durante l'iniezione di combustibile, un minore impatto del getto con aria a densità minore all'interno della camera;
- forma della camera di combustione per agevolare la miscelazione tra aria e combustibile e per evitare la formazione di una miscela estremamente ricca che può portare a eccessiva formazione di soot;
- inclinazione della pala della turbina a geometria variabile per ridurre il turbolag e per garantire ottime prestazioni a carichi medio-bassi in corrispondenza dei quali è stata eseguita la combustione PCCI;
- EGR cooler più grande in modo da aumentare il calore dissipato dai gas combusti ricircolati: in questo modo la temperatura dell'aria aspirata risulta inferiore consentendo così l'esecuzione della combustione PCCI ad alti carichi;
- riduzione del rapporto di compressione per avere picchi di temperatura e di pressione minori in camera di combustione: in questa situazione è possibile ridurre le emissioni di NO_x, ridurre il rumore di combustione e ottenere una potenza specifica maggiore;
- aggiunta di una valvola a valle del compressore da usare al posto della valvola a farfalla, modifica essenziale per aumentare la contropressione e di conseguenza per agevolare il ricircolo della quantità di EGR.

SENSORI DI PRESSIONE IN CAMERA DI COMBUSTIONE

Sui cilindri del motore sono stati installati dei sensori di pressione Kistler 6058A la cui frequenza di campionamento consente loro di misurare la pressione durante i cicli di combustione.

Dato che il layout del motore non consente la foratura della testata questi sensori sono stati posizionati rimuovendo le candelette esistenti: tali sensori sono costituiti da un cristallo piezoelettrico e caratterizzati da alta sensibilità e stabilità termica.

I dati tecnici dei sensori vengono riportati nella tabella seguente:

Technical Data	
Measure ranges [bar]	*0 – 50; 0 – 100; 0 – 150; 0 - 250*
Overload [bar]	*300*
Shock resistance [g]	*2000*
Temperatures (min/max) [°C]	*-20/350; -50/400*
Tightening torque [Nm]	*1.2*

Figura 116: dati tecnici del sensore di pressione piezoelettrico

Dalla tabella riportata possiamo notare la presenza di un'elevata coppia di serraggio, questo perché il sensore è molto spesso soggetto a forti oscillazioni.
Inoltre, essendo un sensore piezo-resistivo, è necessaria la presenza di un amplificatore elettronico in grado filtrare il segnale acquisito che durante le prove può essere disturbato da interferenze o rumori esterni: per ovviare a questo problema è stato sfruttato un amplificatore microIFEM in grado di filtrare il segnale del sensore.

SENSORI DI PRESSIONE NEL COLLETTORE DI ASPIRAZIONE

Per quanto riguarda il collettore di aspirazione i sensori installati sono di tipo Kistler 4007C ad alta frequenza, caratterizzati da una capacità operativa fino a 200 °C.
Il suo funzionamento è basato sulla presenza di un ponte di Wheatstone che genera un segnale elettrico proporzionale alla pressione rilevata.

La tabella seguente riassume i dati tecnici dei sensori:

Technical Data	
Measure ranges [bar]	*0 – 250*
Overload [bar]	*15; 30; 40; 100; 200; 400*
Temperatures (min/max) [°C]	*-40/200*
Tightening torque [Nm]	*1.5 – 2.5*
Reference Temperature [°C]	*25*

Figura 117: dati tecnici del sensore di pressione montato nel collettore di aspirazione

SENSORI DI PRESSIONE NEL COLLETTORE DI SCARICO

Anche nel collettore di scarico sono stati utilizzati sensori ad alta frequenza: a differenza del collettore di aspirazione questi sono di tipo 4049B piezo-resistivo e sono dotati di un sistema di raffreddamento autonomo necessario a causa delle elevate temperature raggiunte per la presenza dei gas di scarico, raffreddamento gestito da un sistema di controllo proporzionale-derivativo-integrativo (PID).

La tabella seguente riporta i dati tecnici dei sensori:

Technical Data	
Measure ranges [bar]	*0 – 5; 0 – 10*
Overload [bar]	*15 – 25*
Temperatures (min/max) [°C]	*0/120*
Tightening torque [Nm]	*20*
Reference Temperature [°C]	*60*

Figura 118: dati tecnici del sensore di pressione montato nel collettore di scarico

SENSORI DI TEMPERATURA

TERMOCOPPIE

La termocoppia è un sensore il cui principio di funzionamento è basato su un trasduttore di temperatura capace di correlare un gradiente di temperatura alla presenza di una tensione generata da due materiali conduttori differenti.
Questi sensori sono versatili, sono poco costosi e in grado di effettuare misure in un range piuttosto ampio (-200 ° ÷ 1350 °C): per il motore in questione sono state utilizzate termocoppie di tipo K e T le cui caratteristiche sono state sfruttate soprattutto per quei componenti che possiedono liquidi le cui temperature devono essere continuamente monitorate.

SENSORI PER MISURA DELLA PORTATA DI GAS BLOW-BY

Il blow-by si riferisce alla quantità dei gas che sfuggono dalla camera di combustione durante la fase di espansione, incrociando le fasce elastiche e raggiungendo il basamento del pistone.
Questo fenomeno provoca una perdita di potenza utile dal momento che il pistone non è in grado di raccogliere tutto il lavoro fornito derivante dall'aumento della pressione all'interno della camera di combustione.
Inoltre una parte di olio si diluisce con la miscela provocando di conseguenza un aumento delle emissioni di idrocarburi incombusti.
Per fronteggiare al meglio questa situazione, sul motore è stato introdotto un circuito che estrae i gas dal carter e li introduce a monte del compressore.
Per misurare la quantità dei gas blow-by il banco prova è dotato di un misuratore di portata AVL.

SENSORE PER MISURA DELLA VELOCITA' DI ROTAZIONE DELLA TURBINA

Sul turbocompressore del motore è stato montato un sensore di velocità rotazionale Pico-Turn che misura la velocità di rotazione della turbina correlata alla variazione di boost sul motore.
Il monitoraggio di tale velocità risulta importante nelle condizioni in cui il motore raggiunge la massima velocità, poiché i cuscinetti presenti sull'albero della turbina si ritrovano nelle condizioni di funzionamento limite; a tale scopo su AVL Puma è presente un allarme che segnala il raggiungimento di queste condizioni limite.

ALTRI SENSORI

TERMISTOR

Questi sensori basano il loro funzionamento su una resistenza la cui differente tensione ai suoi capi esprime il valore di temperatura rilevato; infatti, in base alla calibrazione effettuata, questi sensori correlano una determinata temperatura a una certa differenza di potenziale presente sulla resistenza del termistor.

Per le prove svolte sono stati usati dei termistor Pt100 con lo scopo di monitorare le temperature del fluido di raffreddamento presente nell'EGR cooler, dell'intercooler, del motore stesso e del banco prova dinamico.

SENSORE LAMBDA

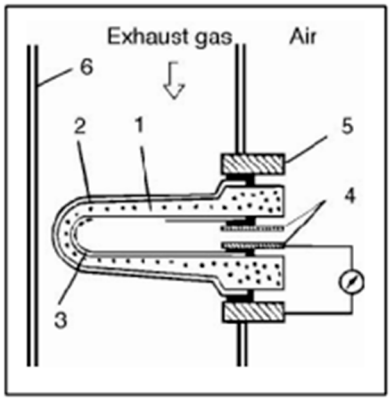


Figura 119: sensore lambda

Il sensore Lambda è un dispositivo dedicato alla misura della quantità di ossigeno presente nei gas di scarico al fine di stimare la giusta quantità di combustibile da iniettare in camera di combustione.
Per il motore in questione è stato utilizzato un modulo ETAS S636 poiché in grado di determinare un buon valore del rapporto λ all'interno dei gas di scarico: il valore di λ acquisito dal modulo viene trasmesso al PC e alla centralina ECU.

BANCO PROVA

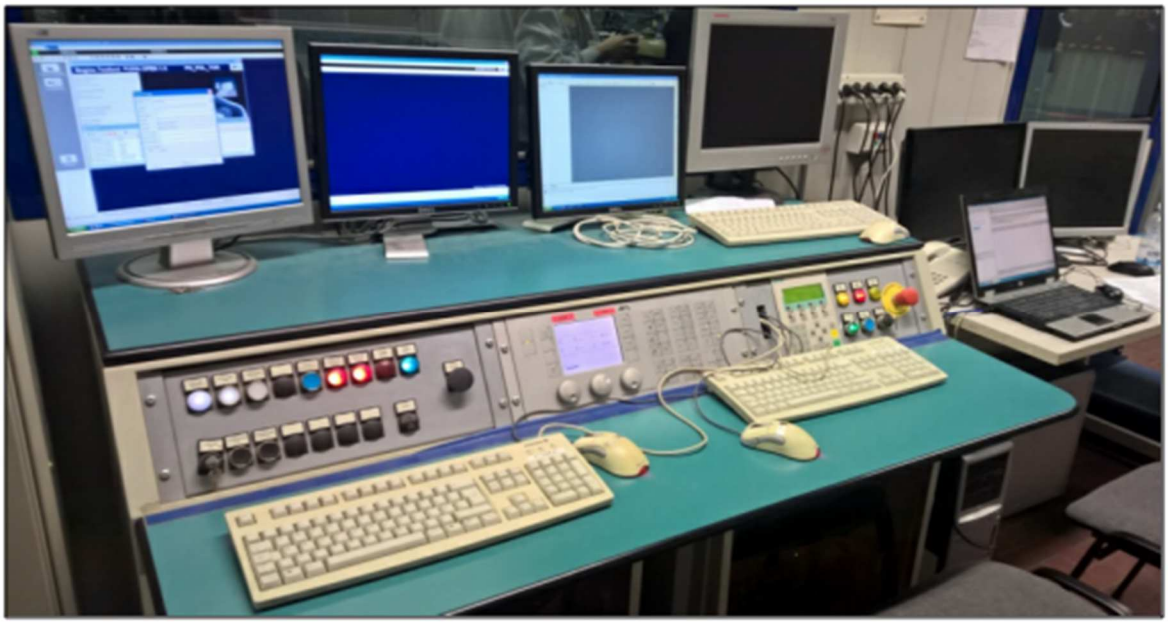


Figura 120: banco prova AVL

Le prove sperimentali sono state svolte su un banco prova AVL di cui fa parte una serie di software che vengono descritti nella parte seguente.

