

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica



Tesi di Laurea Magistrale

**SVILUPPO DI UN MODELLO DI SIMULAZIONE DI
CATALIZZATORI “SCR ON FILTER” PER MOTORI DIESEL
AUTOMOBILISTICI**

Relatore:

Prof. Federico Millo

Candidata:

Giovanna Margarita

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

La crescente preoccupazione per gli effetti dell'inquinamento sull'ambiente e sulla salute umana ha indotto negli anni ad adottare normative sempre più stringenti. Un ruolo fondamentale nei motori a combustione interna è stato ricoperto dai sistemi di post-trattamento dei gas di scarico. Per soddisfare le nuove normative sulle emissioni, i motori richiedono la combinazione di diversi dispositivi di post-trattamento posizionati a monte nella linea di scarico, il più vicino possibile al motore, per accelerare il riscaldamento e aumentare la temperatura operativa del sistema. L'utilizzo di modelli numerici affidabili risulta indispensabile per identificare la tecnologia più promettente per rispettare le normative. Una delle tecnologie di post-trattamento per applicazioni diesel più promettenti, denominata SCR on Filter o SCRF, prevede l'integrazione di catalizzatori per la Riduzione Catalitica Selettiva (SCR) su Filtri Antiparticolato Diesel (DPF), come strumento per abbattere contemporaneamente le emissioni di ossidi di azoto (NO_x) e di particolato (PM). Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare un modello affidabile di tale tecnologia e di trovare il set di parametri cinetici, che meglio riproduce le misurazioni sperimentali. È stato quindi costruito un modello numerico monodimensionale di un catalizzatore SCRF, e lo schema cinetico calibrato a partire dai test di laboratorio SGB (Synthetic Gas Bench), per stimare la capacità di stoccaggio dell'ammoniaca e l'efficienza di riduzione degli NO_x. È stato utilizzato un codice fluidodinamico di simulazione del motore monodimensionale (1D), GT-SUITE attraverso il quale è stato definito un modello cinetico globale che include le reazioni di ossidazione di ammoniaca, di ossidazione del monossido di azoto e le reazioni, standard, fast e slow, caratteristiche di un SCR. Il modello è stato inoltre validato per due diversi carichi di particolato (0 g/l e 8 g/l). Come risultato, il modello è stato in grado di predire le concentrazioni di inquinanti con elevata accuratezza, come mostrato dal confronto con i dati misurati, per entrambi i carichi di particolato analizzati. A questo punto il modello è stato riportato alle dimensioni del componente reale e successivamente validato sul ciclo guida WLTP ottenendo anche in tal caso risultati soddisfacenti.

Abstract

The growing concern about emission effects and human health has led, over the years to more severe standard emissions. To achieve the objectives of greater efficiency and lower environmental impact imposed by the regulations, it was necessary to adopt advanced exhaust after-treatment systems. The use of reliable simulation models is essential to identify the most promising technologies. An emerging diesel post-treatment technology is the integration of selective catalytic reduction catalysts (SCR) on diesel particulate filters (DPF) as a tool to treat nitrogen oxides (NO_x) and particulate emissions simultaneously (PM).

The aim of this work is to develop a reliable model of these components and to calibrate the kinetic parameters based on experimental measurements. The use of reliable and computationally efficient simulation models is essential to identify the most promising technological mix to comply with emissions regulations. A simulation model of a selective catalytic reduction coated on a filter (SCR on Filter) was therefore constructed, starting from the SGB (Synthetic Gas Bench) laboratory tests and finally validated on the data of the guide cycle, to estimate the storage capacity ammonia and NO_x reduction efficiency. A fluid dynamic simulation code of the one-dimensional (1D) motor, GT-SUITE was used, through which a global kinetic model was defined, including the reactions of ammonia oxidation, nitrogen monoxide oxidation and reactions, standard, fast and slow, characteristics of an SCR. This was done for two different Soot loadings (0 g / l and 8 g / l).

After the development of the kinetic model for this after-treatment component and the validation of the full-scale model, further studies could be dedicated to the combination of the different models in order to simulate the entire after-treatment system and evaluate the performance on different driving cycles.

The results show that the traces of concentrations of the simulation model, accurately follow the measured data. After this, the full-size component model is created and subsequently validated on the WLTP driving cycle by obtaining satisfactory results.

Indice delle figure

Figura 1: Principio di funzionamento del Lean NO_x Trap (LNT).	12
Figura 2: Diesel Oxidation Catalysts (DOC).....	13
Figura 3: Struttura della matrice porosa del DPF.	14
Figura 4: Processo di filtrazione che avviene nel DPF.	14
Figura 5: Principio di funzionamento di un Selective Catalytic Reduction coated on filter (SCR-F).....	16
Figura 6: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 4.....	17
Figura 7: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 5.....	17
Figura 8: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 6 con l'LNT.	18
Figura 9: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 6 con l'SCR.	18
Figura 10: Setup sperimentale: vista schematica del banco dei gas sintetici (a); Posizioni delle termocoppie sul campione (b).....	25
Figura 11: Andamento delle temperature del gas all'ingresso e all'uscita del campione con e senza particolato.	26
Figura 12: Campioni SCR-F; monolita full-scale (a); in scatolamento utilizzato per il caricamento di soot dei campioni.	27
Figura 13: Traccia di NH_3 misurati in ingresso e in uscita dal catalizzatore durante il test TPD.	28
Figura 14: Traccia di NH_3 in ingresso e in uscita dal catalizzatore durante il test TPD.....	31
Figura 15: Traccia di NH_3 in ingresso e in uscita dal catalizzatore durante il test TPD con l'applicazione dell'offset.	32
Figura 16: Traccia delle concentrazioni di NO e NO_2 in ingresso e in uscita durante il test NO Oxidation.	33
Figura 17: Confronti tra le concentrazioni di NH_3 , NO e NO_2 a monte e a valle del componente, durante il test TPR, utilizzando diversi rapporti di NO_2/NO	33
Figura 18: Componenti tipici utilizzati nella modellazione dei sistemi di post-trattamento.	35
Figura 19: Modellazione GT-Suite.....	36

Figura 20: SV=60.000 [1/h]; Confronti tra concentrazione di ammoniaca a valle del componente prevista e calcolata, durante il test TPD: a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.	40
Figura 21: SV=60.000 [1/h]; Confronti tra concentrazione di ammoniaca a valle del componente prevista e calcolata, durante il test di ossidazione dell'ammoniaca: a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.	41
Figura 22: Confronti tra le concentrazioni di monossido di azoto e biossido di azoto a valle del componente previste e calcolate, durante il test di ossidazione dell'NO: a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.....	42
Figura 23: SV=60.000 [1/h]; Confronti tra le concentrazioni di NH_3 , NO e NO_2 a valle del componente, previste e calcolate, durante il test TPR, utilizzando diversi rapporti di NO_2/NO : a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.....	44
Figura 24: SV=60.000 [1/h]; Efficienza di conversione di NO_x prevista rispetto a quella misurata durante il test TPR utilizzando diversi rapporti NO_2 / NO ; a) campione senza Soot, (b) campione caricato di Soot.	45
Figura 25: Schema degli elementi utilizzati durante la sperimentazione.	46
Figura 26: Modellazione del full scale in GT-Suite.	47
Figura 27: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento normalizzato delle cumulate degli NO_x	50
Figura 28: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento istantaneo normalizzato degli NO_x	51
Figura 29: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento istantaneo normalizzato degli NH_3	51
Figura 30: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento normalizzato delle cumulate degli NH_3	52
Figura 31: Andamento dello Storage di Ammoniaca.	52

Indice delle tabelle

Tabella 1: Limiti imposti dalle normative negli anni.	11
Tabella 2: Caratteristiche del monolita full-scale.	27
Tabella 3: Composizione del gas in ingresso per l'esperimento TPD.	29
Tabella 4: Composizione del gas in ingresso per l'esperimento di ossidazione di NO.	30
Tabella 5: Composizione del gas all'ingresso per l'esperimento TPR.	30
Tabella 6: Offset applicati alle tracce in ingresso per ogni test.	31
Tabella 7: Reazioni cinetiche globali sullo strato di washcoat.	38
Tabella 8: Reazioni cinetiche globali sullo strato di Soot.	38
Tabella 9: Parametri cinetici ottimizzati.	39
Tabella 10: Caratteristiche degli strati isolanti del componente full-scale.	48
Tabella 11: Reazioni cinetiche globali relative al componente full-scale.	49
Tabella 12: Parametri cinetici per l'adsorbimento di <i>NO2</i>	49

Indice

Sommario	iii
Abstract.....	iv
Indice delle figure.....	v
Indice delle tabelle.....	vii
1. Normative	10
1.1 Tecnologie di post-trattamento.....	12
1.1.1 Three Way Catalyst (TWC).....	12
1.1.2 Lean <i>NOx</i> Trap (LNT).....	12
1.1.3 Diesel Oxidation Catalysts (DOC)	13
1.1.4 Diesel Particulate Filter (DPF)	14
1.1.5 Selective Catalytic Reduction (SCR).....	15
1.2 Selective Catalytic Reduction coated on filter (SCR-F).....	15
1.3 Tecnologie utilizzate.....	17
2. Simulazione numerica.....	20
2.1 Equazioni che governano il modello	20
2.2 Ipotesi del modello di simulazione.....	21
2.3 Algoritmi di ottimizzazione.....	22
3. Analisi sperimentale	24
3.1 Setup sperimentale.....	24
3.2 Test effettuati.....	27
3.2.1 TPD.....	28
3.2.2 Ossidazione di NO.....	29
3.2.3 TPR.....	30
3.3 Risultati dei test sperimentali	30
4. Modello SCR on Filter	35
4.1 Descrizione del modello	35

4.2 Calibrazione del modello.....	36
4.3 Risultati.....	40
4.4 Upscaling del modello base.....	45
4.5 Risultati e discussione	50
4.6 Conclusioni.....	53
Bibliografia.....	55

1. Normative

Dal 1991 l'Unione Europea ha progressivamente introdotto una serie di normative finalizzate a ridurre le emissioni prodotte dai veicoli rispettivamente Euro 1, 2, 3, 4, 5, 6.

- Euro 0: categoria a cui appartengono i veicoli immatricolati prima del 31/12/1992; data dopo la quale per via delle eccessive emissioni è diventata obbligatoria l'omologazione alla classe Euro 1.
- Euro 1: indica i veicoli immatricolati dopo il 31/12/1992, obbligando a dotare i nuovi veicoli di marmitta catalitica e ad utilizzare l'alimentazione ad iniezione nei motori a benzina.
- Euro 2: adottata per i veicoli immatricolati dopo il 01/01/1997, prevede una maggiore riduzione delle emissioni anche per i motori diesel.
- Euro 3: identifica i veicoli immatricolati dopo il 01/01/2001, imponendo l'adozione di un sistema chiamato EOBD per tenere sotto controllo il sistema antinquinamento.
- Euro 4: per i veicoli immatricolati dopo il 01/01/2006 comincia a diffondersi il filtro anti-particolato.
- Euro 5: normativa in vigore dal 2008 impone l'uso di filtri anti-particolato sui veicoli diesel e riduce i livelli di emissioni sui motori benzina.
- Euro 6: norma in vigore dal 2014 per l'omologazione di nuovi modelli e obbligatoria dal 01/01/2015 per tutte le vetture di nuova immatricolazione.

Stage	Date	CO	HC + NO _x	NO _x	PM	PN
		g/km				
Euro 1	1992.07	2.72 (3.16)	0.97 (1.13)	–	0.14 (0.18)	–
Euro 2 IDI	1996.01	1.0	0.7	–	0.08	–
Euro 2 DI	1996.01	1.0	0.9	–	0.10	–
Euro 3	2000.0	0.64	0.56	0.5	0.05	–
Euro 4	2005.01	0.5	0.3	0.25	0.025	–
Euro 5a	2009.09	0.5	0.23	0.18	0.005	–
Euro 5b	2011.09	0.5	0.23	0.18	0.005	6.0×10^{11}
Euro 6	2014.09	0.5	0.17	0.08	0.005	6.0×10^{11}

Tabella 1: Limiti imposti dalle normative negli anni.

Le nuove normative Euro 6 prevedono per le auto diesel un calo drastico del livello consentito di NO_x emesso fino a un massimo di 0.08 g/km rispetto ai più alti livelli necessari per soddisfare la normativa Euro 5 e quelle precedenti.

Nel 2011 con la normativa Euro 5b si introduce il limite sul numero di particelle (PN) ponendo il limite a $6.0 \times 10^{11} \text{ p/km}$ per i motori diesel. La necessità di affiancare il PN al PM, sorge dal momento in cui è stato osservato che le particelle più sottili sono anche le più numerose anche se non danno un grosso contributo in termini di massa. Queste particelle possono passare più facilmente attraverso il DPF, e a causa dell'effetto dannoso alle vie respiratorie che esse possono avere, le normative sulle emissioni sono diventate sempre più severe. [1]

1.1 Tecnologie di post-trattamento

I principali componenti di post-trattamento che sono generalmente utilizzati per il controllo delle emissioni dei motori diesel e benzina, possono essere elencati come segue

1.1.1 Three Way Catalyst (TWC)

Il TWC, che ossida gli idrocarburi incombusti e CO mentre contemporaneamente riduce NO, è usato per trattare i gas di scarico dei motori a benzina. Esso risulta piuttosto efficace in condizioni stechiometriche e quindi i motori a benzina sono azionati in condizioni stechiometriche facilitate da un sensore lambda.

1.1.2 Lean NO_x Trap (LNT)

Alle soluzioni di abbattimento delle emissioni inquinanti si aggiunge la trappola per gli ossidi di azoto. Il principio di funzionamento di un LNT può essere descritto sulla base di processi ciclici magri / ricchi [2]. La trappola di NO_x combina l'effetto di un catalizzatore ossidante (ad es. Platino), un materiale adsorbente (BaO) e un catalizzatore riducente (Rodio). Lo scarico è ricco di NO (una specie termodinamicamente stabile alle alte temperature), ma le trappole sono più efficaci per l'intrappolamento di NO_2 . Pertanto, il passaggio immediatamente prima

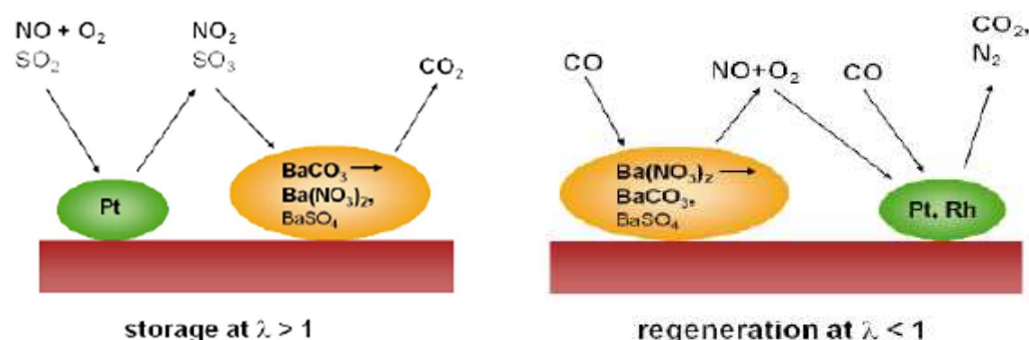


Figura 1: Principio di funzionamento del Lean NO_x Trap (LNT).

dell'adsorbimento di NO_x dovrebbe essere l'ossidazione NO a NO_2 , che viene promossa dal DOC.