I vari hardware presenti all'interno della cella e il controllore PID usato per coordinare il sistema di raffreddamento degli scambiatori di calore sono monitorati attraverso il sistema PUMA Open 1.3.2, sistema sul quale si impostano i valori di coppia e giri motore in corrispondenza dei quali vengono effettuate le acquisizioni.
L'evoluzione del processo di combustione invece viene riportata dal sistema INDICOM, un software in grado di gestire tutti i sensori presenti in camera di combustione; dai loro segnali si ottengono informazioni anche su altri parametri importanti come il baricentro di combustione (MFB50), il rumore di combustione e il rilascio termico (HRR).
Tramite INDICOM è inoltre possibile riscontrare eventuali anomalie di funzionamento del motore, in modo da poter interrompere tempestivamente le prove in corso senza recare danni al motore.

La centralina viene controllata attraverso il sistema INCA il quale imposta e controlla i valori dei parametri di calibrazione motore, in particolare interviene su:

- anticipo di iniezione (SOI): per effettuare la combustione PCCI in tipologia early injection strategy è importante impostare accuratamente questo parametro;
- percentuale di apertura della valvola EGR: data la necessità di ricircolo di una consistente portata di gas combusti si mantiene la valvola tutta spalancata;
- percentuale di apertura della valvola a valle del compressore: per garantire un sufficiente Δp in grado di far ricircolare i gas combusti si regola l'apertura di tale valvola;
- pressione d'iniezione: data la necessità di far evaporare e mescolare il combustibile con l'aria in tempi brevi si impostano pressioni più elevate rispetto a un processo di combustione tradizionale;
- inclinazione della pala della turbina a geometria variabile: al variare dell'angolo d'inclinazione delle pale si riesce ad incrementare il lavoro in turbina, con conseguente aumento del grado di boost e della pressione di sovralimentazione.

FRENO DINAMOMETRICO

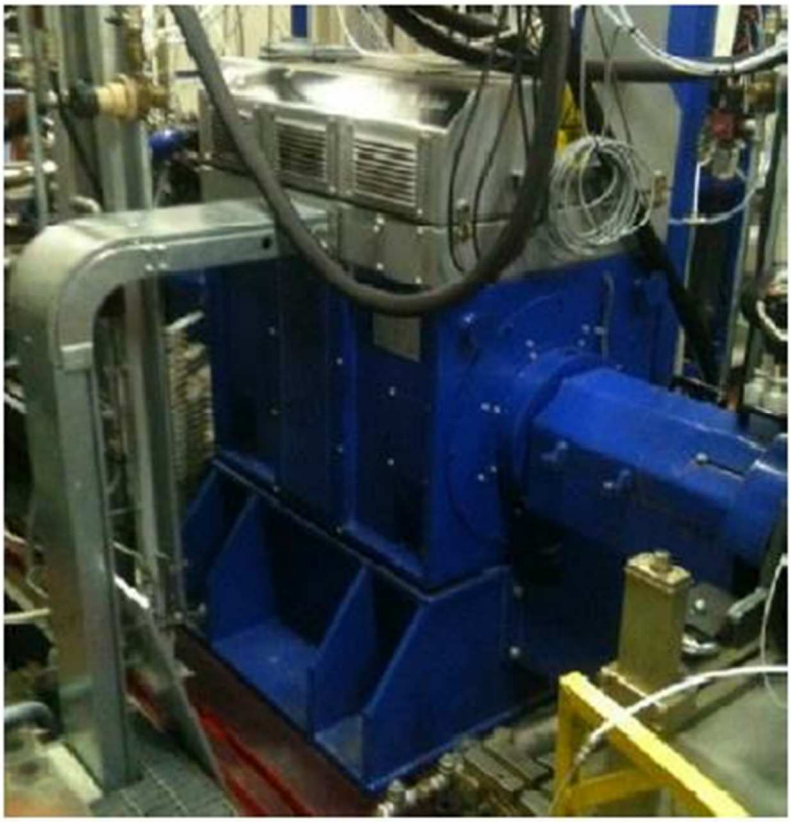


Figura 121: freno dinamometrico a correnti parassite

Il freno dinamometrico presente in cella è un modello AVL APA 100, una macchina elettrica a correnti parassite reversibile in grado di funzionare sia come freno che come generatore.
Nel primo caso il sistema agisce sul motore attraverso l'azione di una coppia elettrica resistente, mentre nel secondo ha il compito di trascinare il motore termico.
Il freno in questione è in grado di lavorare in modo alternato con due motori differenti attraverso un giunto imbullonato che lo rende solidale a uno dei 2 motori.

La tabella seguente riporta i dati tecnici del freno dinamometrico:

Potenza max	200	KW
Coppia max	525	Nm
Velocità di rotazione max	12000	rpm
Momento d'inerzia	0.32	$kg \cdot m^2$

Tabella 4: dati tecnici del freno dinamometrico

SISTEMA DI RAFFREDDAMENTO MOTORE

Figura 122: sistema di raffreddamento motore

A differenza del generico sistema di raffreddamento presente all'interno di un veicolo, la cella motore in questione è dotata di uno scambiatore acqua-acqua.
Il liquido di raffreddamento viene mandato, attraverso la regolazione di una valvola termostatica, da una pompa la cui prevalenza è funzione della velocità di rotazione del motore.

Per agevolare la fase di riscaldamento del motore in fase di warm-up e in regime di bassi carichi viene azionato un riscaldatore elettrico.

Una volta che il liquido di raffreddamento entra nel circuito, all'interno dello scambiatore avviene uno scambio di energia tra il liquido motore e la portata d'acqua proveniente da un acquedotto la cui portata viene regolata tramite un controllore proporzionale-integrativo-derivativo (PID).

All'interno del circuito di raffreddamento sono anche presenti dei degasatori utili per la rimozione di eventuali bolle d'acqua formate.
La temperatura dell'acqua motore incide in modo significativo su consumi ed emissioni, di conseguenza risulta necessario mantenerla costante per garantire la ripetibilità delle prove.

EGR COOLER

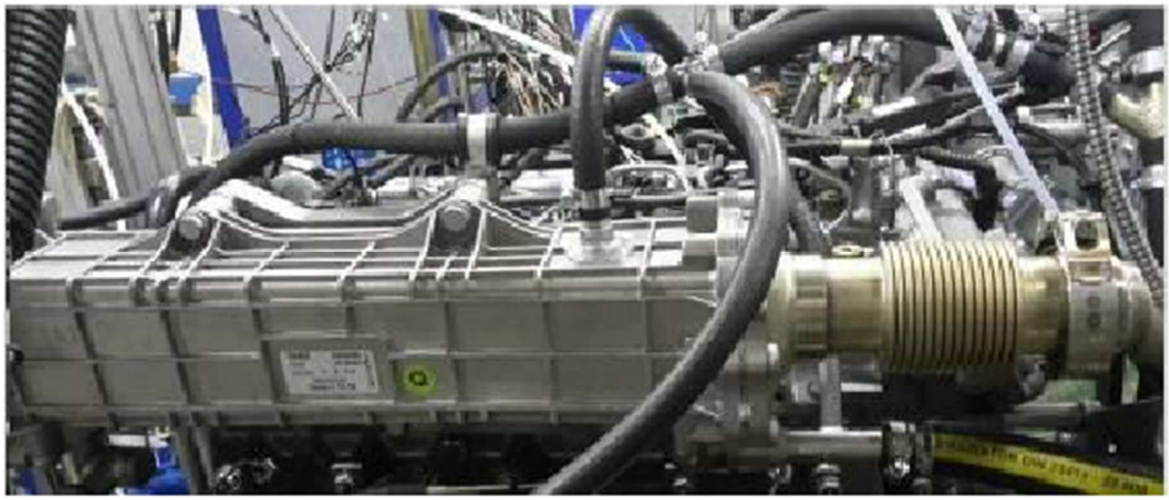


Figura 123: sistema EGR cooler

Data la non possibilità di utilizzare un intercooler di serie su un motore sperimentale, il sistema di raffreddamento dei gas combusti ricircolati consiste in un intercooler sovradimensionato che ha la funzione di mantenere la temperatura dei gas ricircolati all'interno di un certo range durante la fase di aspirazione del motore; un'eventuale sua variazione infatti andrebbe ad incidere sul ritardo di iniezione poiché la velocità delle pre-reazioni dipende fortemente dalla temperatura.
Il ritardo di iniezione si riduce enormemente all'aumentare della temperatura e, di conseguenza, il processo di combustione risulta essere caratterizzato da un ritardo di accensione ridotto e da successive fasi di sviluppo agevolate.
All'interno dell'intercooler EGR è presente uno scambiatore di calore in cui i gas combusti ricircolati interagiscono con un liquido di raffreddamento (in genere acqua) proveniente da un circuito di raffreddamento secondario comunicante con l'acquedotto.
Una volta che i gas combusti fuoriescono dallo scambiatore vengono mantenuti a una temperatura costante di 85° C attraverso un sistema PID gestito da PUMA.

INTERCOOLER DOPO COMPRESSORE

Figura 124: intercooler a valle del compressore

Il sistema di sovralimentazione del motore è composto da una turbina a geometria variabile e da un turbocompressore centrifugo; come già accennato uno dei parametri di calibrazione gestiti durante le prove sperimentali consiste nella variazione dell'inclinazione della pala presente nella turbina, in quanto al variare di essa è possibile incrementare il lavoro in turbina in modo da poter sfruttare un maggior grado di boost e una pressione di sovralimentazione più alta.

MISURA DELLE EMISSIONI

Figura 125: piattaforma AVL AMA i60

Le emissioni inquinanti vengono misurate attraverso la piattaforma AVL AMA i60 che rileva le quantità di CO, CO_2, O_2, NO_x e HC attraverso i seguenti strumenti:

- HFID (Heated Flame Ionization Detector): per misurare la quantità di idrocarburi incombusti totali (THC) e di idrocarburi metanici (MHC);
- HCLD (Heated Chemiluminescense Detector): per la misurazione degli ossidi di azoto;
- NDIR (Nondispersive Infrared Detector): per misurare le concentrazioni di CO e CO_2;
- POD (Paramagnetic Oxygen Detector): per misurare la quantità di ossigeno.