L'accumulo di NO_x viene effettuato durante la fase magra determinando la formazione di nitriti e nitrati ($Ba(NO_3)$), sulla superficie solida continuando fino alla saturazione della capacità di adsorbimento dei siti attivi. A questo punto la trappola NO_x viene rigenerata iniettando un agente riducente come HC , CO e H_2 attraverso iniezioni di combustibile. Gli idrocarburi iniettati riducono l'ossigeno in eccesso e riducono i nitrati in N_2 .

Tra i principali inconvenienti, va sottolineato che la fornitura di combustibile aggiuntivo alla bombola o direttamente al tubo di scarico, causa emissioni di PM , CO e HC , la cui concentrazione deve essere conforme agli attuali limiti di legge. [2]

1.1.3 Diesel Oxidation Catalysts (DOC)

A temperature di scarico sufficientemente elevate, i catalizzatori di ossidazione

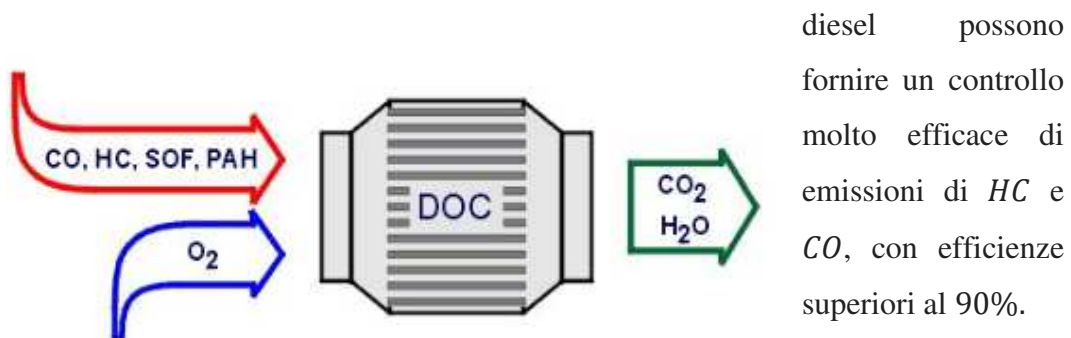


Figura 2: Diesel Oxidation Catalysts (DOC)

Il meccanismo di reazione in tali catalizzatori, si spiega con la presenza di siti catalitici attivi sulla superficie del supporto del catalizzatore che hanno la capacità di assorbire ossigeno.

Dall'introduzione delle norme sulle emissioni Euro 2 a metà degli anni '90, il DOC è diventato un componente standard per le auto diesel in Europa con l'ulteriore scopo di diminuire la massa delle emissioni di particolato ossidando alcuni degli idrocarburi che vengono assorbiti sulle particelle di carbonio [3], e di convertire NO in NO_2 per facilitare il lavoro ai componenti di post-trattamento a valle come la rigenerazione dei filtri antiparticolato o per migliorare le prestazioni di alcuni tipi di catalizzatori come gli SCR [4].

1.1.4 Diesel Particulate Filter (DPF)

I filtri antiparticolato diesel sono una tecnologia standard utilizzata nei motori diesel per conformarsi alle normative attuali e future, relative alle emissioni di particolato e alle particelle nei gas di scarico. Essi sono usati per filtrare le particelle prodotte dal motore, con efficienze dell'ordine del 90%. Il PM accumulato sul filtro deve essere rimosso periodicamente mediante eventi di rigenerazione per recuperare la capacità di filtraggio del DPF. Il processo di rigenerazione consiste nell'ossidazione delle particelle depositatesi nelle strutture del filtro. Esso è costituito da una matrice in ceramica porosa a nido d'ape all'interno del quale viene fatto passare il gas. Per innalzare la temperatura dei gas di scarico fino a 600-650°C vengono effettuate una serie di post-iniezioni con conseguenti post-combustioni, che in parte avvengono nei collettori di scarico e nei catalizzatori ossidanti; tali valori di temperatura sono più che sufficienti a bruciare completamente il particolato accumulato nel filtro.

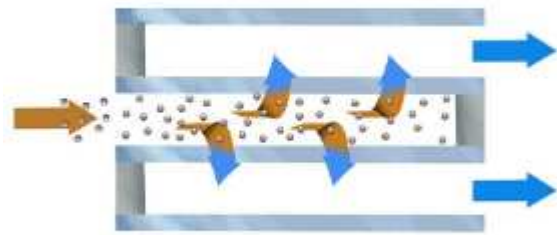


Figura 3: Struttura della matrice porosa del DPF.

particolato.

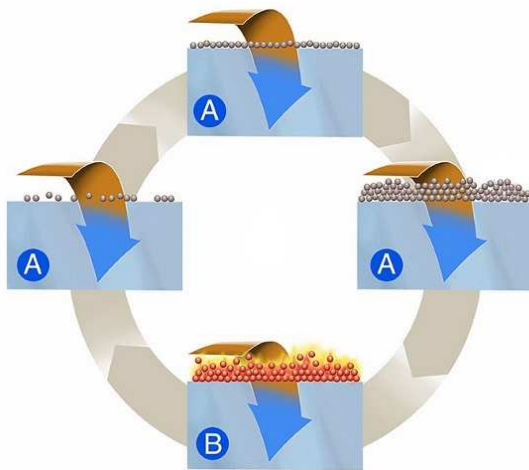


Figura 4: Processo di filtrazione che avviene nel DPF.

La struttura del DPF è realizzata da canali ostruiti alternativamente che permette di ottenere una superficie filtrante estesa. Lo scopo del filtro è quello di forzare il moto dei gas di scarico attraverso le pareti porose dell'elemento filtrante permettendo così la rimozione meccanica delle particelle di

La filtrazione avviene dapprima attraverso la parete porosa mediante la cosiddetta filtrazione a letto (deep bed). Successivamente, una volta saturato il primo strato del mezzo poroso, il soot inizia ad accumularsi sulla superficie della parete: lo strato di soot sulla parete che cresce progressivamente

contribuisce significativamente al meccanismo di filtrazione attraverso la cosiddetta filtrazione a torta (cake).

A mano a mano che si procede con l'accumulo di soot si ha un aumento di perdita di carico attraverso il filtro che se raggiunge valori molto elevati porta al danneggiamento del DPF [5].

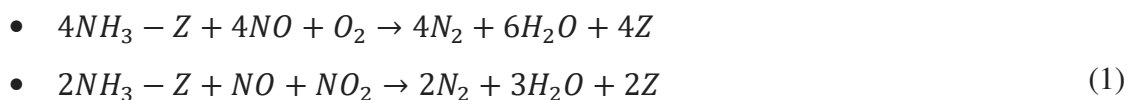
1.1.5 Selective Catalytic Reduction (SCR)

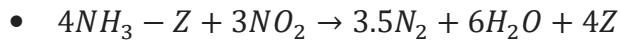
L'SCR viene utilizzato per ridurre gli NO_x dai gas di scarico del diesel con l'aiuto di un agente riducente. La soluzione acquosa di urea iniettata all'ingresso del sistema SCR è comunemente usata come agente riducente. Il fluido iniettato, attraverso processi di termolisi e di idrolisi, dà vita all'ammoniaca NH_3 che provvede a ridurre le emissioni di NO_x . La riduzione del NO_x è controllata da varie reazioni come espresso dalla (1).

In base alle temperature di scarico riscontrate, vengono utilizzati catalizzatori a base di vanadio o zeolite. I catalizzatori di zeolite sono attivi su una finestra di temperatura operativa più ampia rispetto ai catalizzatori a base di vanadio [5][6].

1.2 Selective Catalytic Reduction coated on filter (SCR-F)

I catalizzatori Selective Catalytic Reduction (SCR) rivestiti su filtri antiparticolato diesel (DPF), SCR-F, mostrati in figura 9, sono stati introdotti, per applicazioni automobilistiche, per la loro capacità di ridurre contemporaneamente le emissioni di NO_x e di particolato (PM). Questi catalizzatori presentano un'efficienza accettabile in un ampio intervallo di temperature, utilizzando l'ammoniaca per la riduzione di NO_x . L'ammoniaca è fornita al sistema attraverso la decomposizione dell'urea, la quale è iniettata nella linea di scarico a monte del catalizzatore. La riduzione di NO_x con l'ammoniaca è principalmente controllata da tre reazioni, indicate come standard, veloce e lenta, nella (1).





L'integrazione delle due tecnologie in un unico sistema compatto, offre riduzione dei costi e del peso e un miglioramento delle prestazioni dei sistemi di post-trattamento.

L'approccio tipico alla modellazione dell'SCR-F consiste nell'incorporare le reazioni dell'SCR su un modello DPF.

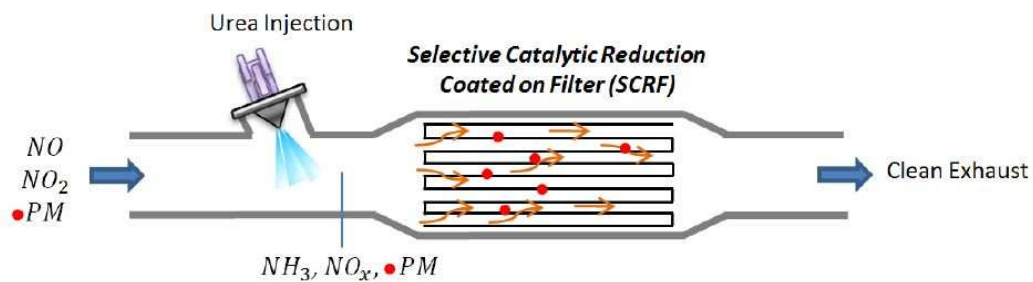


Figura 5: Principio di funzionamento di un *Selective Catalytic Reduction coated on filter (SCR-F)*.

In questo capitolo sono state analizzate sia sperimentalmente che numericamente, le prestazioni di uno SCR-F, e cioè le prestazioni di un carburo di silicio rivestito con Cu / Zeolite, con lo scopo di controllare le emissioni di NO_x per applicazioni diesel per autoveicoli. È stato fatto per diversi carichi di Soot per indagare sulle sue proprietà catalitiche e costruire un modello di simulazione del dispositivo di post-trattamento in grado di prevedere la capacità di stoccaggio dell'ammoniaca, e l'efficienza di conversione del NO_x [6].

1.3 Tecnologie utilizzate

Per rientrare nei limiti di emissioni è stato necessario ricorrere a dispositivi di trattamento dei gas di scarico. Negli ultimi decenni i catalizzatori e i filtri antiparticolato sono così diventati una costante. Diverso è stato il mix tecnologico adottato dall'Euro 4 all'Euro 6 per abbattere gli inquinanti dei motori diesel.

EURO 4



Figura 6: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 4.

Per ossidare gli idrocarburi incombusti (HC) e il monossido di carbonio (CO), in posizione Closed Coupled è localizzato il DOC (Diesel Oxidation Catalysts), il quale risulta necessario anche per creare calore utilizzato per la rigenerazione. In posizione Underfloor è collocato invece un sistema di DOC + DPF, dove il Diesel Particulate Filter (DPF) rimuove il particolato dallo scarico mediante un processo di filtrazione.

EURO 5



Figura 7: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 5.

Le più ristrette limitazioni introdotte nel 2008, per essere rispettate, richiedono un sistema integrato di DOC più filtro antiparticolato (DPF). Il DOC viene posizionato prima del DPF allo scopo di utilizzare l' NO_2 prodotto nel primo per favorire l'ossidazione del particolato nel secondo. I vantaggi di questa configurazione sono:

- Perdite di calore limitate → miglioramento del controllo della temperatura
- Rapido tempo di risposta del sistema → riduzione della fase di riscaldamento durante la rigenerazione

EURO 6

Il passaggio da Euro 5 a Euro 6 ha promosso cambiamenti tecnologici, nel controllo delle emissioni di NOx per soddisfare il più basso limite, per lo più sotto forma di sistemi di post trattamento di gas di scarico.



Figura 8: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 6 con l'LNT.

Una delle principali tecnologie disponibili per questo scopo è quella che utilizza trappole di NOx dette LNT (Lean NOx Trap) che sostituiscono l'SCR e il DOC, le quali ossidano gli HC e CO riducendo contemporaneamente gli NOx.

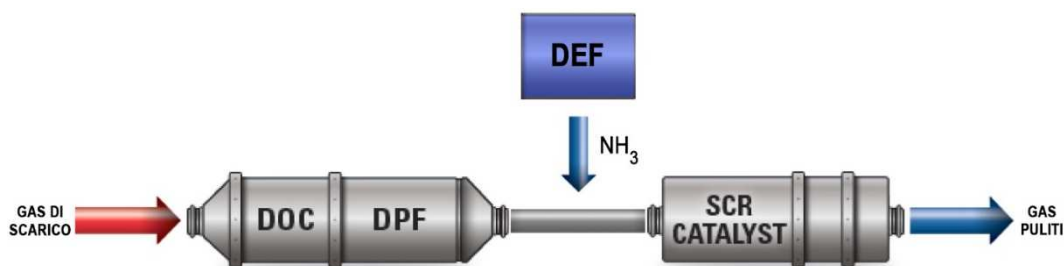


Figura 9: Schema di un tipico sistema di post-trattamento negli Euro 6 con l'SCR.

In altre situazioni risulta più conveniente un altro tipo di architettura, costituita in posizione underfloor da un SCR (Selective Catalytic Reduction) per ridurre le emissioni di NOx mediante l'iniezione di un fluido specifico in uno specifico catalizzatore posto sulla linea di scarico, solitamente denominato Diesel Exhaust Fluid (DEF). In posizione Closed Coupled è posto il DOC per una migliore

conversione HC / CO, per promuovere l'ossidazione di NO in NO_2 e per migliorare l'efficienza dell'SCR. A valle di quest'ultimo è posizionato il DPF per migliorare la rigenerazione.

2. Simulazione numerica

L'approccio di modellazione standard consiste nel considerare la fase gassosa separatamente dalla fase solida del catalizzatore e rappresentare le interazioni tra le fasi tramite equazioni di trasferimento di massa. La conversione catalitica è rappresentata da reazioni chimiche tra le specie di gas di scarico e l'elemento catalitico attivo [7].