A questo sistema sono collegate 3 linee: le prime due a monte e a valle del DOC (dotate di NDIR, HCLD, NDIR e POD) e la terza all'interno del condotto di aspirazione (provvista di un NDIR per valutare la quantità di EGR ricircolata).
Prima dello svolgimento delle prove è necessario effettuare l'azzeramento e ricalibrare il fondo scala degli strumenti all'interno della piattaforma AMA mediante bombole con concentrazioni note.

La temperatura e la quantità dei consumi vengono invece misurate attraverso il sistema AVL KMA 4000; grazie all'effetto di Coriolis si inietta una quantità di carburante nota la cui temperatura viene controllata.

SMOKE METER

Figura 126: smoke meter

Lo smoke meter viene usato per la misurazione del soot raccolto ed esprime il quantitativo depositato sul filtro attraverso un parametro denominato Filter Smoke Number (FSN).
Questo strumento può essere usato solo ed esclusivamente per misure effettuate in modalità steady-state, mentre per acquisizioni continue sulle particelle di soot emesse occorre utilizzare l'opacimetro che, come discusso nel capitolo sulla strumentazione della misura dei gas inquinanti, determina la concentrazione di soot attraverso l'intensità di luce assorbita dalle particelle rispetto all'intensità emessa dalla sorgente laser.

SET-UP SPERIMENTALE

Le prove sperimentali sono state eseguite attuando uno sweep di ogni singolo parametro motore per sfruttare al meglio i benefici in termini di emissioni di NO_X e soot, cercando anche di minimizzare gli aspetti critici per quanto concerne i consumi e le emissioni di CO e HC.

Rispetto ai punti di funzionamento testati con una combustione diesel tradizionale, le prove sulla combustione PCCI sono state effettuate su una parte del piano quotato del motore F1C, in particolare alcuni test sono stati svolti con EGR sia caldo che freddo, alcuni con solo EGR caldo e altri con solo EGR freddo. Il motivo che spiega questa differenza di esecuzione delle prove di calibrazione motore consiste nel limite di praticabilità del ricircolo di gas combusti caldi: infatti, come già discusso in precedenza, l'EGR caldo non può essere esercitato per carichi elevati in quanto la combustione PCCI presenterebbe problemi di instabilità.

Sui punti di funzionamento motore interessati dalla combustione PCCI vengono confrontate le prove eseguite con EGR sia caldo che freddo, in modo da valutare attentamente gli effetti delle due tipologie di ricircolo su alcune importanti questioni come le emissioni di CO e HC e i consumi di combustibile, tematiche che vergono discusse nei paragrafi successivi di questo capitolo.

I punti del piano quotato sui quali è stata effettuata la calibrazione motore del processo di combustione PCCI con EGR sia caldo che freddo sono i seguenti:

- 1000 Nm x 1.14 bar;
- 1000 Nm x 3.97 bar;
- 1400 Nm x 1.14 bar;
- 1400 Nm x 2.97 bar;
- 2000 Nm x 1.14 bar;
- 2000 Nm x 2.26 bar;
- 2500 Nm x 1.14 bar;
- 2500 Nm x 2.26 bar.

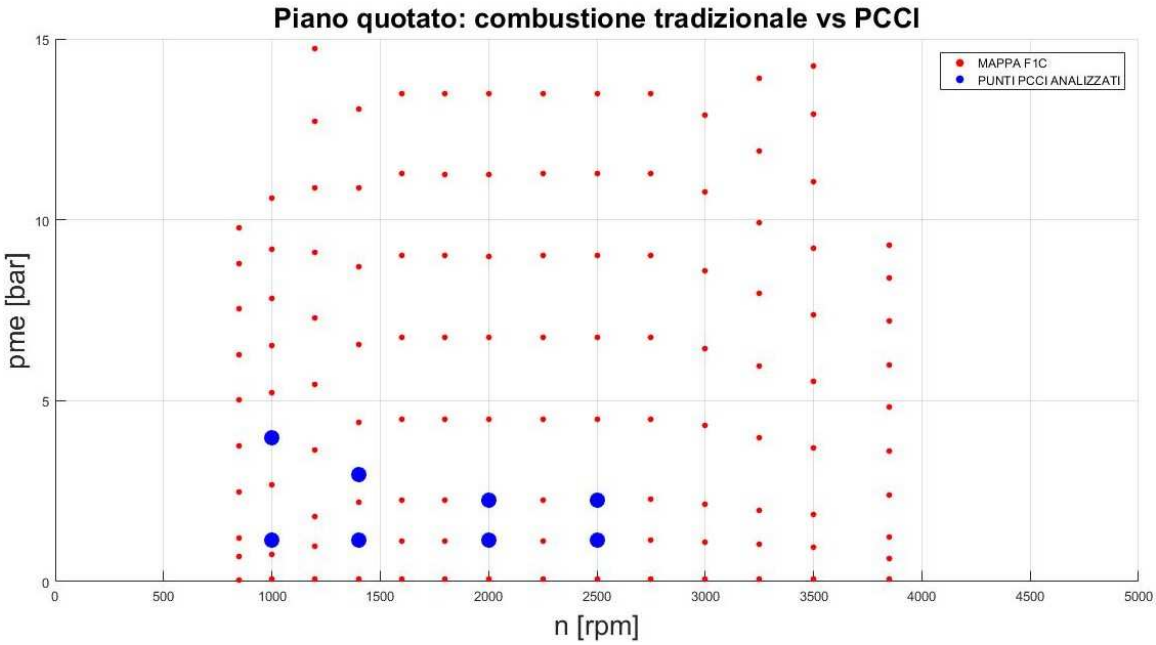


Figura 127: piano quotato motore F1C vs motore F1C PCCI

Su questi viene fatto inizialmente un confronto tra prove svolte con l'esecuzione di una combustione diesel PCCI e di un processo convenzionale per trattare i benefici e le criticità del processo di combustione alternativo, successivamente vengono analizzati i dati acquisisti con EGR caldo e freddo per evidenziare vantaggi e svantaggi di una tipologia di ricircolo rispetto all'altra.

EGR FREDDO

Per le prove caratterizzate dal ricircolo di gas combusti freddi è stato introdotto un EGR cooler di grandi dimensioni il cui liquido di raffreddamento respinge il calore dei gas attraverso un circuito posizionato all'interno della cella motore.

La presenza di questo sistema ha però introdotto alcune problematiche sui seguenti aspetti:

- intasamento del circuito di raffreddamento dovuto alla condensazione di alcuni idrocarburi presenti nei gas di ricircolo;
- basse temperature in fase di accensione del motore;
- presenza di ulteriore carico termico nel circuito di raffreddamento.

La condensazione di una parte di HC comporta un intasamento del radiatore EGR e conseguentemente la necessità di smontarlo e pulirlo dopo poche ore di utilizzo, in modo da non compromettere l'attendibilità delle prove successive.
Durante la guida del veicolo non si può ricorrere frequentemente allo smontaggio dell'EGR cooler, perciò l'applicazione del ricircolo di gas combusti freddi presenta questa criticità da risolvere senza la necessità della rimozione e della pulizia del circuito di raffreddamento durante il funzionamento reale del motore.

Per risolvere il problema si potrebbe introdurre un catalizzatore DOC a monte del circuito di raffreddamento dei gas ricircolati per consentire agli idrocarburi incombusti di ossidarsi, facendo attenzione a non trascurare possibili criticità come l'aumento della temperatura dei gas ricircolati in ingresso all'EGR cooler che causerebbe un incremento del carico termico all'interno del sistema di raffreddamento, o inconvenienti legati alla difficoltà del DOC introdotto nel raggiungere la T di light-off.

Una seconda soluzione per eliminare il problema del congelamento degli HC all'interno dell'EGR cooler consiste nell'introduzione di un sistema SECFR in grado di rimuovere le particelle incrostate depositate sulle pareti del radiatore: tale procedura prevede l'iniezione di un fluido allo stato vapore che riscalda le particelle congelate rimuovendole dal circuito di raffreddamento dei gas combusti ricircolati.
La pressione d'iniezione di questo fluido è piuttosto bassa, con valori che non oltrepassano i 5 bar e che non agevolano il processo di vaporizzazione del liquido introdotto: per promuovere la sua atomizzazione si potrebbe ricorrere all'uso di una piastra a percussione, la cui efficacia può essere valutata attraverso l'analisi di alcuni parametri come il rapporto dell'area gocciolante (DAR) e l'indice di uniformità delle goccioline (DUI).
Per agevolare il processo di vaporizzazione del liquido il motore viene fatto funzionare in modo da raggiungere una temperatura piuttosto elevata (200° C) e si adotta inoltre un ricircolo di una quantità consistente di gas combusti.
Una volta iniettato il liquido nell'EGR cooler, la temperatura dei gas combusti in uscita dal sistema di raffreddamento diminuisce drasticamente a causa del calore evaporativo latente caratteristico del liquido.
Per far fronte a questa criticità si installa un sensore di temperatura che aziona lo spegnimento automatico dell'iniettore ogni volta che la temperatura in uscita dall'EGR cooler scende al di sotto dei 100° C.

Infine, la condensazione degli HC all'interno dell'EGR cooler può essere evitata innalzando la temperatura in uscita dall'EGR cooler: tutto questo si realizza variando il target di temperatura del controllore PID che gestisce il funzionamento del sistema di raffreddamento dei gas combusti ricircolati.

Anche questa soluzione non è esente da criticità: l'aumento di temperatura in uscita dall'EGR cooler risulta sicuramente utile per evitare l'intasamento del circuito di raffreddamento, ma può risultare svantaggiosa per quanto concerne l'evoluzione del processo di combustione PCCI.
In effetti, un aumentando della temperatura in uscita dall'EGR cooler potrebbe portare a un incremento della temperatura di combustione che di conseguenza renderebbe la miscela più reattiva.
Per questo motivo la combustione PCCI non può essere estesa per regimi di funzionamento a carico elevato in quanto la quantità di combustibile iniettata risulta decisamente maggiore e il processo di combustione accuserebbe problemi di instabilità.

EGR CALDO

Le prove con ricircolo di gas combusti caldi sono state svolte bypassando il circuito di raffreddamento descritto nel paragrafo precedente: per effettuare ciò il sistema EGR cooler è stato sostituito da un condotto che non scambia calore con il liquido di raffreddamento, in modo che in camera di combustione vengano introdotti gas caldi la cui temperatura dipende esclusivamente dal carico e dalla velocità di rotazione del motore.