2.1 Equazioni che governano il modello

Il modello matematico del filtro antiparticolato può essere efficace nel supportare lo sviluppo di sistemi di controllo efficienti e l'intero processo di progettazione del sistema. È necessario un modello fisico che includa le equazioni di conservazione della massa, energia e quantità di moto, sia per i canali di ingresso che per quelli di uscita [8]. A causa della diffusione nello strato di soot la concentrazione delle specie varia lungo il canale. Quindi le equazioni delle specie nei canali possono essere scritte come [9]:

$$\rho_1 v_1 \frac{\delta y_{1,j}}{\delta x} = \rho_1 k_{1,j} \frac{4}{D_1} (y_{w1,j} - y_{1,j}) - \rho_{w1} v_{w1,j} \frac{4}{D_1} (y_{w1,j} - y_{1,j}) \quad (2)$$

$$\rho_2 v_2 \frac{\delta y_{2,j}}{\delta x} = \rho_2 k_{2,j} \frac{4}{D_2} (y_{w2,j} - y_{2,j}) - \rho_{w2} v_{w2,j} \frac{4}{D_2} (y_{w2,j} - y_{2,j}) \quad (3)$$

L'equazione nello strato di soot e nel substrato è:

$$\rho_w v_w \frac{\delta y_j}{\delta x} - \rho_w D_{eff,j} \frac{\delta^2 y_j}{\delta x^2} = R_j \quad (4)$$

L'equazione della conservazione della massa, del momento e dell'energia possono essere scritte:

$$\frac{\delta(\rho_1 v_1)}{\delta x} = (-1)^i \frac{4}{D_1} \rho_{wi} v_{wi} \quad (5)$$

$$\frac{\delta p_i}{\delta x} + \beta \frac{\delta(\rho_i v_i^2)}{\delta x} = \frac{2C_f Re}{D_i^2} \mu_i v_i \quad (6)$$

$$\rho_i v_i C_{p,i} \frac{\delta T_i}{\delta x} = h_i \frac{4}{D_i} (T_{w,i} - T_i) + (-1)^{-i} \frac{4}{D_i} \rho_{wi} v_{wi} (T_{w,i} - T_i) \quad (7)$$

Dove $i=1$ rappresenta il canale d'ingresso e $i=2$ il canale d'uscita. Il fattore di attrito $C_f Re$, il fattore di flusso di impulso β e i numeri di Nusselt / Sherwood sono funzioni del numero di Reynolds. [10]

2.2 Ipotesi del modello di simulazione

Se si assume che le distribuzioni del flusso in ingresso, concentrazioni e temperature siano uniformi su ciascun canale e la variazione termica radiale viene trascurata, il catalizzatore può essere modellato da un canale rappresentativo.

Il modello matematico che descrive i processi fisici e chimici che avvengono nel reattore può essere formulato con le seguenti ipotesi [11]:

- Viene assunto flusso laminare completamente sviluppato nei canali poiché il numero di Reynolds è minore di 2100 [12].
- Viene considerata un'area trasversale uniforme ed omogenea.
- Le velocità di reazione sono controllate mediante il trasferimento di massa esterno.
- Per la fase gassosa viene assunta l'equazione del gas ideale.
- Viene applicata l'approssimazione Quasi-Steady, poiché il tempo di permanenza del gas nel reattore è breve.
- La filtrazione (deep bed), è basata sul modello di collettore di unità sferiche [13].
- I canali sono stati accoppiati attraverso un flusso uniforme dall'ingresso all'uscita, mentre è stato assunto un diametro del canale di ingresso costante indipendentemente dallo strato di soot accumulato [14].
- Si trascura lo spessore dello strato di soot accumulato.
- Il numero di Nusselt e il coefficiente d'attrito sono funzioni del numero di Reynolds. [15]

2.3 Algoritmi di ottimizzazione

Dopo aver definito un modello cinetico adeguato, i parametri cinetici espressi nell'equazione (8) devono essere calibrati. Per trovare i parametri cinetici ottimizzati bisogna definire una funzione obiettivo che rappresenta l'errore cumulativo assoluto, tra la concentrazione misurata e quella simulata delle tracce delle specie all'uscita del catalizzatore [16].

- CMA-ES: è un algoritmo molto sofisticato e converge più velocemente dell'algoritmo genetico per una certa cerchia di problemi.
- Simplex: viene utilizzato per ottimizzazioni locali che converge a un minimo locale e non è consigliabile per i problemi multimodali; per problemi non multimodali esso converge più velocemente degli altri.
- Discrete-grid: è un metodo di bisezione; esso riduce l'intervallo di ricerca dividendolo in due fino a che non trova l'ottimo. Può essere utilizzato per problemi più semplici, esso consente un massimo di cinque fattori; può eseguire più progetti paralleli.
- Brent-method: si basa sul metodo di ricerca delle radici. Generalmente non è raccomandato.
- Genetic Algorithm (GA): è il più sofisticato e robusto. Viene utilizzato per problemi con una complessità medio-alta, quando si lavora con problemi non lineari, e quando si ha a che fare con 4 o più fattori.

Nel seguente lavoro la calibrazione è stata eseguita utilizzando l'Algoritmo Genetico incorporato in GT-Suite, allo scopo di ridurre al minimo la funzione obiettivo. Nella prima fase di ottimizzazione, l'Algoritmo Genetico genera a caso una popolazione di individui, vettori che rappresentano una combinazione di parametri di calibrazione. Alla fine di ogni fase, viene valutato ogni individuo in base alla funzione obiettivo. Gli individui ritenuti più adatti vengono selezionati e usati per la fase successiva. Essi sono progressivamente modificati creando una nuova popolazione per la generazione successiva. Inizialmente verrà selezionato un certo numero generazioni che l'algoritmo eseguirà per trovare l'individuo più adatto. A causa dell'elevata complessità di tale problema e dell'elevato numero di parametri sconosciuti, è stato necessario definire una strategia di calibrazione sequenziale. Il

modello di reazione è stato classificato in più fasi secondo il protocollo di prova in modo che, in ogni fase del processo di calibrazione, il numero di variabili indipendenti siano ridotte il più possibile e le reazioni possano essere isolate e quindi passare a miscele di gas più complesse per calibrare l'interazione di specie diverse l'una sull'altra. [17].

3. Analisi sperimentale

Innanzitutto è stata eseguita una campagna sperimentale effettuata su campioni estratti da monoliti a grandezza naturale. Le prove, realizzate in laboratorio su banchi prova specifici sono state effettuate utilizzando gas sintetici, per simulare le emissioni allo scarico di un motore diesel. I risultati sperimentali sono stati utilizzati per definire e calibrare il modello cinetico globale, valutando la fedeltà del modello ai diversi percorsi di reazione. Nel seguente capitolo vengono mostrati i test sperimentali eseguiti e i relativi risultati ottenuti.

3.1 Setup sperimentale

L'attività sperimentale è stata eseguita presso ACA - Center for Automotive Catalytic Systems della RWTH Aachen University attraverso un banco di gas sintetici (SGB), come mostrato nella Figura 10-(a).

Il campione è stato posto in un reattore cilindrico isolato, in cui i gas sono stati miscelati da bombole di gas compresso utilizzando controllori di flusso di massa. Esperimenti preliminari hanno confermato che le perdite di calore nella camera del reattore erano trascurabili. Il campione del reattore ha un diametro di circa 18 mm e una lunghezza di circa 178 mm. Come illustrato nella Figura 10-(b), due termocoppie, 0,5 mm di diametro ciascuna, sono montate nel flusso di gas a monte, TUS e a valle, TDS, del campione. Inoltre, sono state anche misurate, le temperature all'ingresso del canale centrale del campione, T1, al centro (3 posizioni radiali, T2, T4, T5) e all'uscita, T3.

Le misure delle concentrazioni sono state eseguite con un multicomponente, Fourier Transform Infrared (FTIR) con frequenza di campionamento di 1 Hz. Inoltre, la valutazione del lambda è stata eseguita mediante un sensore universale di ossigeno di gas di scarico a banda larga (UEGO) [18].

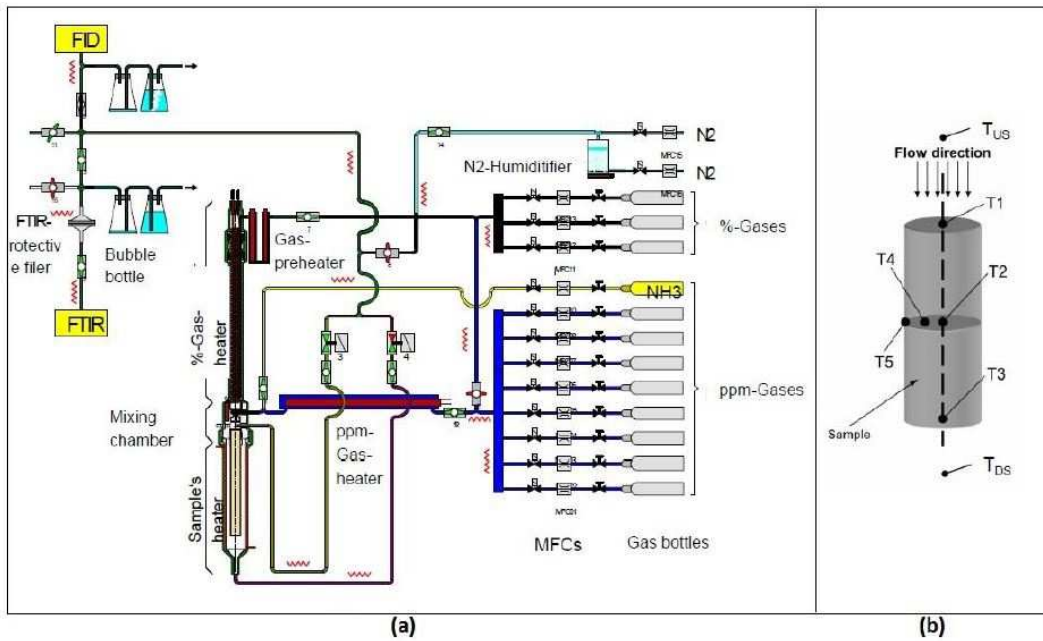
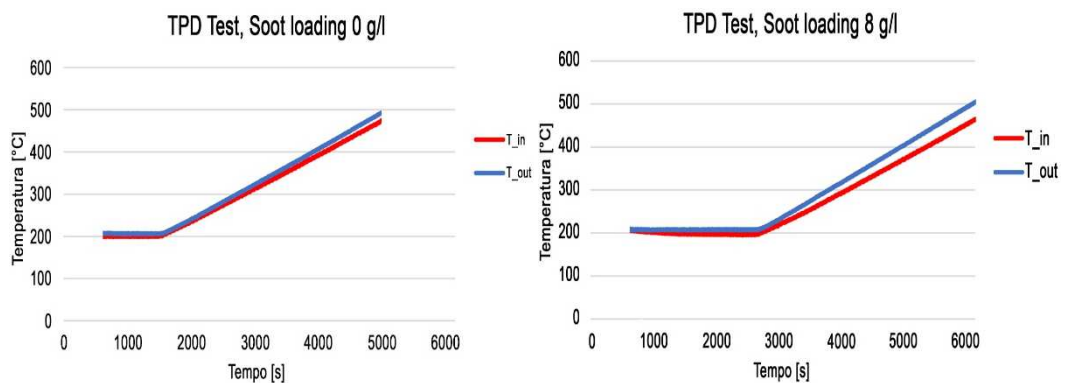


Figura 10: Setup sperimentale: vista schematica del banco dei gas sintetici (a); Posizioni delle termocoppie sul campione (b).

In figura 11 sono mostrate le temperature del gas in entrata e in uscita per i vari test, che confermano l'assunzione di condizioni isotermiche (assenza di perdite di calore esterne) a causa della differenza di temperatura trascurabile tra ingresso e uscita, anche per il campione carico di Soot, in cui si verifica la rigenerazione passiva del particolato.



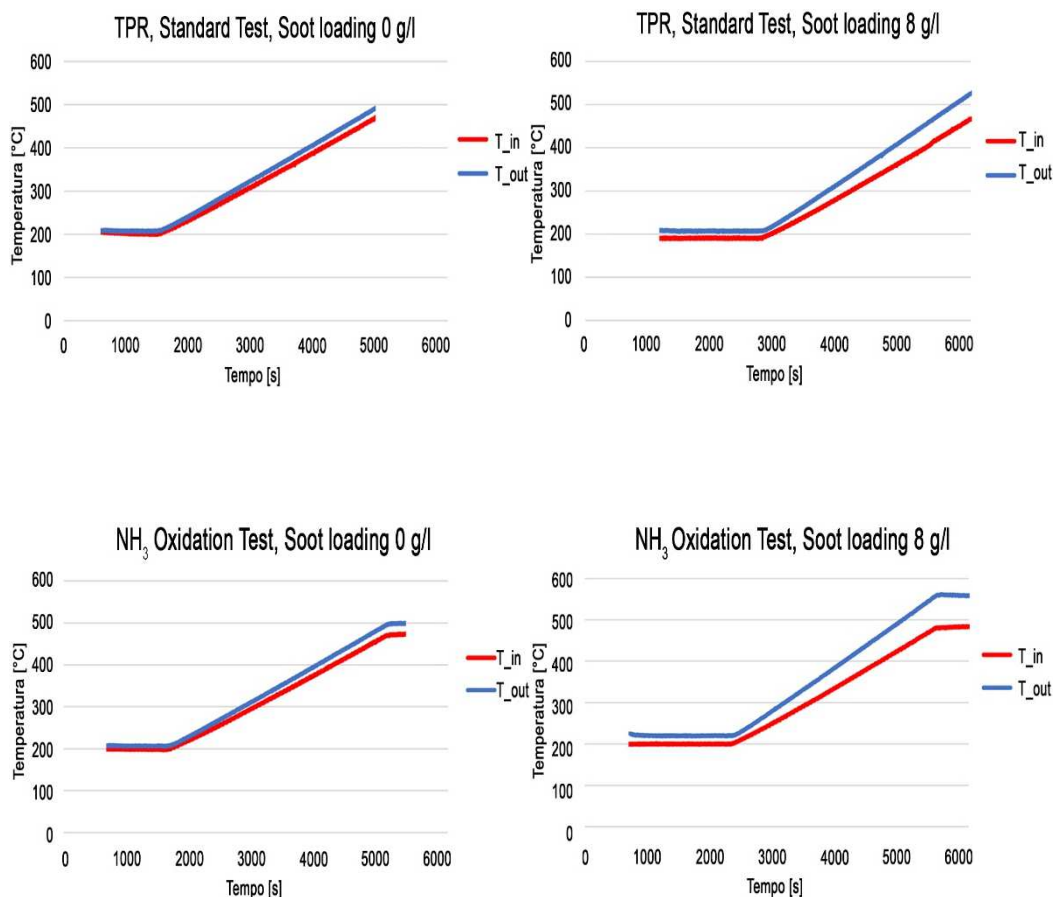


Figura 11: Andamento delle temperature del gas all'ingresso e all'uscita del campione con e senza particolato.

Il campione lab-scale è ottenuto da un monolita full-scale, di cui le principali caratteristiche sono mostrate in tabella 1. Il campione del catalizzatore è un SiC ricoperto di Cu / zeolite con una densità cellulare di 300 cps (cellule per pollice quadrato) e spessore della parete di 0,012 pollici (equivalente a 0,3 mm).

Caratteristiche	Unità	Valore
Materiale del substrato	-	Carburo di silicio
Densità delle celle	cpsi	300
Spessore della parete	mm (in)	0,3 (0,012)
Dimensioni (d x D x L)	mm x mm x mm	137,16 x 137,16 x 177,8

Tabella 2: Caratteristiche del monolita full-scale.

Il carico di Soot è stato eseguito con un motore diesel Yanmar di piccola cilindrata in condizioni di carico costante, utilizzando il filtro antiparticolato mostrato in Figura 12-b per il caricamento parallelo di un massimo di 8 campioni. Il condizionamento è stato fatto in forno a 200 ° C per una durata di 1 ora [18].

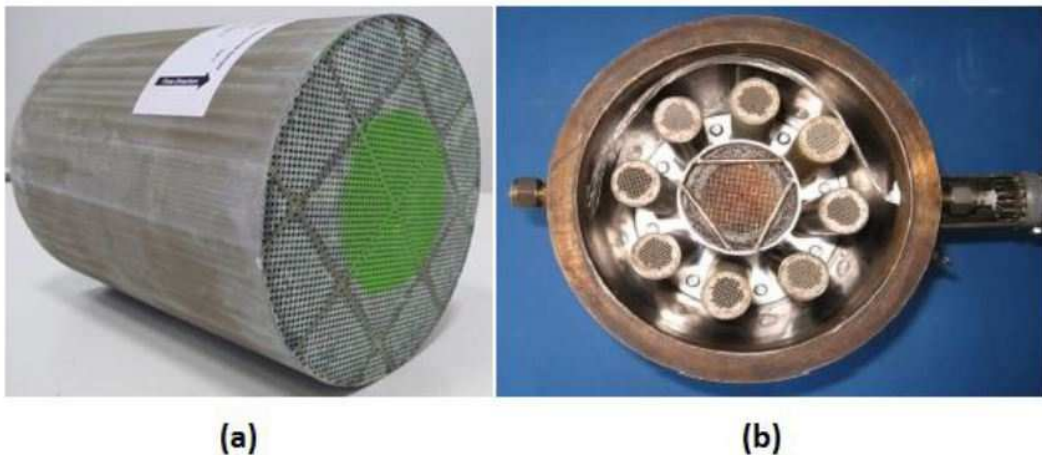


Figura 12: Campioni SCR-F; monolita full-scale (a); inscatolamento utilizzato per il caricamento di soot dei campioni.

In questo lavoro sono stati testati due diversi carichi di Soot, rispettivamente a 0 e 8 g / l. La distribuzione del Soot è stata assunta uniforme in tutto il campione.

3.2 Test effettuati

Il test include tre passaggi principali eseguiti sia su campioni carichi di soot, che privi di esso:

1. TPD
2. Ossidazione di NO
3. TPR

La calibrazione del modello viene eseguita gradualmente. In un primo momento viene effettuato un esperimento TPD con ammoniaca, per calibrare la capacità di stoccaggio dell'ammoniaca e i parametri di reazione di adsorbimento e di desorbimento della stessa. Successivamente viene calibrata la funzionalità deNOx

del modello. Infine sono calibrate le reazioni che si riferiscono all'ossidazione di NH_3 , la formazione di NO_2 e la reattività del soot.

3.2.1 TPD

Il test TPD viene utilizzato per ottenere la capacità di stoccaggio dell'ammoniaca rispetto alla temperatura e si compone di due parti principali. Nel presente lavoro, i test sono stati eseguiti utilizzando una Space Velocity di 60.000 [1/h] [19]. La temperatura e la pressione di riferimento per la misurazione della Space Velocity sono rispettivamente 273.15 K e 101325 Pa.

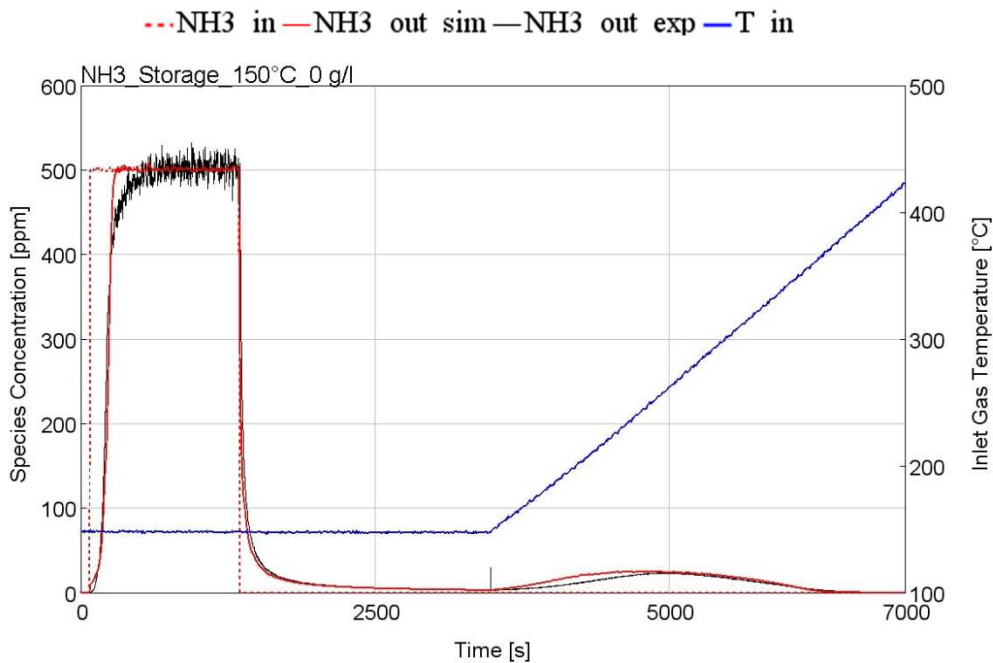


Figura 13: Traccia di NH_3 misurati in ingresso e in uscita dal catalizzatore durante il test TPD.

Durante la prima fase, chiamata adsorbimento di NH_3 , una miscela di gas con la composizione riportata nella Tabella 2, viene introdotta nel catalizzatore mantenendo la temperatura di ingresso ad un livello costante, indicato come temperatura di adsorbimento, T_{ads} .

Questa fase viene mantenuta fino al raggiungimento dell'equilibrio in modo che la concentrazione di NH_3 in ingresso sia uguale a quella in uscita e i siti di adsorbimento siano saturi. Il test viene ripetuto per 3 diverse temperature di adsorbimento 150, 200 e 250 ° C.

Specie	Fase adsorbimento NH ₃	Rampa di temperatura
NH ₃ [ppm]	500	–
H ₂ O [%]	10	10
N ₂	<i>bilancio</i>	<i>bilancio</i>

Tabella 3: Composizione del gas in ingresso per l'esperimento TPD.

Nella seconda fase, chiamata “Rampa di Temperatura”, dopo aver fermato l'iniezione di ammoniaca all'ingresso, la temperatura del gas in ingresso è aumentata linearmente con una velocità costante di 5 [K/min], dando la possibilità di caratterizzare il desorbimento di ammoniaca in funzione della temperatura.

3.2.2 Ossidazione di NO

Considerando che le reazioni SCR dipendono dal rapporto NO_2/NO_x , è importante caratterizzare la reazione di ossidazione dell'NO.

Questo test viene quindi eseguito con la composizione di ingresso riportata nella Tabella 3, per due diverse Space Velocity standard, 30.000 e 60.000 [1/h], e la temperatura viene aumentata da 100 a 430 °C con una velocità costante di 5 [K/min]. La temperatura di riferimento e la pressione per la misurazione della Space Velocity sono ancora una volta, rispettivamente 273.15 K e 101325 Pa.

Specie	Concentrazioni
NO[ppm]	400
O ₂ [%]	10
H ₂ O [ppm]	5
CO ₂ [ppm]	5

N_2	<i>bilancio</i>
-------	-----------------

Tabella 4: Composizione del gas in ingresso per l'esperimento di ossidazione di NO.

3.2.3 TPR

Il test TPR viene eseguito in modo simile al TPD, alla stessa Space Velocity, con l'obiettivo di caratterizzare l'ossidazione dell' NH_3 , reazioni SCR standard, lente e veloci utilizzando diversi rapporti NO_2/NO_x [19]. La fase di adsorbimento di NH_3 è identica a quella del test TPD, con la composizione di ingresso riportata nella Tabella 2. Successivamente, la fase di rampa di temperatura viene ripetuta per 4 diverse condizioni di ingresso come riportato nella Tabella 4.

Specie	Fase ads. NH_3	Rampa di temperatura			
		Ossidazione NH_3	Standard	$\frac{NO_2}{NO} = 1$	$\frac{NO_2}{NO} = 2$
NH_3 [ppm]	500	–	–	–	–
NO [ppm]	–	–	100	50	33,33
NO_2 [ppm]	–	–	–	50	66,67
O_2 [%]	–	10	10	10	10
H_2O [%]	10	10	10	10	10
N_2	<i>bilancio</i>	<i>bilancio</i>	<i>bilancio</i>	<i>bilancio</i>	<i>bilancio</i>

Tabella 5: Composizione del gas all'ingresso per l'esperimento TPR.

3.3 Risultati dei test sperimentali

Dai vari test effettuati sono stati ricavati gli andamenti delle concentrazioni nel tempo. I segnali sono stati accuratamente analizzati e sono stati trascurati i gradini iniziali e finali, come si vede in figura 14, perché assimilabili a delle prove effettuate per verificare la funzionalità dello strumento.

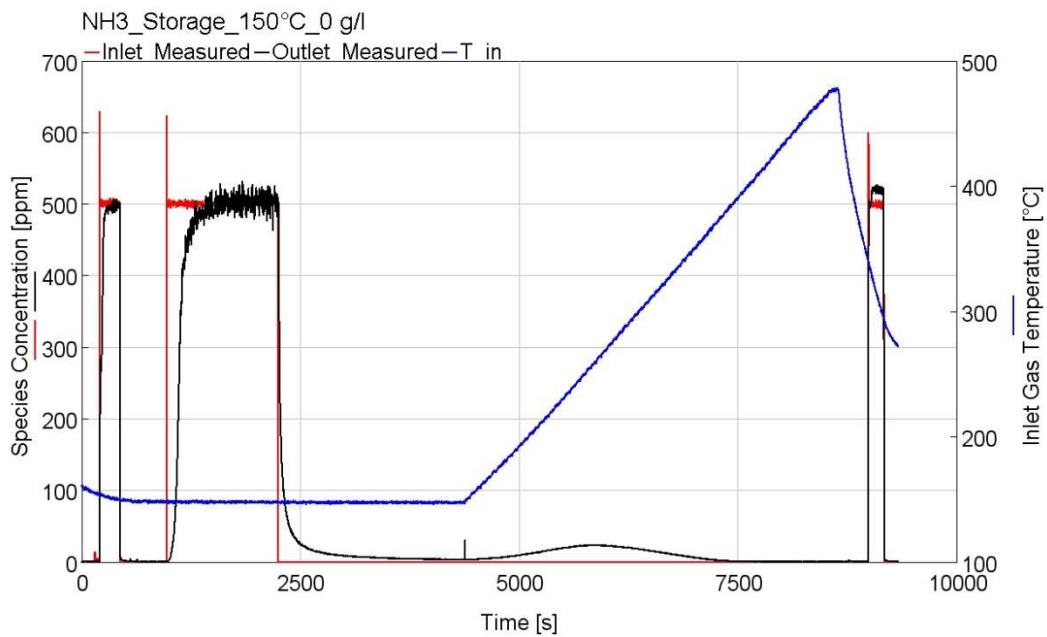


Figura 14: Traccia di NH_3 in ingresso e in uscita dal catalizzatore durante il test TPD.

Alle concentrazioni all'ingresso è, per tale motivi, stato applicato un offset di un valore variabile per ogni test, come è possibile osservare in tabella 6.

Test	Offset
TPD Test	-900 [s]
NO Oxidation Test	-3700 [s]
TPR Test	-650 [s]

Tabella 6: Offset applicati alle tracce in ingresso per ogni test.

In figura 15 è riportato dunque l'andamento delle concentrazioni sperimentali di ammoniaca all'ingresso ed all'uscita del reattore, con quello della temperatura del gas in ingresso. Tale risultato si ottiene dal test TPD.

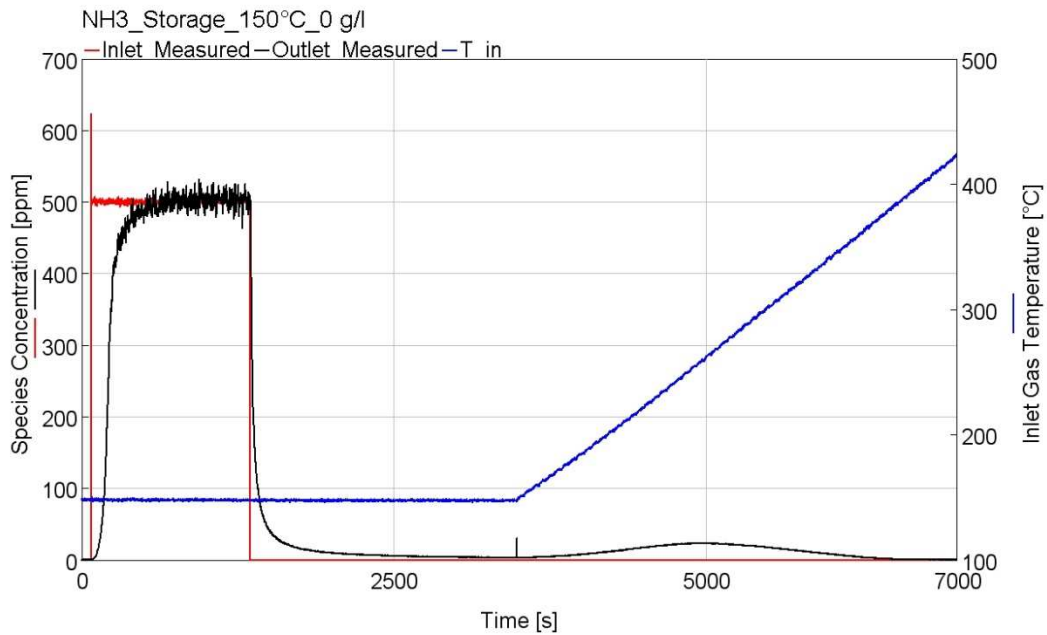


Figura 15: Traccia di NH_3 in ingresso e in uscita dal catalizzatore durante il test TPD con l'applicazione dell'offset.