ANALISI DEI RISULTATI SPERIMENTALI

Il presente paragrafo riporta il resoconto dei risultati ottenuti durante l'esecuzione delle prove in laboratorio valutando gli effetti del ricircolo di gas combusti caldi e freddi su un processo di combustione diesel PCCI.

In riferimento alle prove svolte, per ogni punto di funzionamento in esame si considera la prova in cui si garantisce un buon compromesso tra consumi di combustibile ed emissioni di soot e di NO_X.
Si riporta un esempio di prova scelta in modo da rendere chiaro l'approccio seguito.

Considerando il punto di funzionamento 1400 Nm x 1.14 bar eseguito con ricircolo di gas combusti caldi, in prima fase si individua la prova caratterizzata da minor consumo di combustibile (in questo caso si considera la prova n° 1), successivamente si individua la prova caratterizzata da un consumo il cui valore si avvicina al minimo e con emissioni di NO_x e di soot non troppo più alte rispetto ai corrispettivi valori minimi (ottenuti entrambi nella prova n° 13):

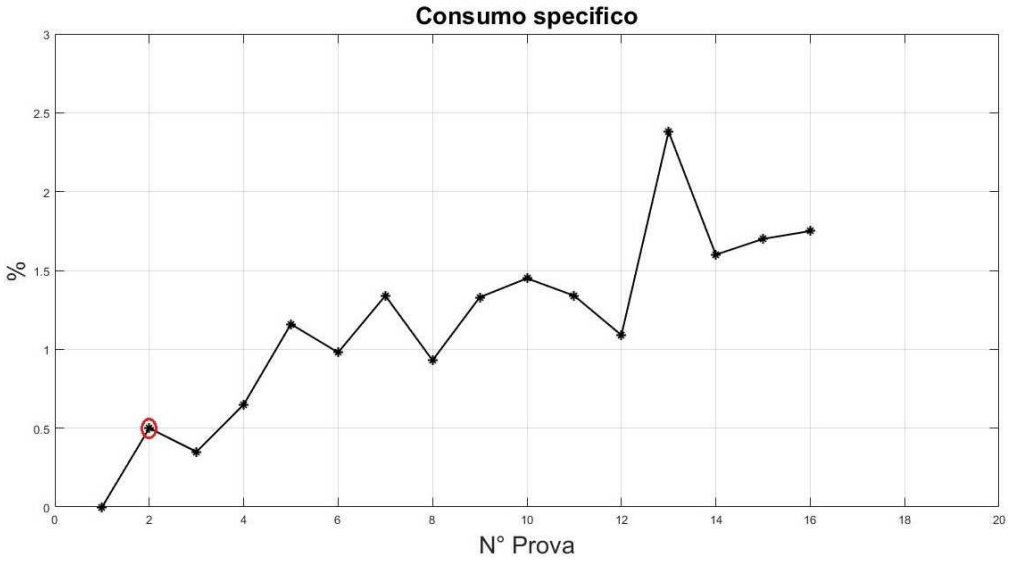


Figura 128: differenze in percentuale sui consumi rispetto al minimo

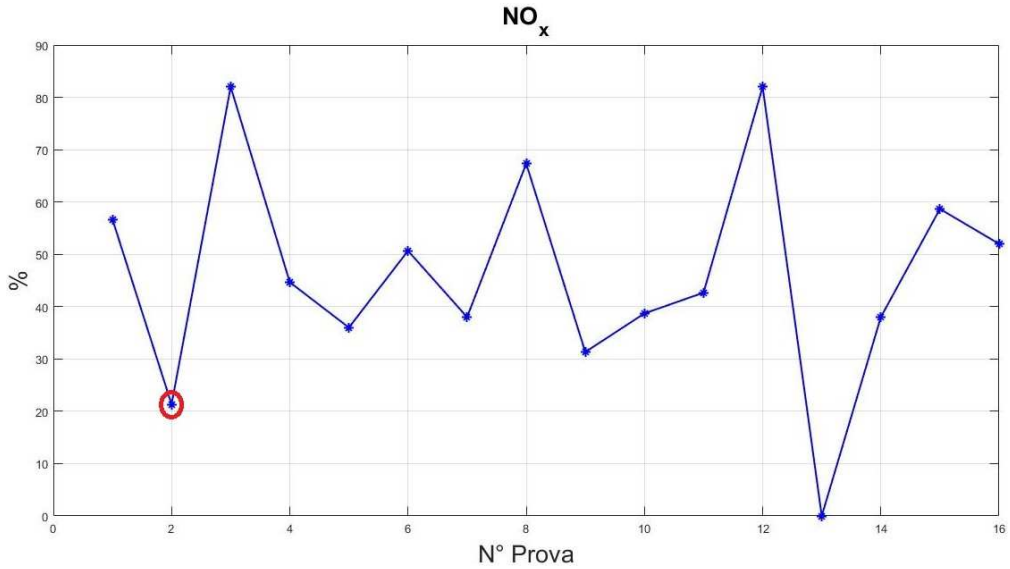


Figura 129: differenze in percentuale su emissioni di NOx rispetto al minimo

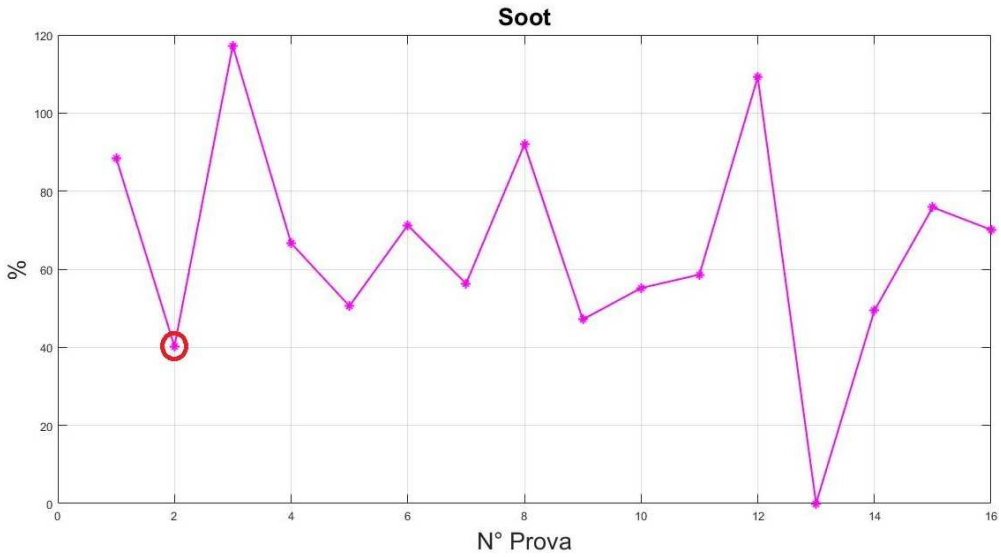


Figura 130: differenze in percentuale su emissioni di soot rispetto al minimo

Dai grafici riportati si deduce che la prova scelta è la n° 2, dove si ha un 0,5% in più di consumi rispetto al minimo, una penalizzazione del 20% per quanto concerne le emissioni di NO_X e del 40% per quanto concerne le emissioni di soot rispetto ai corrispettivi valori minimi.

I paragrafi successivi focalizzano maggiormente l'attenzione sugli effetti del ricircolo di EGR freddo e caldo sui seguenti aspetti:

- emissioni di NO_X rispetto a un processo di combustione diesel convenzionale;
- consumo di combustibile rispetto a un processo di combustione diesel;
- differenza sulla temperatura di aspirazione tra EGR caldo e freddo;
- differenza sulla temperatura a valle del DOC tra EGR caldo e freddo;
- differenza sui valori di dosatura λ tra EGR caldo e freddo;
- differenza sulle emissioni di CO tra EGR caldo e freddo;
- differenza sulle emissioni di HC tra EGR caldo e freddo.

EMISSIONI DI NO_X

Considerando gli effetti sul ricircolo di gas combusti caldi e freddi, rispetto alla combustione diesel tradizionale è possibile notare uno dei vantaggi dell'attuazione di un processo di combustione PCCI:

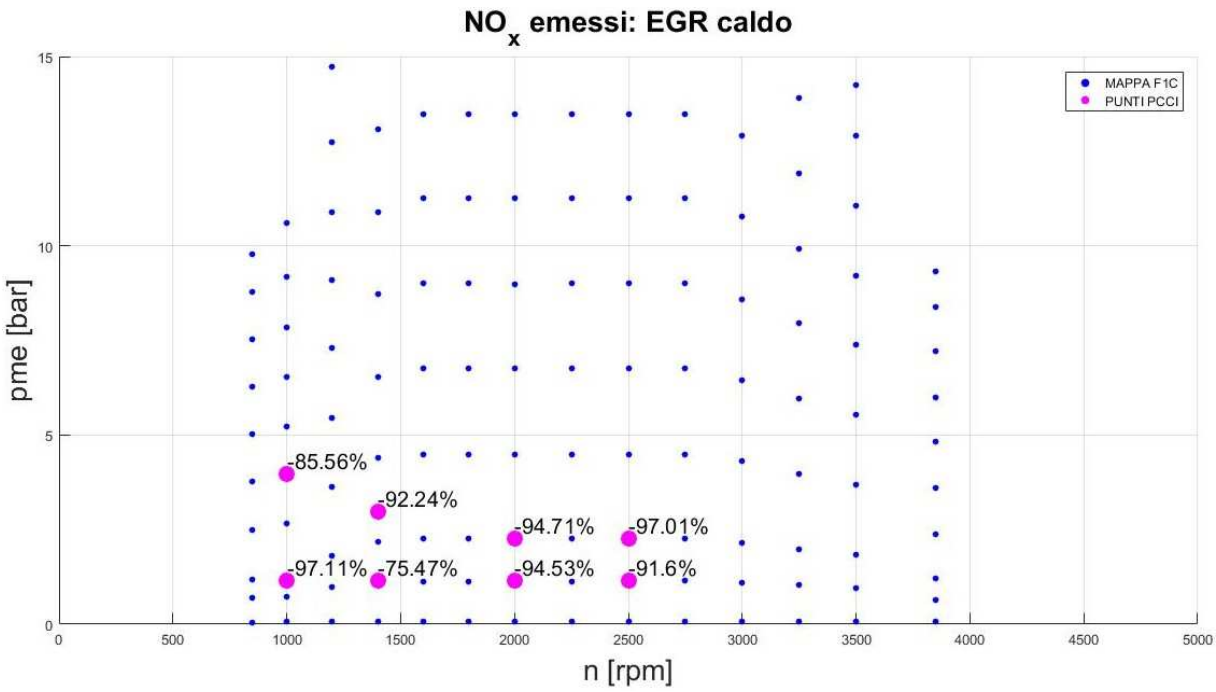


Figura 131: emissioni di NOx, confronto tra motore F1C e PCCI con EGR caldo

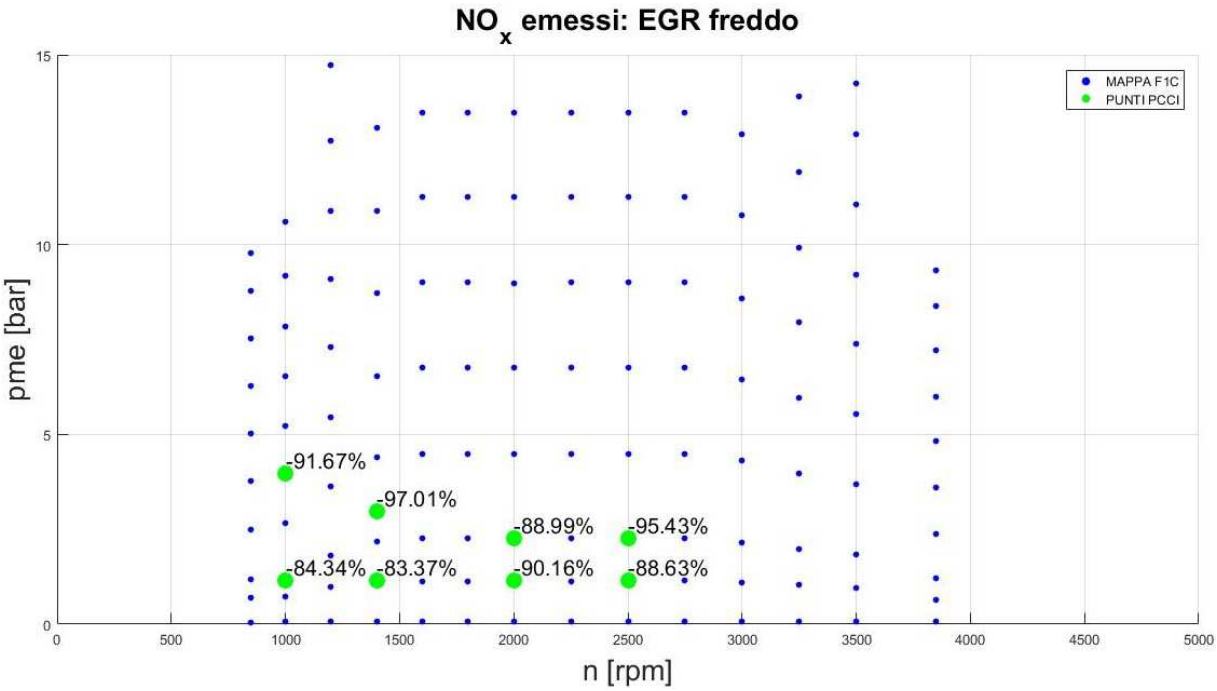


Figura 132: emissioni di NOx, confronto tra motore F1C e PCCI con EGR freddo

Dai grafici riportati emerge la consistente riduzione di emissioni di NO_X in entrambe le tipologie di EGR, con diminuzione di emissioni non inferiori al 75% con EGR caldo e con valori non al di sotto dell'83% in meno con tipologia di ricircolo di gas combusti freddi.

CONSUMO DI COMBUSTIBILE

Nelle figure seguenti invece viene analizzato uno degli aspetti critici di tale processo alternativo:

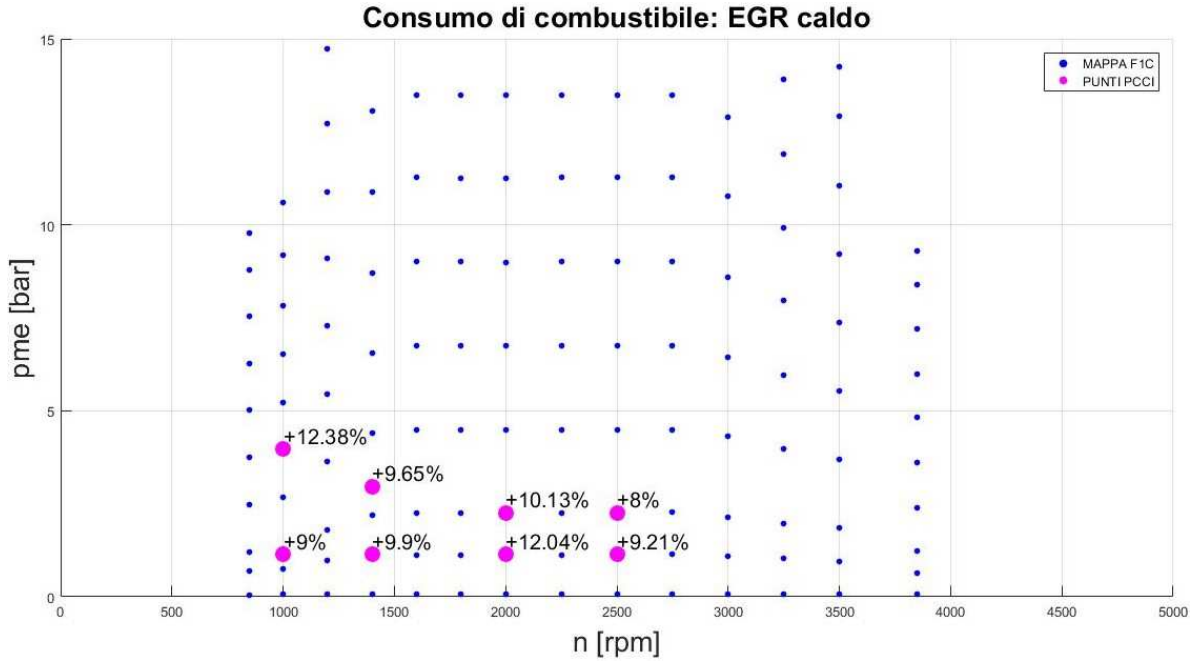


Figura 133: consumo di combustibile, confronto tra motore F1C e PCCI con EGR caldo

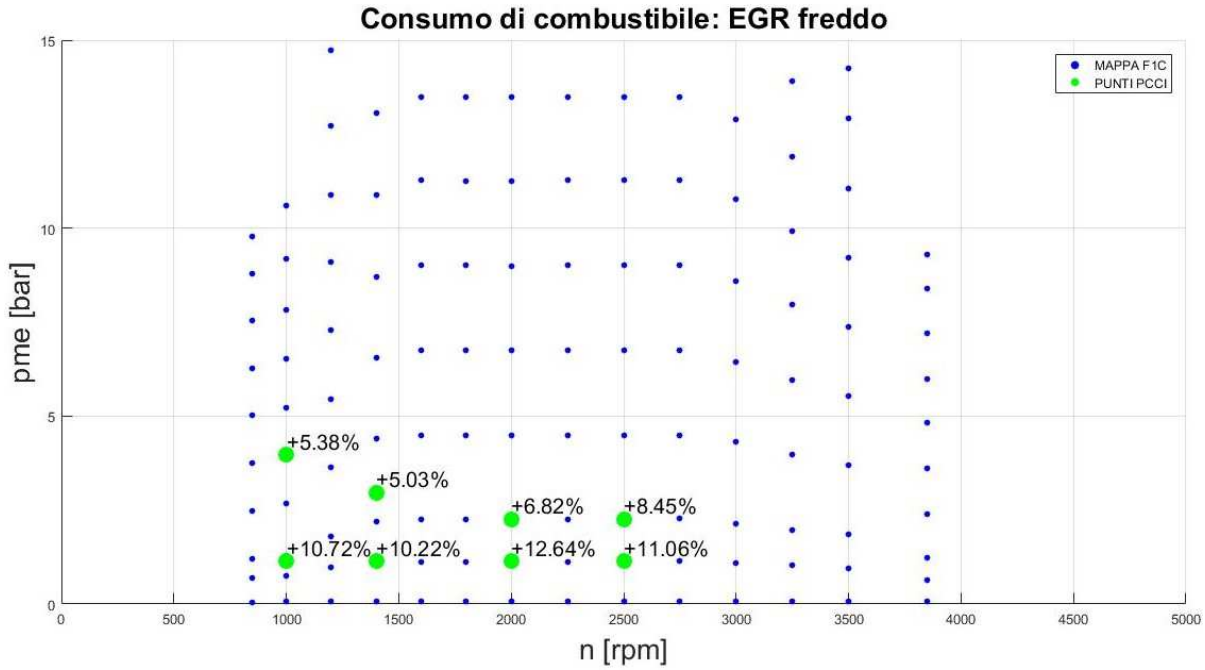


Figura 134: consumo di combustibile, confronto tra motore F1C e PCCI con EGR freddo

Come si può osservare, rispetto a una combustione diesel tradizionale si hanno notevoli penalizzazioni sui consumi di combustibile, il che è spiegato dal fatto che la combustione PCCI richiede la presenza di una miscela omogenea anziché povera di combustibile come previsto in una normale combustione diesel.
Sia nel caso di ricircolo di EGR caldo che freddo si hanno incrementi di consumo superiori anche del 10%.

Le successive analisi dei dati sperimentali acquisiti durante le prove si focalizzano prevalentemente sul confronto tra ricircolo di gas combusti caldi e freddi.

TEMPERATURA DI ASPIRAZIONE

Per una combustione PCCI in cui si prevede EGR caldo ci si attende che le temperature nel collettore di aspirazione raggiungono valori decisamente più alti rispetto a quelle ottenute con EGR freddo.