Si possono confrontare le concentrazioni in ingresso e in uscita per ogni tipo di test effettuato.

In figura 16 infatti, si osserva l'andamento delle concentrazioni sperimentali di NO e NO_2 in ingresso confrontate con quelle in uscita. È da notare che al crescere della temperatura si ha una riduzione della concentrazione di NO , in particolare essa diventa visibile quando si raggiungono circa i $250\text{ }^\circ\text{C}$. Alla medesima temperatura si nota la crescita della concentrazione dell' NO_2 all'uscita come testimonianza del fatto che la riduzione di NO si traduce in aumento di NO_2 .

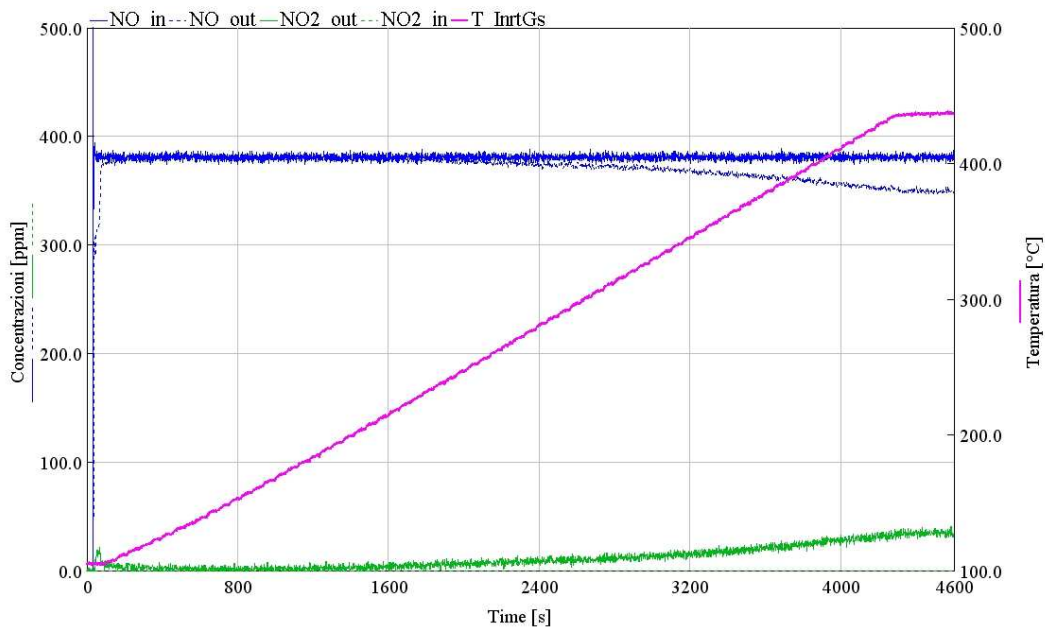


Figura 16: Traccia delle concentrazioni di NO e NO₂ in ingresso e in uscita durante il test NO Oxidation.

Di seguito sono riportati gli andamenti delle concentrazioni sperimentali in ingresso e in uscita per diversi condizioni delle concentrazioni d'ingresso. In particolare la figura 17 riporta quattro grafici distinti.

—NH3 exp ---NH3 sim —NO exp ---NO sim —NO2 exp ---NO2 sim

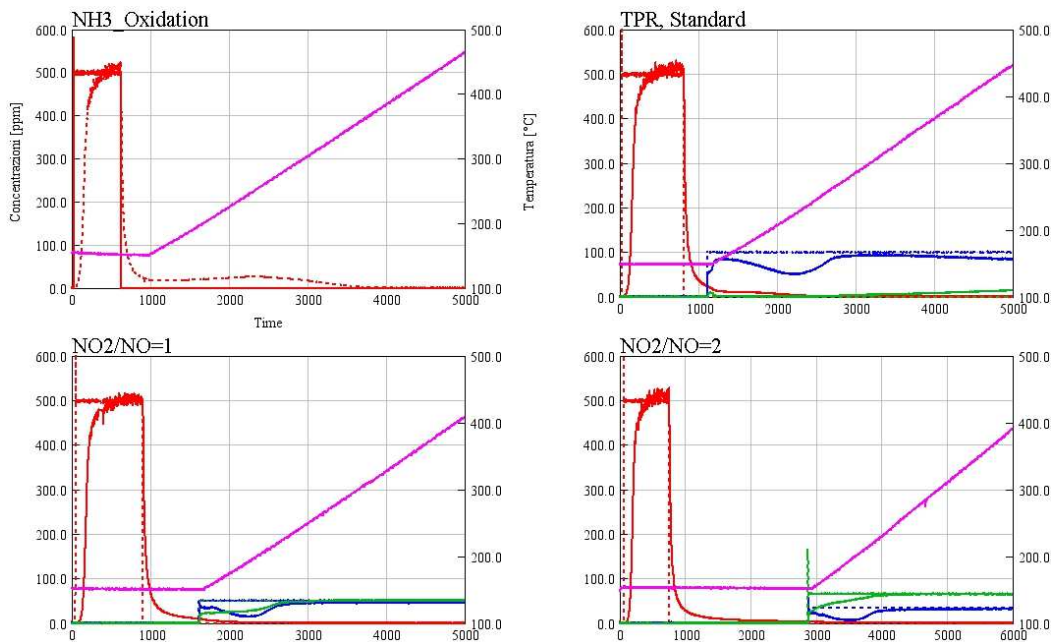


Figura 17: Confronti tra le concentrazioni di NH₃, NO e NO₂ a monte e a valle del componente, durante il test TPR, utilizzando diversi rapporti di NO₂/NO.

Il primo di essi (*NH₃Oxidation*) mostra l'andamento dell'ammoniaca in ingresso ed in uscita, ottenuta durante il test TPR con la sola reazione di ossidazione dell'*NH₃* mostrando come i siti attivi delle Zeoliti vengano ricoperti completamente nei primi 1000 secondi e come una parte di ammoniaca venga desorbita a causa della saturazione dei siti stessi. Il Test TPR Standard prevede la presenza, all'ingresso, della sola concentrazione di *NO*, non considerando quella di *NO₂*, ma dalla figura si può osservare la formazione di *NO₂* laddove c'è una riduzione di *NO*. Negli altri due grafici presenti in figura 17, sono mostrati i risultati ottenuti sperimentalmente dal test completo di tutte le reazioni, utilizzando diversi rapporti di *NO₂/NO_x*. Nel primo caso è presente una concentrazione equi molare, nel secondo la concentrazione doppia di *NO₂* rispetto a quella di *NO_x*. I risultati appena visti si riferiscono al campione privo di carico di Soot. Risultati analoghi sono stati ottenuti anche nel caso in cui sia presente un carico di Soot di 8 g/l.

4. Modello SCR on Filter

4.1 Descrizione del modello

L'approccio predominante alla modellazione SCR-in-DPF consiste nel modellare il DPF rivestito con la cinetica dell'SCR. L'approccio utilizzato per i sistemi di post-trattamento è mostrato in figura 18.

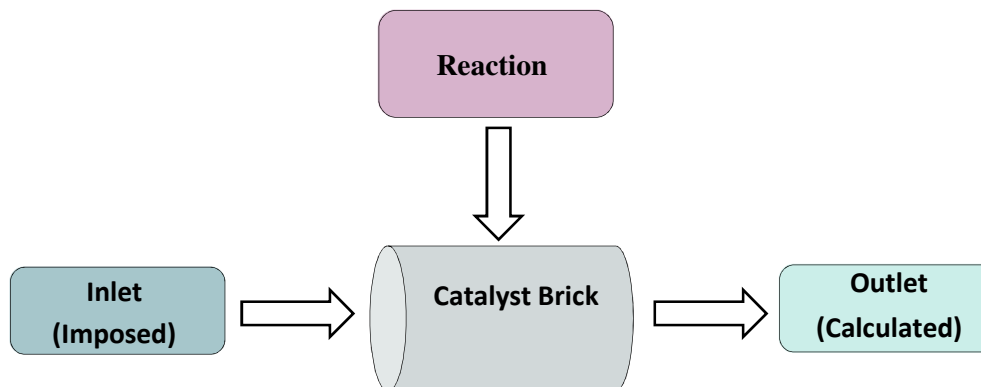


Figura 18: Componenti tipici utilizzati nella modellazione dei sistemi di post-trattamento.

In figura 19 è mostrato il modello GT-Suite. Il primo passo è quello di creare l'ingresso del flusso per definire il gas di scarico. L'ingresso del flusso potrebbe consistere in condizioni al contorno imposte, o potrebbe essere collegato direttamente ad un modello di motore. In tal caso viene utilizzato il modello "EndFlowInletSpecies" perché permette di imporre la velocità del flusso e una concentrazione variabile nel tempo. Allo stesso modo, l'uscita del flusso potrebbe consistere in condizioni al contorno semplicemente imposte, o eventualmente collegarsi a ulteriori dispositivi a valle creando una serie di reattori dove le condizioni di uscita di un reattore diventano le condizioni di ingresso dell'altro.

Per collegare il flusso all'ingresso e all'uscita del catalizzatore vengono utilizzati dei tubi o giunzioni di flusso denominati "PipeRound". Attraverso il modello "SurfaceReactions" viene poi creata la cinetica della superficie catalitica in cui vengono definite tutte le reazioni che si verificano in un SCR. Quest'ultimo viene poi collegato ad un "ParticulateFilter" che rappresenta il filtro antiparticolato. I parametri di uscita vengono così calcolati in base alle condizioni di ingresso, alle reazioni che si verificano nell'SCR e ai dati geometrici immessi.

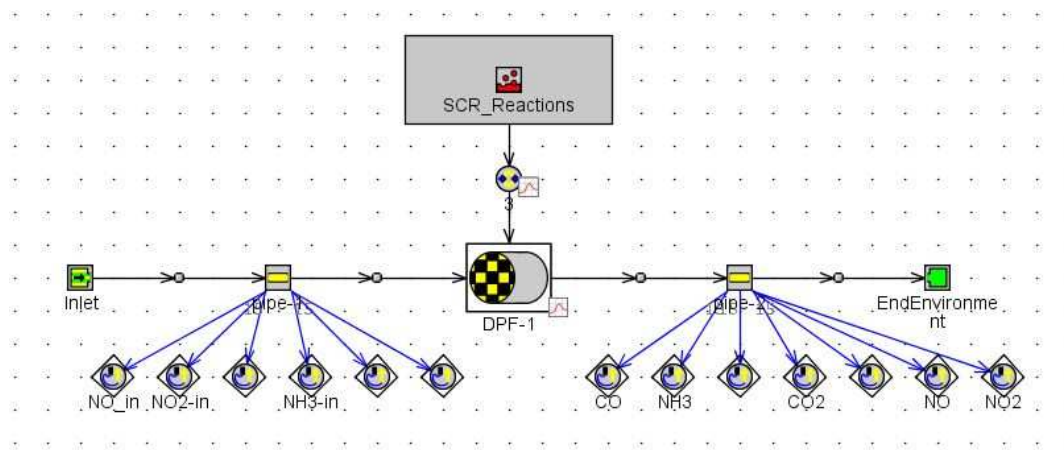


Figura 19: Modellazione GT-Suite.

In figura 19, inoltre, si può notare la presenza di numerosi sensori, ognuno posizionato a monte e a valle per confrontare le concentrazioni in ingresso con quelle in uscita simulate dal solutore e post-processate nel GT-Post.

4.2 Calibrazione del modello

Il modello SCR-F studiato, riferito ad un cilindro di diametro $18,5\text{ mm}$ e di lunghezza pari a 100 mm , è stato costruito utilizzando il codice 1-D, commercialmente disponibile, di simulazione fluidodinamica GT-Suite, sviluppato da Gamma Technologies.

Il modello di simulazione 1-D è basato su varie ipotesi delle quali si è parlato nel capitolo 2. Esso si basa su una serie di reazioni che comprendono l'adsorbimento/desorbimento dell'ammoniaca, l'ossidazione dell'NO e dell'ammoniaca e le reazioni di riduzione dell'NO_x, attraverso l'ammoniaca, che costituisce il modello di reazione dell'SCR.

Le velocità di reazione possono essere espresse attraverso la forma di Arrhenius come mostrato nell'Equazione (9):

$$\begin{cases} k = A_i \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{RT_s}\right) \\ r_i = \frac{kC_j\vartheta_i}{G_i} \end{cases} \quad (9)$$

Grazie ad una corretta caratterizzazione dei test, il modello delle reazioni può essere calibrato in modo indipendente. Le reazioni complessivamente utilizzate sono elencate nella Tabella 7. I parametri di calibrazione includono la densità dei siti delle zeoliti oltre al moltiplicatore pre-esponenziale e l'energia di attivazione di ciascuna reazione.

La calibrazione viene avviata partendo dalla reazione di adsorbimento / desorbimento concentrandosi sui dati sperimentali del test TPD. Essa spesso implica l'uso di una routine di ottimizzazione per determinare i parametri del modello. Viene applicato un algoritmo sofisticato come l'algoritmo genetico (GA), per evitare i minimi locali. GA confronta un gran numero di set di parametri di input mediante la valutazione di una funzione di penalità. I migliori set di parametri vengono passati, ricombinati e mutati fino a quando non viene trovato un set di parametri che (meglio) soddisfa un criterio di rottura.

Il passo successivo è dedicato alla calibrazione della reazione di ossidazione NO (reazione 3). È importante notare che a temperature più elevate NO_2 può essere decomposto in NO e O_2 ; pertanto, la reazione inversa viene considerata utilizzando la costante di equilibrio calcolata sulla base della termodinamica e dell'energia libera di Gibbs, come espresso nell'equazione (10)

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (10)$$

Successivamente, le reazioni SCR vengono calibrate in base alle misurazioni fatte durante il test TPR. Inoltre, è stato osservato, che a basse temperature quando è presente NO_2 , si forma, tramite la reazione 8, il nitrato di ammonio NH_4NO_3 , che viene quindi decomposto a temperature più elevate attraverso la reazione 9.