Infatti, riportando le differenze in percentuale rispetto ai gas combusti freddi:

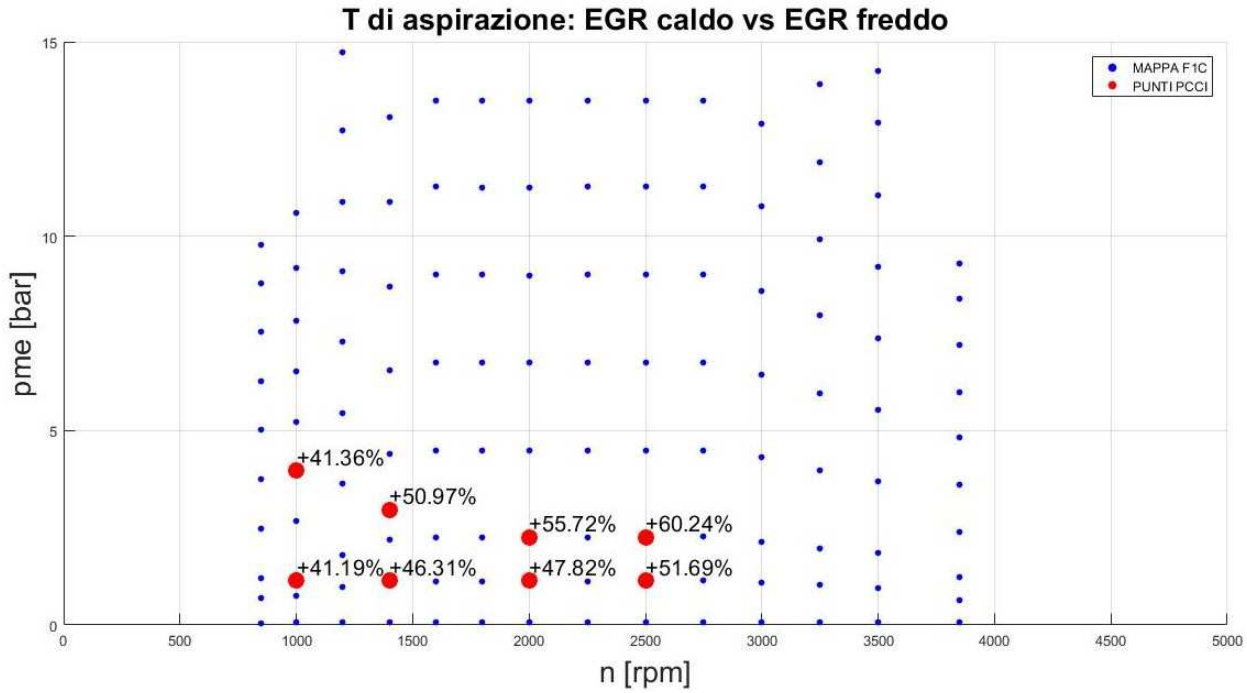


Figura 135: temperatura di aspirazione, confronto tra EGR caldo e freddo

Il grafico riporta le differenze sulla temperatura di aspirazione motore, espressa in percentuale, tra EGR freddo e caldo.

Il ricircolo di gas combusti caldi, come previsto, determina il raggiungimento di temperature di aspirazione più alte rispetto all'EGR freddo; questa differenza di temperatura è destinata ad aumentare sia in condizioni di funzionamento con carico variabile e costante velocità di rotazione del motore, sia nel caso in cui il carico cresce mantenendo costante il numero giri.

Questo aspetto lascia presagire che il catalizzatore DOC raggiungerà più rapidamente la temperatura di light-off in un processo di combustione con ricircolo di gas combusti caldi, di conseguenza il DOC riuscirà meglio a limitare le quantità di CO e HC emessi, soprattutto in condizioni di funzionamento con alto carico e alto numero di giri.

TEMPERATURA A VALLE DEL DOC

Considerando poi le temperature raggiunte a valle del catalizzatore DOC:

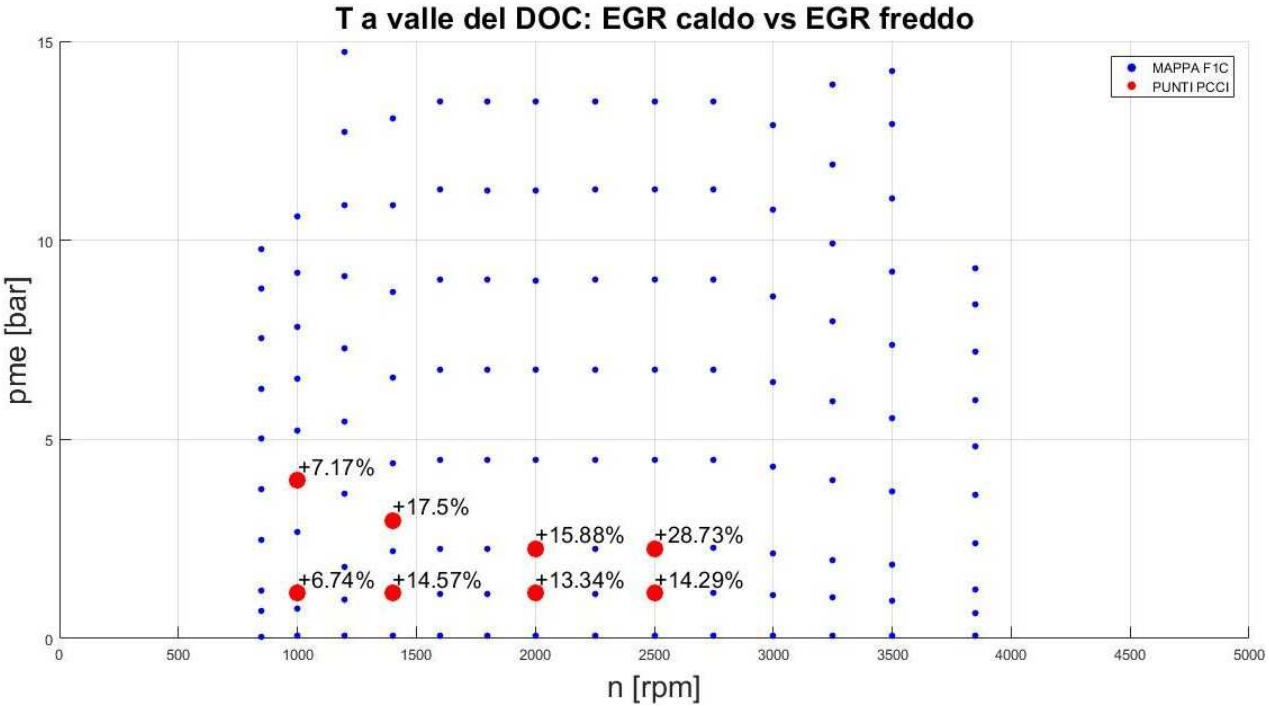


Figura 136: temperatura a valle del DOC, confronto tra EGR caldo e freddo

Dai grafici si riscontra ciò che si era previsto dopo l'analisi delle temperature raggiunte in fase di aspirazione; il ricircolo di gas combusti caldi garantisce valori maggiori rispetto all'EGR freddo.

In base a quanto appena osservato si presume che il DOC lavori meglio in presenza di EGR caldo, soprattutto in condizioni di funzionamento in cui si richiede una pme medio-alta e una consistente velocità di rotazione del motore in cui è presente una differenza di temperatura, espressa in percentuale, quasi pari al 30%.

DOSATURA λ

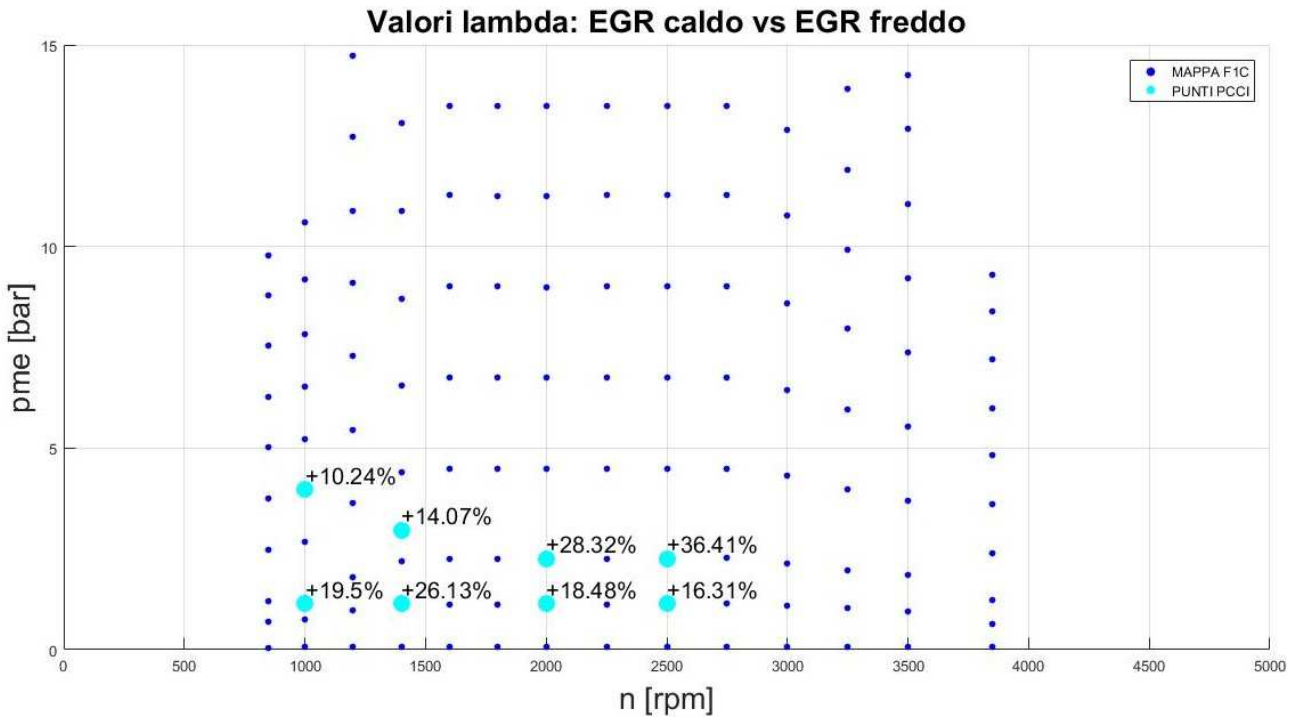


Figura 137: valori di dosatura λ, confronto tra EGR caldo e freddo

Per quanto concerne i valori di dosatura nei vari punti di funzionamento in cui si è praticata la combustione PCCI si notano λ maggiori per la tipologia di ricircolo di gas combusti freddi.

In presenza di temperature di aspirazione più alte nel caso di EGR caldo la dosatura λ può raggiungere valori inferiori anche senza regolare in maniera consistente la valvola a farfalla e senza modificare troppo le condizioni allo scarico.
Tutto questo è motivato dal fatto che per maggiori temperature raggiunte nel collettore di aspirazione si hanno valori di efficienza volumetrica decrescenti.

Come già discusso nei capitoli precedenti, il processo di combustione PCCI consente di limitare le emissioni di NO_X e di soot grazie all'ingente ricircolo di EGR che porta a una riduzione delle temperature e delle pressioni raggiunte in camera di combustione.

Tra gli aspetti che invece rendono svantaggioso questo processo di combustione, oltre alla questione dei maggiori consumi bisogna far fronte alle penalizzazioni in termini di emissioni di HC e CO; questo è spiegato dal fatto che la combustione PCCI prevede l'utilizzo di miscele più omogenee e anticipi di iniezione piuttosto ampi, fattori che senza dubbio riducono la disponibilità di ossigeno per agevolare l'ossidazione di monossido di carbonio e idrocarburi incombusti.

Nei paragrafi successivi il confronto tra EGR caldo e freddo si focalizza proprio sulle emissioni di CO e HC.

EMISSIONI DI CO

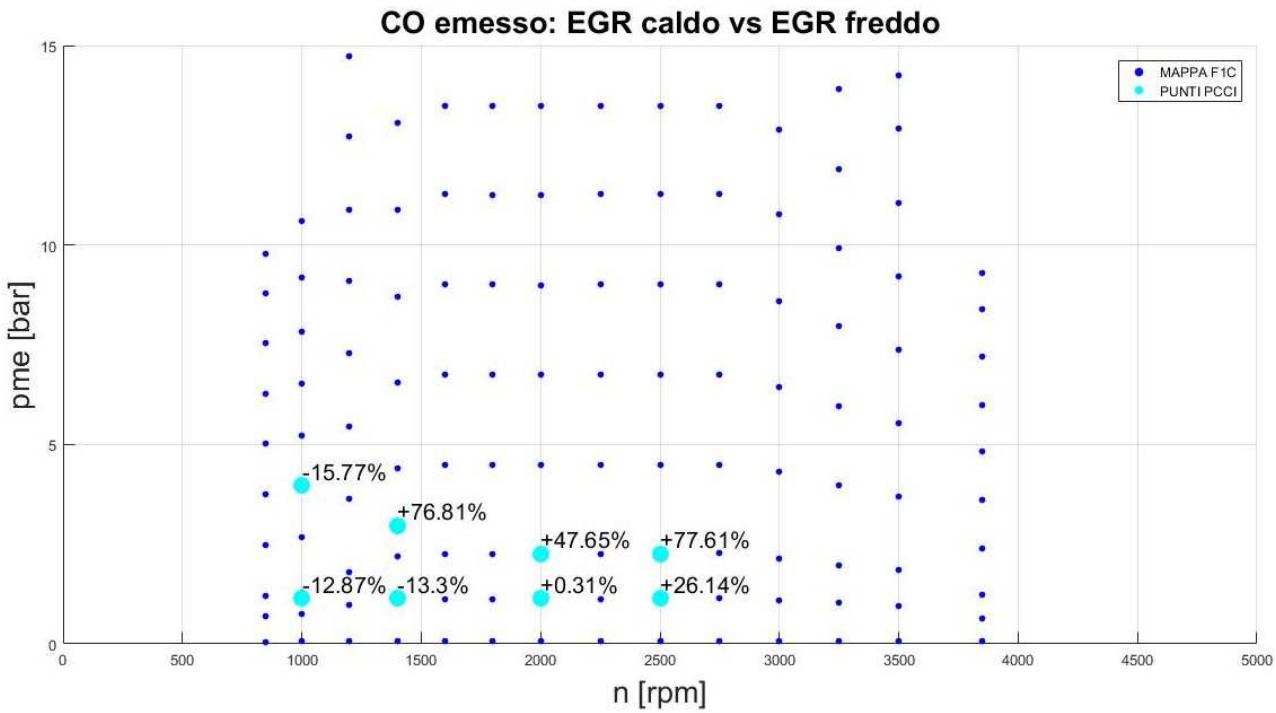


Figura 138: emissioni di CO, confronto tra EGR caldo e freddo

Ponendo l'attenzione sulle emissioni di CO a valle del catalizzatore DOC, rispetto al ricircolo di gas combusti freddi si osservano differenze in percentuale negative fino a 1400 giri e con carichi medio-bassi, differenze che successivamente indicano penalizzazioni di emissioni in presenza di EGR freddo per condizioni di funzionamento con carico e velocità di rotazione medio-alti.

Quello che emerge dai risultati conferma quanto previsto nel capitolo in cui viene trattata la differenza di temperatura a valle del DOC: in presenza di un ΔT crescente tra EGR caldo e freddo per regimi di carico e velocità di rotazione motore medio-alti si riscontra che le emissioni sono decisamente contenute nel caso di ricircolo di gas combusti caldi, in particolare in corrispondenza di n=2500 giri/min e pme=2.97 bar si ha una differenza di emissioni superiore al 75%.

Si prevedono risultati simili anche per quanto concerne le quantità di HC emesse, risultati che vengono presentati e trattati nel paragrafo successivo.

EMISSIONI DI HC

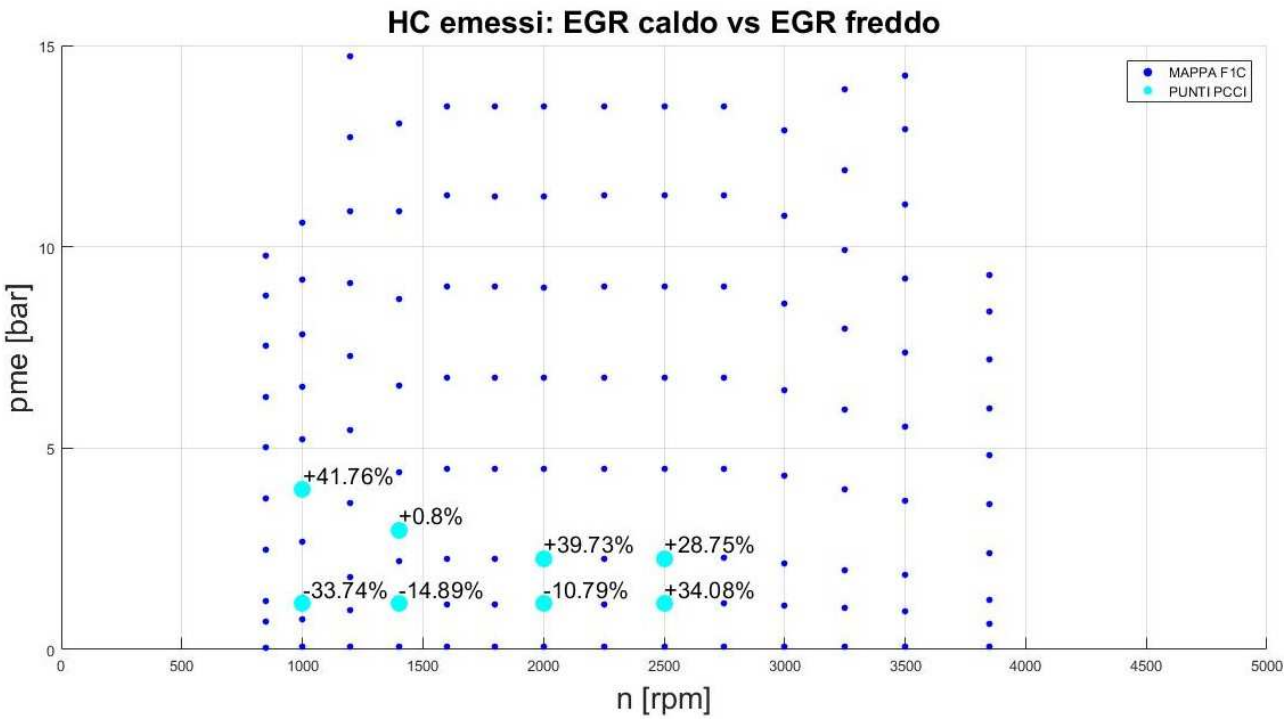


Figura 139: emissioni di HC, confronto tra EGR caldo e freddo

Focalizzando l'attenzione sulle emissioni di idrocarburi incombusti, tra gas combusti caldi e freddi si notano maggiori emissioni in caso di EGR freddo per condizioni di funzionamento motore con medio-alto numero di giri e pme medio-alte.

Anche in questo caso, valutando le prove effettuate con le due tipologie di EGR, la maggior differenza di temperatura a valle del DOC crescente in corrispondenza di carichi medio-alti conferma la miglior efficienza di ossidazione degli idrocarburi incombusti per processi di combustione caratterizzati dal ricircolo di gas combusti caldi.

CONCLUSIONI

I risultati delle prove sperimentali hanno messo in evidenza i benefici e le criticità di un processo di combustione diesel alternativo al convenzionale previste e discusse nel capitolo introduttivo, con particolare attenzione sulla riduzione di emissioni di NO_x e soot e sulle penalizzazioni di emissioni di CO e HC.

Uno degli aspetti fondamentali sul quale ancora oggi la combustione PCCI è oggetto di approfondite e sostenute ricerche riguarda il limite di praticabilità di tale processo; come riscontrato infatti, in condizioni di funzionamento che non richiedono carichi elevati l'esercizio e la praticabilità della combustione PCCI non sono soggetti a limiti particolari, limiti che invece diventano consistenti in regime di funzionamento con pressione media effettiva e velocità di rotazione del motore piuttosto elevati, soprattutto nel caso in cui si effettua un ricircolo di gas combusti caldi.

Di fronte a tale problematica e tenendo conto dei risultati ottenuti, una delle possibili soluzioni per poter estendere il campo di funzionamento della combustione PCCI a regimi di carico medio-alto potrebbe concretizzarsi nell'esecuzione di ricircolo di gas combusti caldi fino a 1400 giri/min e con un carico che non oltrepassa i 4 bar, per poi attuare una fase transitoria in cui si aziona il sistema di ricircolo di gas più freddi: tale strategia si potrebbe testare introducendo una valvola a monte dell'EGR cooler in grado di deviare il flusso di gas combusti ricircolati all'interno del suo circuito di raffreddamento una volta oltrepassati i 1400 giri/min, in modo da avere la possibilità di far proseguire la combustione PCCI senza dover far fronte alle criticità che compromettono la stabilità del processo.