	Reazioni	Velocità di reazione
1	$Z + NH_3 \rightarrow ZNH_3$	$k_1 \cdot C_{NH_3} \cdot \theta_Z$
2	$ZNH_3 \rightarrow Z + NH_3$	$k_2 \cdot \theta_{ZNH_3}$
3	$NO + 0,5O_2 \rightarrow NO_2$	$k_3 \cdot (C_{NO} \cdot C_{O_2}^{0,5} - C_{NO_2}/K_{eq})$
4	$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$	$k_4 \cdot C_{NH_3} \cdot C_{O_2}$
5	$4ZNH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + 4Z$	$k_5 \cdot C_{NO} \cdot \theta_{ZNH_3}^2$
6	$2ZNH_3 + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O + 2Z$	$k_6 \cdot C_{NO} \cdot C_{NO_2} \theta_{ZNH_3}$
7	$4ZNH_3 + 3NO_2 \rightarrow 3,5N_2 + 6H_2O + 4Z$	$k_7 \cdot C_{NO_2} \cdot \theta_{ZNH_3}$
8	$2NO_2 + 2NH_3 + S_2 \rightarrow S_2NH_4NO_3 + N_2 + H_2O$	$k_8 \cdot C_{NH_3} \cdot C_{NO_2} \theta_{S_2}$
9	$S_2NH_4NO_3 + N_2 + H_2O \rightarrow 2NO_2 + 2NH_3 + S_2$	$k_9 \cdot \theta_{S_2NH_4NO_3}$

Tabella 7: Reazioni cinetiche globali sullo strato di washcoat.

Dopo aver calibrato la cinetica del campione privo di soot, si utilizzano le misurazioni sperimentali ottenute per il campione caricato con 8 g/l di soot per la calibrazione delle reazioni di soot, come mostrato nella Tabella 8. È interessante notare che i parametri cinetici sono calibrati secondo tracce di CO e CO₂ rilevate a valle del reattore [18].

	Reazioni	Velocità di reazione
10	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$k_{10} \cdot C_{O_2} \cdot C_C$
11	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	$k_{11} \cdot C_{O_2} \cdot C_C$
12	$C + 2NO_2 \rightarrow CO_2 + 2NO$	$k_{12} \cdot C_{NO_2} \cdot C_C$
13	$C + NO_2 \rightarrow CO + NO$	$k_{13} \cdot C_{NO_2} \cdot C_C$

Tabella 8: Reazioni cinetiche globali sullo strato di Soot.

Dato che si vuole disaccoppiare l'effetto dell'ossidazione del particolato da O_2 e da NO_2 , le reazioni 10 e 11 sono state calibrate in base ai dati del test TPR in cui non compariva l' NO_2 in ingresso, e allo stesso modo la calibrazione delle reazioni 12 e 13 è avvenuta in base ai dati TPR in cui non c'era O_2 nel gas d'ingresso [18].

Dunque i parametri cinetici ottimizzati trovati per le reazioni elencate nella Tabella 7 e nella Tabella 8 sono riportati nella Tabella 9.

	Moltiplicatore Pre-Esponenziale	Energia di attivazione [J/mol]
1	3.413	0
2	2.97E8	118.876(1 - 0,36 θ_{ZNH_3})
3	84.112	45483.6
4	1.68E11	144625.5
5	6.47E15	146941.9
6	4.99E15	107878.8
7	1.09E17	197178.1
8	3.32E5	0
9	9.09E5	62234.8
10	4.9E9	83144.9
11	2.9E8	74515.9
12	5E15	91459.4
13	8E12	66515.9

Tabella 9: Parametri cinetici ottimizzati.

4.3 Risultati

In figura 20 è mostrato un confronto tra le concentrazioni di ammoniaca previste e misurate a valle del componente per tre diverse temperature di adsorbimento. È facile osservare che le tracce delle concentrazioni provenienti dal modello di simulazione, seguono i dati misurati con accuratezza accettabile sia per campioni carichi di Soot sia per quelli scarichi.

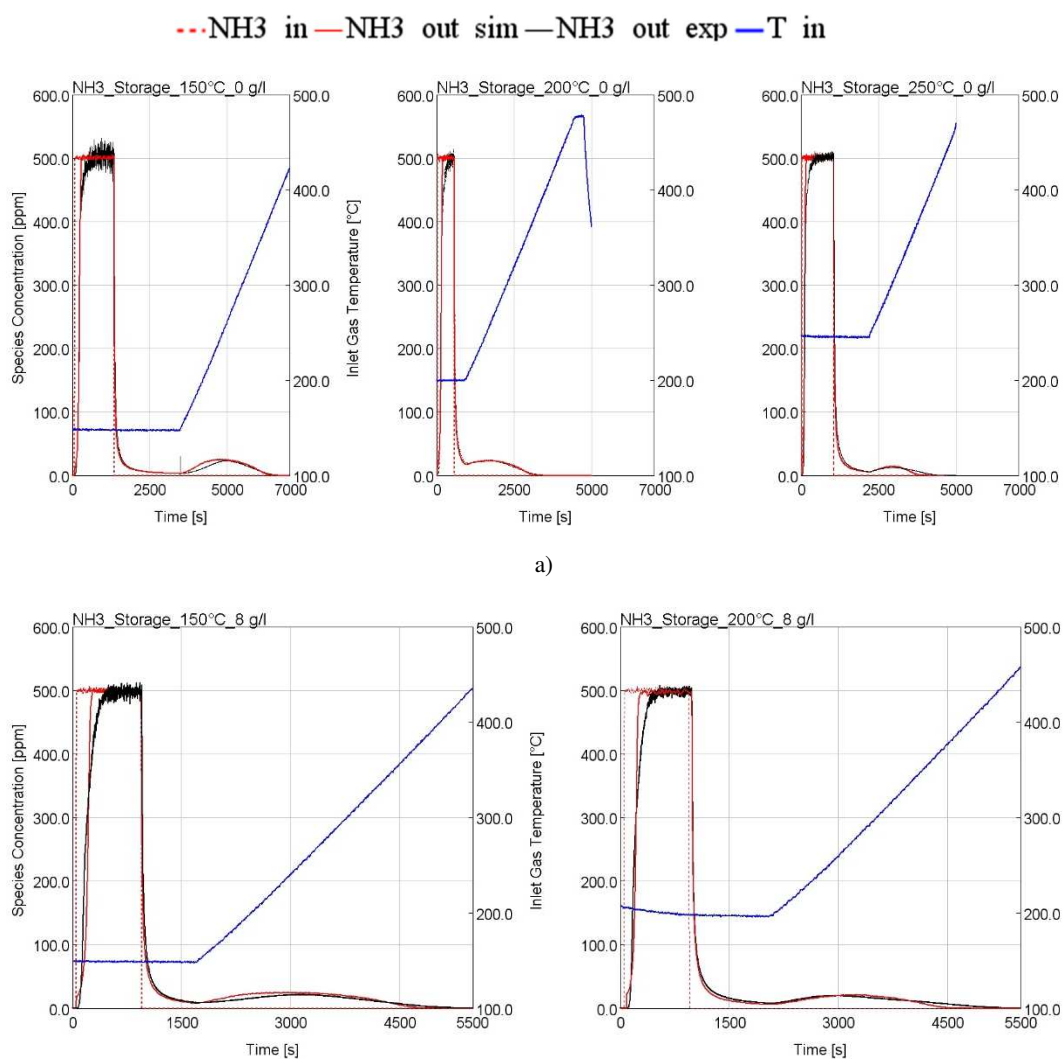


Figura 20: $SV=60.000 [1/h]$; Confronti tra concentrazione di ammoniaca a valle del componente prevista e calcolata, durante il test TPD: a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.

Considerando il test di ossidazione dell' NH_3 , in Figura 21, sono mostrate le tracce istantanee di NH_3 all'uscita del componente SCR-F per 2 diverse temperature di adsorbimento, 150 e 200 ° C. Si può osservare come i risultati della simulazione

siano in buon accordo con la sperimentazione, e che l'ossidazione dell'ammoniaca avrà luogo intorno ai 350, 400°C. Per cui per ottenere maggiori informazioni bisogna effettuare i test a temperature più elevate.

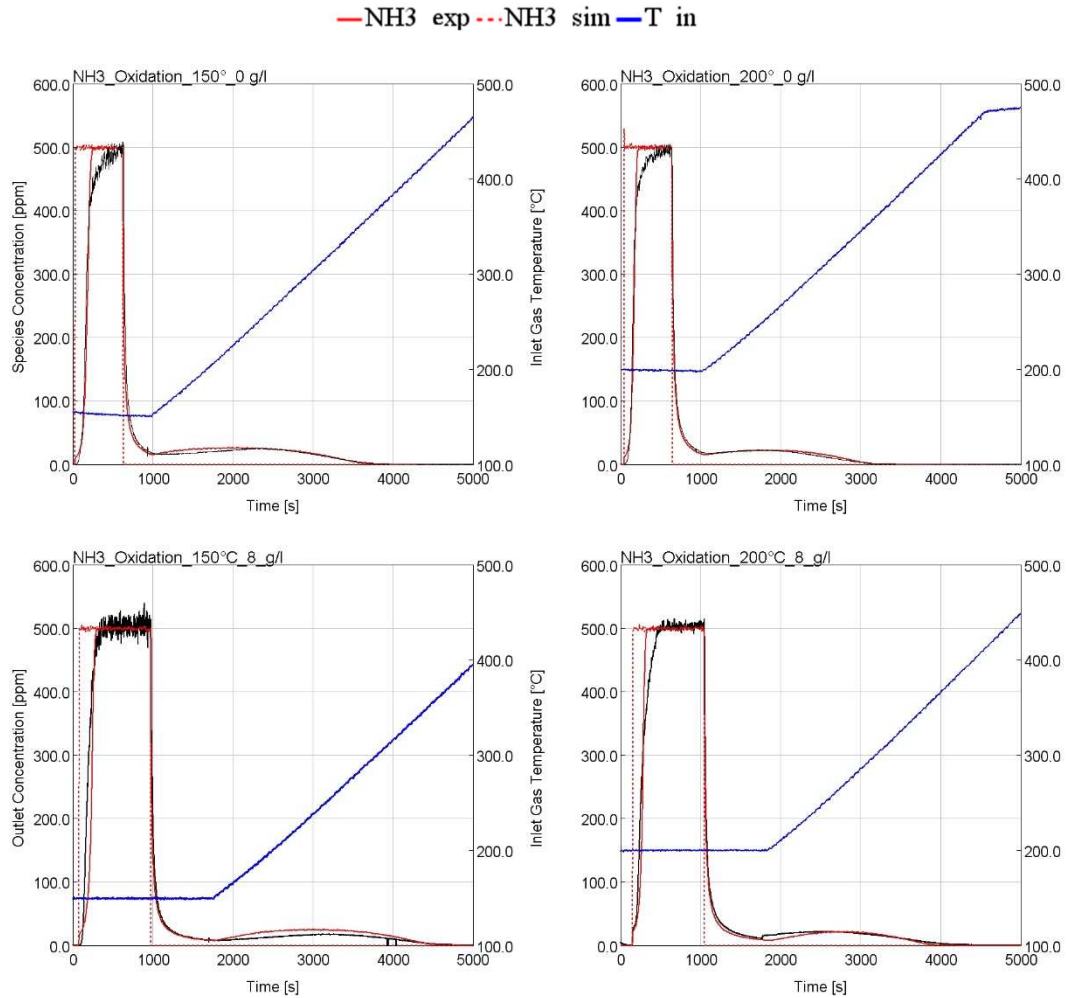


Figura 21: $SV=60.000 [1/h]$; Confronti tra concentrazione di ammoniaca a valle del componente prevista e calcolata, durante il test di ossidazione dell'ammoniaca: a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.

In figura 22, sono mostrati i risultati del test dell'ossidazione di NO per le due Space Velocity testate, 30.000 e 60.000 $[1/h]$. Si può osservare che a temperature superiori a 250 ° C, l' NO inizia ad essere ossidato e convertito in NO_2 e, come previsto, la conversione è più veloce per Space Velocity più basse, cioè tempi di residenza più alti. È importante notare che i risultati previsti sono in accordo con i dati misurati.

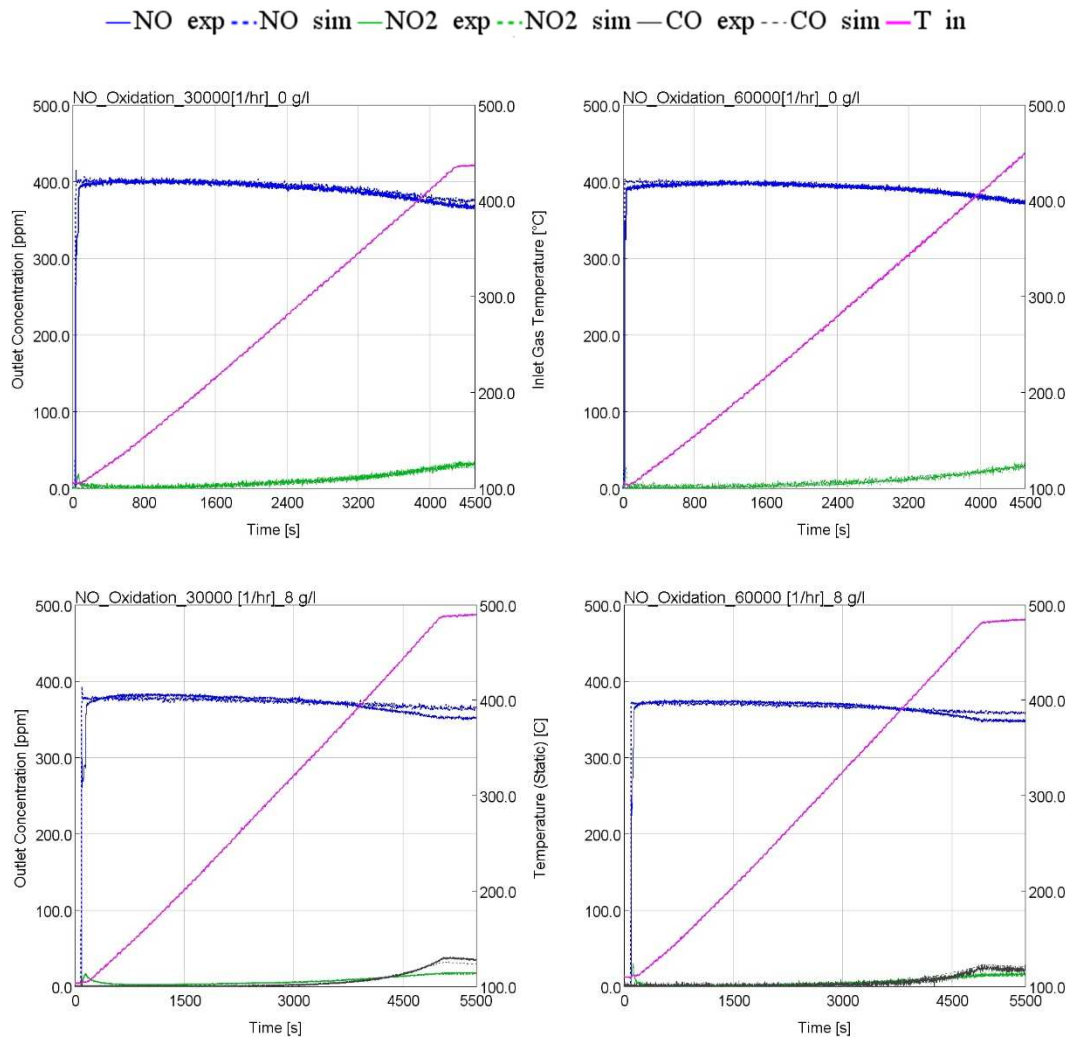


Figura 22: Confronti tra le concentrazioni di monossido di azoto e biossido di azoto a valle del componente previste e calcolate, durante il test di ossidazione dell'NO: a) campione privo di Soot; b) campione caricato con 8 g/l di Soot.

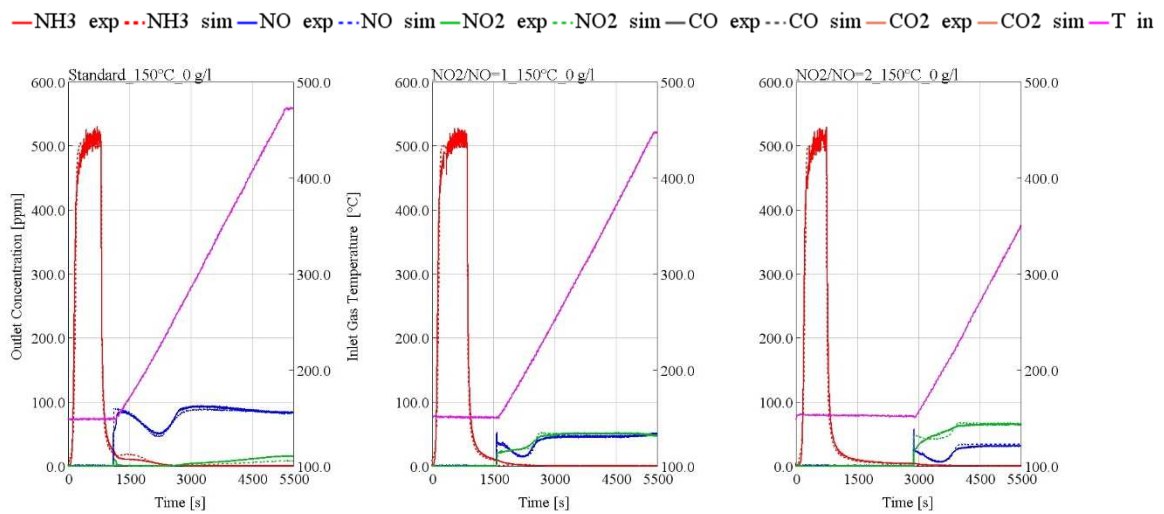
La conversione di NO_x dipende dalla temperatura, dal rapporto NO_2/NO_x e dalla disponibilità del riducente. Considerando il grafico a sinistra nella Figura 23-a), in cui è presente solo la concentrazione di NO su un campione privo di Soot, la conversione di NO aumenta a causa dell'aumento di temperatura fino ad arrivare ad un massimo, dopodiché si ha la caduta a causa del consumo di ammoniaca adsorbita. Dunque, la non disponibilità di un riducente sufficiente supera l'effetto della temperatura con conseguente diminuzione dell'efficienza di conversione di NO.

Il grafico centrale e quello a destra presenti nella figura 22-a) mostrano la concentrazione di NO₂ in diversi rapporti con quella di NO, nel caso di NO_2/NO pari ad 1, alle basse temperature, si riducono le concentrazioni di NO₂ e questo può essere correlato alla formazione di NH_4NO_3 , che viene decomposto a temperature

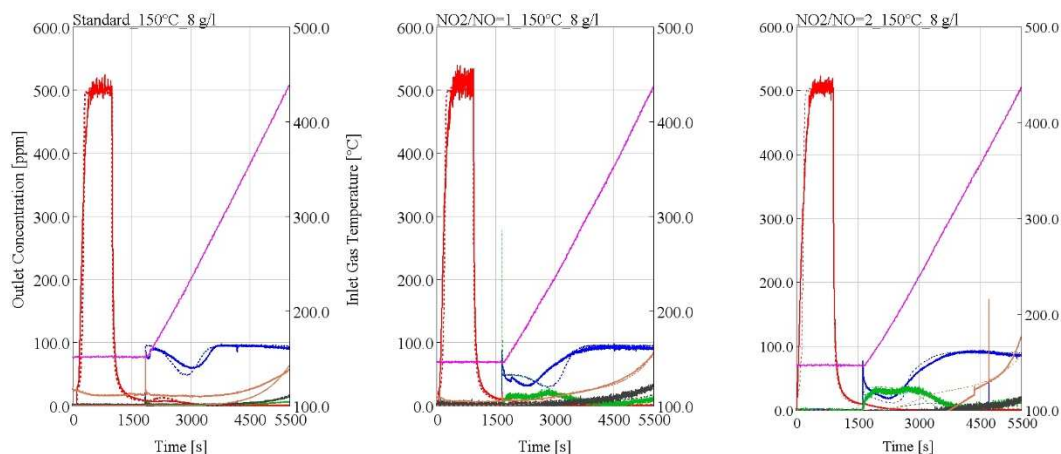
più elevate. Di conseguenza, confrontando tale caso con quello in cui il rapporto NO_2/NO sia pari a 2, si osserva che la conversione di NO_2 è maggiore rispetto a NO a basse temperature. Questo fenomeno è ben catturato dal modello di simulazione infatti può essere osservato un accordo tra le tracce di NO_x previste e quelle misurate.

La reazione lenta dell'SCR (reazione 7 nella Tabella 7), ha luogo a temperature più elevate; pertanto, l'effetto potrebbe non essere così visibile a temperature inferiori ai 200 ° C. Inoltre, a basse temperature e per un basso rapporto NO_2/NO_x , il consumo di soot si riduce: quindi, il rapporto NO_2/NO_x non viene alterato, e come conseguenza, la conversione di NO_x non è influenzata.

D'altro canto, a temperature più elevate, a seconda del rapporto di ingresso NO_2/NO_x , il Soot può migliorare o peggiorare l'efficienza di conversione degli ossidi di azoto a causa della variazione locale nel rapporto NO_2/NO_x attraverso l'ossidazione del Soot mediante NO_2 .



a)



b)

Figura 23: $SV=60.000 [1/h]$; Confronti tra le concentrazioni di NH_3 , NO e NO_2 a valle del componente, previste e calcolate, durante il test TPR, utilizzando diversi rapporti di NO_2/NO : a) campione privo di Soot; b) campione caricato con $8 g/l$ di Soot.

Considerando i risultati dei campioni carichi di Soot, nella Figura 23-b, quando non è presente NO_2 (primo grafico a sinistra), la concentrazione di NO all'uscita non è influenzata dalla presenza di soot. Tuttavia, quando l' NO_2 è incluso nelle concentrazioni all'ingresso, dopo l'assunzione dell'ammoniaca, vengono rilevati NO_2 e NO più elevati a causa della rigenerazione del soot, mentre gli NO_x non vengono modificati.

Infine in figura 24 è illustrata l'efficienza di conversione degli NO_x in funzione della temperatura, in cui i risultati simulati seguono i valori misurati con accettabile accuratezza. Come riportato in letteratura [53,54], la massima conversione di NO_x è osservata nella composizione equimolare di NO e NO_2 . Quando i campioni sono carichi di soot, cambierà il rapporto NO_2 / NO_x locale; pertanto, per $NO_2 / NO = 2$ viene rilevata una maggiore conversione di NO_x per il campione sottoposto a soot rispetto a quello privo, a causa del consumo di NO_2 e della produzione di NO come risultato della rigenerazione passiva, riducendo quindi il rapporto NO_2 / NO . D'altro canto, a $NO_2 / NO = 1$ si osserva una leggera diminuzione per il campione caricato.

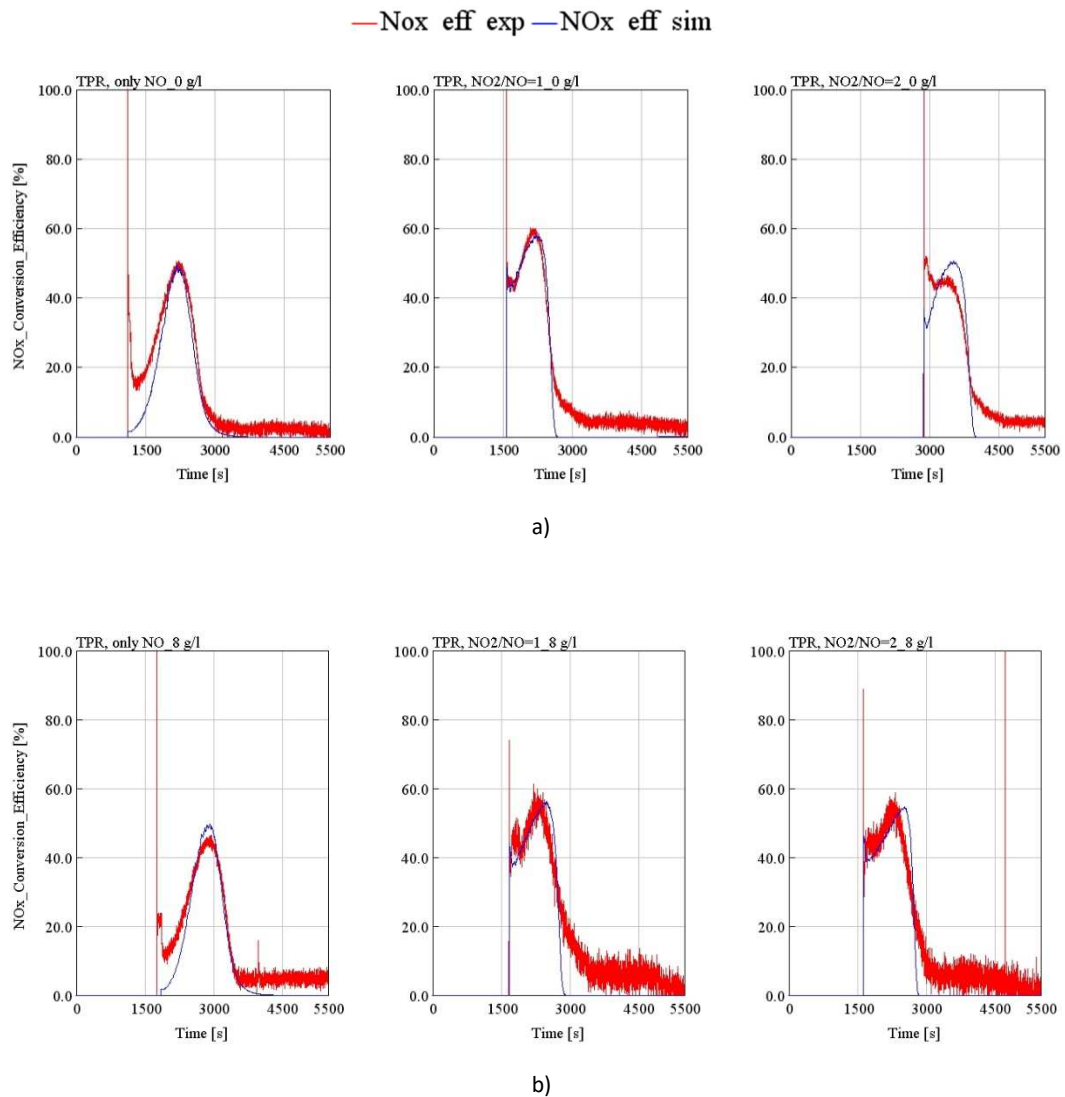


Figura 24: $SV=60.000 [1/h]$; Efficienza di conversione di NOx prevista rispetto a quella misurata durante i test TPR utilizzando diversi rapporti NO_2 / NO ; a) campione senza Soot, (b) campione caricato di Soot.

4.4 Upscaling del modello base

Dopo aver realizzato la calibrazione del modello relativa al reactor-scale basato su test SGB, è stato studiato il modello del componente full-scale aggiornando la geometria del substrato e includendo gli strati degli isolanti per modellare il trasferimento di calore esterno. La cinetica del componente a dimensione intera è stata ereditata dallo sviluppo e dalla calibrazione del reactor-scale, con lievi modifiche per affrontare alcuni aspetti importanti.

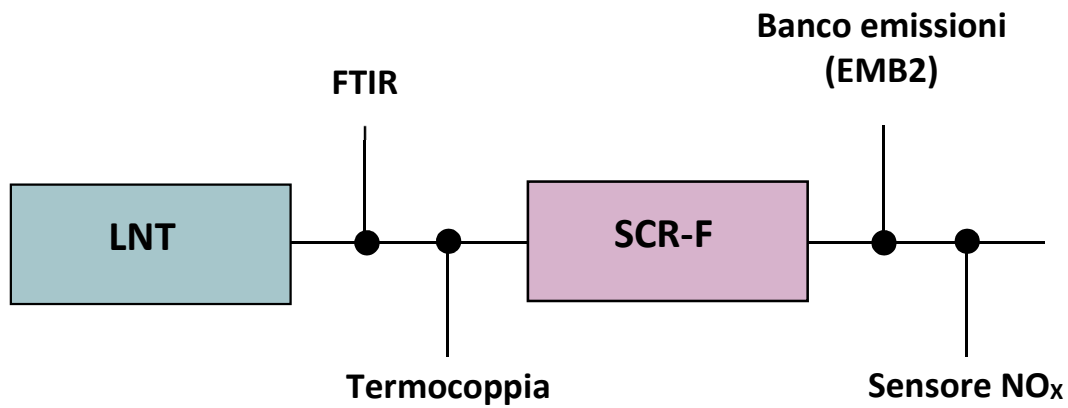


Figura 25: Schema degli elementi utilizzati durante la sperimentazione.

Come si può vedere dalla figura 25 a monte del SCR-F è posto un sensore di temperatura. Le rilevazioni delle concentrazioni delle varie specie all'ingresso del componente sono state effettuate attraverso uno FTIR installato tra l'LNT e l'SCR-F. All'uscita è invece posizionato un banco emissioni, per catturare la concentrazione delle specie in uscita e un sensore NO_x attraverso cui è possibile, come si vede nell'equazione 11, stimare la traccia in uscita della concentrazione di ammoniaca, la quale non è esplicitamente fornita.

$$SensorNO_x = [NO_{xOUT}] + 1.1 * [NH_{3OUT}] \quad (11)$$

È stata, innanzitutto, effettuata un'analisi preliminare sui dati sperimentali per verificare se tra essi ci fossero incongruenze. Dalla suddetta analisi è emerso che le tracce in ingresso rispetto alla traccia del flusso richiesto dalla centralina. Inoltre è stato introdotto un coefficiente di scambio termico pari a $25 \left[\frac{W}{m^2K} \right]$, rappresentativo delle condizioni di prova del motore analizzato. In figura 25 è mostrato il modello del full-scale simulato in GT-Suite.