Questa possibile configurazione potrebbe comunque mettere in rilievo alcune problematiche sul ricircolo di gas freddi trattate nei precedenti capitoli, in particolare gli aumenti consistenti sui tenori di CO e HC emessi in corrispondenza di carichi medio-alti e l'intasamento del sistema EGR cooler.

La combustione PCCI, come altri processi alternativi come HCCI e HPLI, costituiscono oggi un'importante tema di sviluppo di ricerca il cui obiettivo consiste nel rendere praticabile tale processo al 100% senza la necessità di ricorrere alla combustione diesel tradizionale.

Come già discusso nel capitolo introduttivo, la categoria dei veicoli diesel deve scontrarsi con norme di omologazione sempre più rigide; oggi infatti, in alcune aree di città italiane come Roma e Milano è stato prefissato il divieto di circolazione di questi veicoli a partire dal prossimo anno, mentre a Torino il limite di circolazione è stato già esteso fino ai veicoli EURO V.

L'introduzione già avvenuta di veicoli ibridi e un futuro sempre più spinto verso la propulsione elettrica lasciano presagire un graduale accantonamento dei motori a combustione interna, ma eventuali innovazioni tecnologiche sui processi di combustione che costituiscono ancora oggi fonti e argomenti di ricerca potrebbero posticipare in maniera significativa il totale abbandono dei veicoli diesel e benzina dalla circolazione.

Bibliografia

(1) E. Spessa, S. D'Ambrosio, D. Iemmolo, A. Mancarella, R. Vitolo, G.Hardy, 2017 – *Steady-State and Transient Operations of a Euro VI 3.0L HD Diesel Engine with Innovative Model-Based and Pressure-Based Combustion Techniques*, SAE INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINES

(2) S. D'Ambrosio, 2017 – Lezioni di *Applications to vehicle,* Politecnico di Torino

(3) Prof. E.Spessa, 2016 – Lezioni di *Controllo di emissioni di inquinanti,* Politecnico di Torino

(4) Prof. E.Spessa, 2016 – Lezioni di *Combustione e gasdinamica delle macchine,* Politecnico di Torino

(5) Prof. F.Millo, 2016 – Lezioni di *Propulsori termici,* Politecnico di Torino

(6) Kamimoto T. and Bae, M., 1988 – *High Combustion Temperature for the Reduction of Particulate in Diesel Engines,* SAE Technical Paper 880423

(7) Kamimoto T., Yokota, H. and Kobayashi, H., 1987 – *Effects of high pressure injection on soot formation process in a rapid compression machine to simulate Diesel flames,* Transactions of the SAE, 96, 4, 4783-4791

(8) Patrick F. Flynn Russell P. Durrett Gary L. Hunter Axel O. zur Loye O.C. Akinyemi John E. Dec, Charles K. Westbrook, 1999 – *Diesel Combustion: An Integrated View Combining Laser Diagnostic, Chemical Kinetics and Empirical Validation,* Paper

(9) Davide Simeone – *Effect of Hot Exhaust Gas Recirculation "EGR" on low load performances on PCCI diesel engine*

(10) Davide Tamaddon – *Valutazione sperimentale delle potenzialità di un motore diesel prototipale progettato per la modalità di combustione PCCI*

(11) D.L. Siebersand B. Higgins, 2001 – *Flame Lift-Off on Direct-Injection Diesel Sprays Under Quiescent Conditions,* SAE PaperNo. 2001-01-0530

(12) Seungchul Wooa, Sangki Park, Junwook Shon, Kihyung Lee – *An experimental study on removal of exhaust gas recirculation coolerfouling using washer fluid steam,* Journal

(13) Canaan, R.E., Dec, J.E., Green, R.M. and Daly, D.T., 1988 – *The influence of fuel volatility on the liquid-phase fuel penetration in a heavy-deauty DI Diesel engine,* SAE Technical Paper, n° 980510

(14) Akihama, K., et al., 2001– *Mechanism of the smokeless rich diesel combustion by reducing temperature,* SAE Technical Paper 2001-01-0655

(15) Kitamura T. et al, 2003 – *Soot Kinetic Modeling and Empirical Validation on Smokeless Diesel Combustion with Oxygenated Fuels,* SAE Technical Paper 2003-01-1789

(16) Cheng W.K., Summers T., Collings N., 1998 – "The Fast Response of Flame Ionization Detectors", in *Progress in Energy and Combustion Science*

(17) Sternberg, J.C., Gallaway, W.S. and Jones, D.T., 1962 – "The Mechanism of Response of Flame Ionization Detectors", in *Gas Chromatography,* eds N. Brenner, J.E. Callen and M.D. Weiss, Academic Press

(18) Heywood, J.B., 1988 – *Internal Combustion Engine Fundamentals,* McGraw-Hill Education

(19) Ogura Y. et al., 1994 – *Development of Oxidation Catalyst for Diesel Engine,* SAE Paper No. 940240

(20) Matsumoto T. et al., 2003 – *Advanced Emission Control Technologies for PM Reduction in Heavy-Duty Applications,* SAE Paper No. 2003-01-1862

(21) Hashimoto S. et al., 2002 – *Advanced Emission Control Technologies for PM Reduction in Heavy-Duty Applications,* SAE Paper No. 2002-01-0322

(22) Hashimoto S. et al., 2002 – *SiC and Cordierite Diesel Particulate Filters Designed for Low Pressure Drop and Catalyzed, Uncatalyzed Systems,* SAE Paper No. 2002-01-0322

(23) Yuuki K. et al., 2003 – *The Effect of SiC Properties on the Performance of Catalyzed Diesel Particulate Filter (DPF),* SAE Paper No. 2003-01-0383

(24) Allansson R. et al., 2004 – *Potential rare-earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation: Part III. Effect of dopant loading and calcination temperature on catalytic activity with O_2 and $NO + O_2$*, SAE Paper No. 2004-01-0072

(25) Gieshoff J. et al., 2000 – *Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications*, SAE Paper No. 2000-01-0189

(26) Walker A.P. et al., 2004 – *Development of Closed-loop Control Strategy for Urea-SCR Based on NO_x sensors*, SAE Paper No. 2004-01-1289

(27) Nakatani et al., 2002 – *Simultaneous PM and NO_x Reduction System for Diesel Engines*, SAE Paper No. 2002-01-0957

Ringraziamenti

Ritrovarsi a commentare un obiettivo raggiunto dopo averlo inseguito per tanto tempo incontrando molti ostacoli non è mai scontato, ma di una cosa sono certo: le difficoltà non si superano mai da soli e i risultati non vengono mai da sé, c'è sempre il supporto delle persone più care e vicine che ti permettono di rialzarti ogni volta che si cade.
Diverse volte sono caduto e ogni volta mi sono rialzato sacrificandomi, soffrendo e patendo davvero tanto, ed è per questo che da ora in poi spero vivamente che i miei sforzi per raggiungere questo traguardo mi possano appagare dal punto di vista professionale e soprattutto umano.
Perché in fondo lo voglio ammettere: se ottengo ciò che voglio senza complicarmi la vita, non sono più io.
Se sono arrivato fin quì non posso dimenticare il supporto esterno ricevuto dalla famiglia, dai miei amici, da colleghi di lavoro e da persone che lavorano al Politecnico, perciò ritengo più che doveroso ringraziarli per tutto quello che mi hanno dato.
Un particolare ringraziamento va al Professor Relatore Stefano D'Ambrosio, grazie al quale, già durante la preparazione della precedente tesi, ho avuto modo di conoscere meglio il mondo dei veicoli e pertanto non smetterò mai di essergli riconoscente per la sua preziosa disponibilità offerta nella stesura di entrambi gli elaborati di tesi.
Dico grazie ad Alessandro che, durante l'attività svolta al banco motori e la stesura individuale della tesi non ha mai smesso di darmi consigli, suggerimenti e supporti vari.
Grazie a Beppe, Carlo, Antonio, Daniele, Enrico, Davide Tamaddon e Davide Simeone con cui ho trascorso intere giornate in dipartimento durante lo svolgimento delle prove e che hanno risolto ogni mio dubbio e perplessità.
Ringrazio Nicolò ed Elia che ho avuto modo di conoscere durante l'attività sperimentale e con cui ho trascorso un lunedì pomeriggio girovagando per Torino durante una loro prova su un set di pneumatici da testare su strada.
Continuo dicendo grazie ai miei colleghi di lavoro: ad Antonio, che anche con trentamila urgenze da sbrigare in 15 minuti e tutta l'utensileria da preparare per Garessio trova sempre il modo di fare tutto in tempo e di dirmi sempre 'occhio!'

quando svolgo il mio lavoro. A Marco, che di fronte a qualsiasi ostilità (anche se si tratta di trovare l'ultimo numero) affronta sempre la situazione con un 'ce la faremo!'. A Tullio, che ha dimostrato interesse verso la mia tesi e che durante le ultime fasi di stesura diverse volte mi ha suggerito ironicamente di stravolgere il tutto con un cambio di argomento tesi, nonostante fosse ben consapevole che un cambio di cilindrata non avrebbe minimamente rispettato i requisiti dell'elaborato. A Federico, capace di farmi ridere raccontando qualche sua avventura con gli amici o semplicemente mostrandomi la cover del suo cellulare. A Claudio, persona in grado di risolvere qualunque problema quando si tratta di informatica (perché lui…."crea!").

Un grazie speciale ai miei amici che, come già detto nei ringraziamenti della precedente tesi, mi hanno sempre sostenuto e mi fanno mettere da parte i problemi della mia vita quando trascorro del tempo con loro.

E per ultimi, ma tutt'altro che meno importanti, dedico le mie parole a chi mi sostiene davvero giorno e notte: la mia famiglia!

Pertanto grazie a mio fratello Matteo con il quale ogni giorno condivido gioie e dolori, che mi è sempre vicino per trascorrere momenti sereni e per affrontare sempre al meglio qualsiasi problema e qualsiasi difficoltà.

Ma soprattutto grazie a mio padre e mia madre che, sebbene talvolta non siano stati ripagati dal punto di vista della loro fiducia riposta in me, con il loro sostegno, sia morale che economico, mi hanno sempre sostenuto credendo in ciò che ho fatto, perché sono certo che senza di loro, tutto questo oggi non lo avrei ottenuto.

"Non è forte colui che non cade mai, ma colui che da terra si rialza sempre!"
(Jim Morrison)