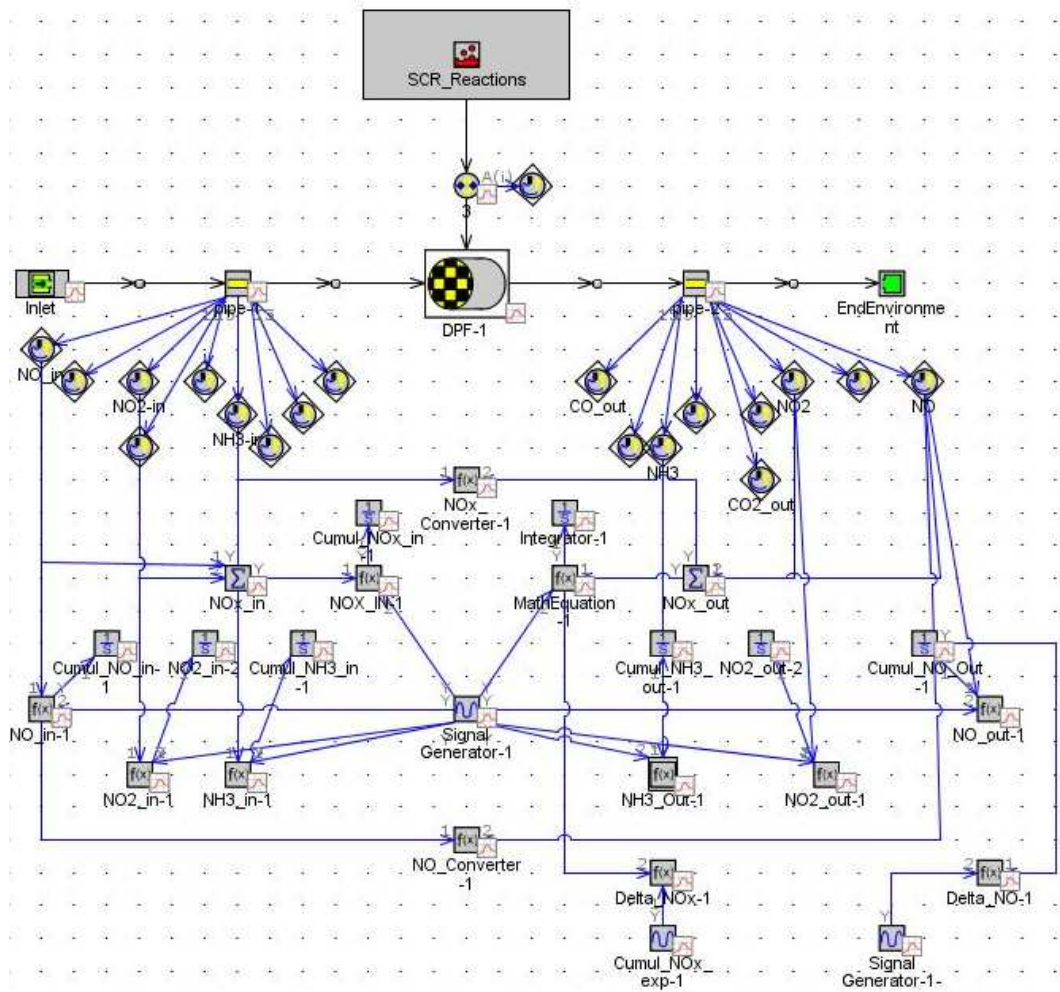


Figura 26: Modellazione del full scale in GT-Suite.

Sono stati utilizzati i medesimi componenti visti per il caso precedente considerando la geometria complessiva del componente, le cui dimensioni sono mostrate in tabella 2 e sono stati aggiunti gli strati degli isolanti le cui caratteristiche sono espresse in Tabella 10.

Caratteristiche	Holding mat	Rivestimento metallico
Spessore della parete	6 [mm]	1,5 [mm]
Materiale	-	acciaio inossidabile
Densità	441 [kg/m ³]	-
Calore specifico	1200 [J/kg/J]	-
Conducibilità termica (k) [W/mK]	0.21518x ² + 0.0435x + 0.0346 (x = T [degC]/1000)	-

Tabella 10: Caratteristiche degli strati isolanti del componente full-scale.

Il modello cinetico utilizzato in questo caso, come si vede dalla tabella 11, è costituito dalle stesse reazioni viste in Tabella 7 per il campione studiato nel paragrafo 4, al quale sono state aggiunte due reazioni chimiche per simulare lo Storage di NO_2 negli appositi siti. Le due reazioni sono state aggiunte a seguito dei risultati visti durante l'analisi sperimentale che mostrava un'attività di Storage di NO_x .

	Reazioni	Velocità di reazione
1	$Z + NH_3 \rightarrow ZNH_3$	$k_1 \cdot C_{NH_3} \cdot \theta_Z$
2	$ZNH_3 \rightarrow Z + NH_3$	$k_2 \cdot \theta_{ZNH_3}$
3	$NO_2 + Z_3 \rightarrow Z_3NO_2$	$k_3 \cdot C_{NO_2} \cdot \theta_Z$
4	$Z_3NO_2 \rightarrow NO_2 + Z_3$	$k_4 \cdot \theta_{Z_3NO_2}$
5	$NO + 0,5O_2 \rightarrow NO_2$	$k_3 \cdot (C_{NO} \cdot C_{O_2}^{0.5} - C_{NO_2}/K_{eq})$
6	$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$	$k_4 \cdot C_{NH_3} \cdot C_{O_2}$
7	$4ZNH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O + 4Z$	$k_5 \cdot C_{NO} \cdot \theta_{ZNH_3}^2$
8	$2ZNH_3 + NO + NO_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O + 2Z$	$k_6 \cdot C_{NO} \cdot C_{NO_2} \theta_{ZNH_3}$
9	$4ZNH_3 + 3NO_2 \rightarrow 3.5N_2 + 6H_2O + 4Z$	$k_7 \cdot C_{NO_2} \cdot \theta_{ZNH_3}$

10	$2NO_2 + 2NH_3 + S_2 \rightarrow S_2NH_4NO_3 + N_2 + H_2O$	$k_8 \cdot C_{NH_3} \cdot C_{NO_2} \theta_{S_2}$
11	$S_2NH_4NO_3 + N_2 + H_2O \rightarrow 2NO_2 + 2NH_3 + S_2$	$k_9 \cdot \theta_{S_2NH_4NO_3}$

Tabella 11: Reazioni cinetiche globali relative al componente full-scale.

Come parametri cinetici sono stati utilizzati quelli ottimizzati dalla calibrazione del reactor-scale ai quali sono stati aggiunti l'energia di attivazione e il moltiplicatore pre-esponenziale per ciascuna nuova reazione. Inoltre è stata assunta, come prima prova, una densità dei siti attivi in cui viene adsorbito l' NO_2 , pari a $2E^{-5} \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$ la quale corrisponde ad un valore di un ordine di grandezza più piccolo rispetto ai siti in cui avviene lo Storage di NH_3 .

Reazione	Moltiplicatore Pre-esponenziale	Energia di attivazione [J/mol]
$NO_2 + Z_3 \rightarrow Z_3NO_2$	600	50
$Z_3NO_2 \rightarrow NO_2 + Z_3$	45000	2000

Tabella 12: Parametri cinetici per l'adsorbimento di NO_2 .

4.5 Risultati e discussione

I risultati più importanti derivanti dalla simulazione del componente full-scale sono riportati nelle seguenti figure. In figura 27 viene mostrato, l'andamento normalizzato rispetto ad un valore massimo, delle cumulate degli NO_x all'ingresso e all'uscita del componente confrontati con i dati ottenuti dalla sperimentazione. Nella parte sovrastante è posto l'andamento delle temperature anch'esse all'ingresso e all'uscita. È possibile notare come gli NO_x sperimentali all'uscita seguano quelli misurati con accuratezza accettabile, e con un errore abbastanza costante per tutta la durata del test. La conversione di tali emissioni comincia ad essere visibile ad una temperatura di circa 250°C discostandosi dalla curva rappresentativa delle condizioni all'ingresso man mano che la temperature cresce. Tale conversione inoltre di NO_x risulta maggiore nella zona in cui si hanno i picchi di NH₃.

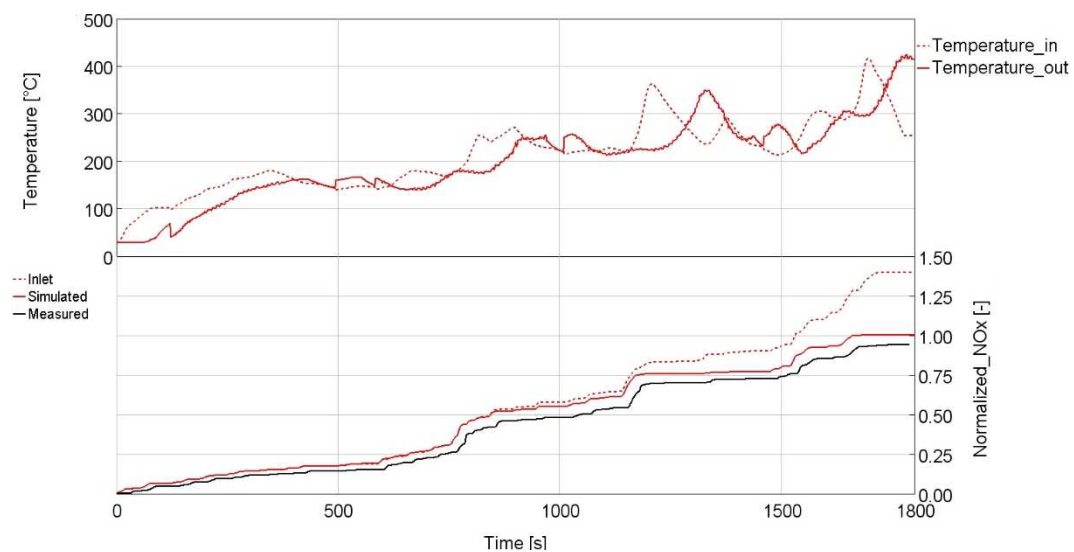


Figura 27: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento normalizzato delle cumulate degli NO_x.

In figura 28 è invece mostrato l'andamento delle concentrazioni istantanee degli NO_x anch'esse confrontate con i dati sperimentali. E come si è già visto in precedenza anche in questo caso la simulazione riesce a predire accuratamente i valori misurati.

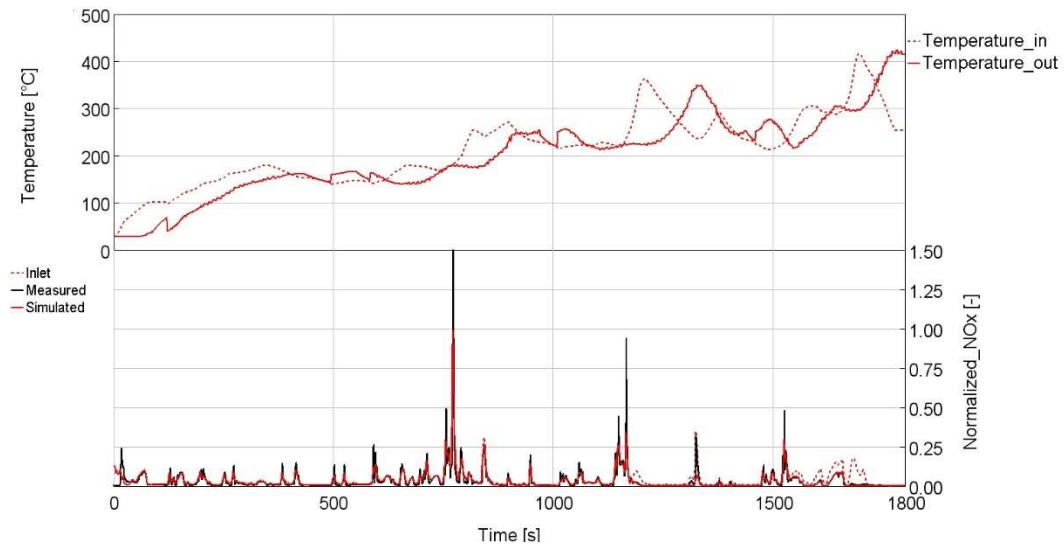


Figura 28: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento istantaneo normalizzato degli NOx.

Come si evince dalla figura 29, in cui è mostrato l'andamento istantaneo dell'ammoniaca (NH_3), non si registra alcuna traccia importante della stessa durante buona parte del ciclo. Dopo circa 700÷800 secondi si vedono dei picchi dovuti alla presenza dell'LNT a monte dell'SCR-F durante le fasi di rigenerazione

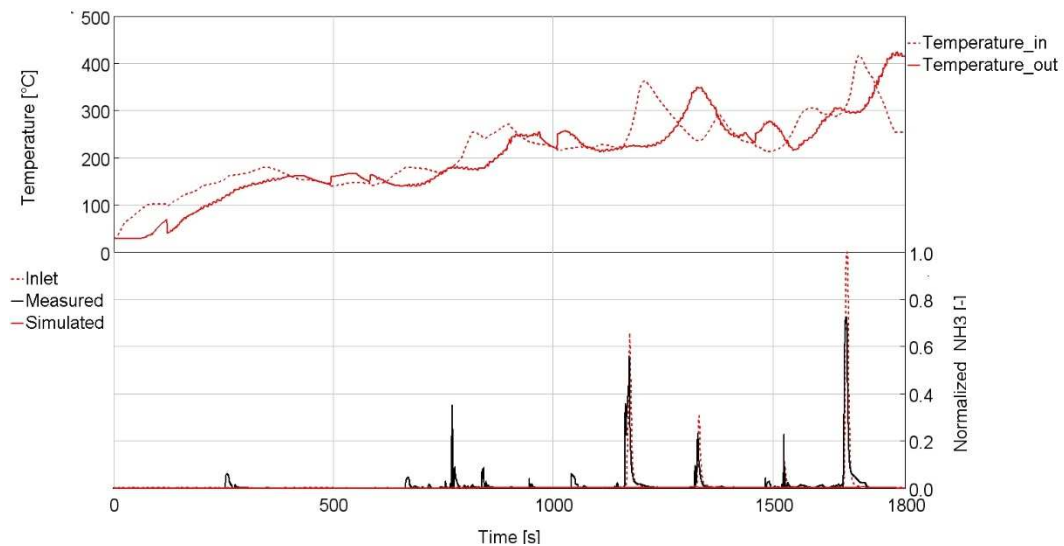


Figura 29: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento istantaneo normalizzato degli NH_3 .

Ma l'attività di simulazione non riesce a catturare questo fenomeno, come si può ben vedere dalla figura 30 in cui è possibile vedere l'andamento normalizzato delle cumulate dell' NH_3 in cui la simulazione dell'uscita diverge completamente da quella simulata.

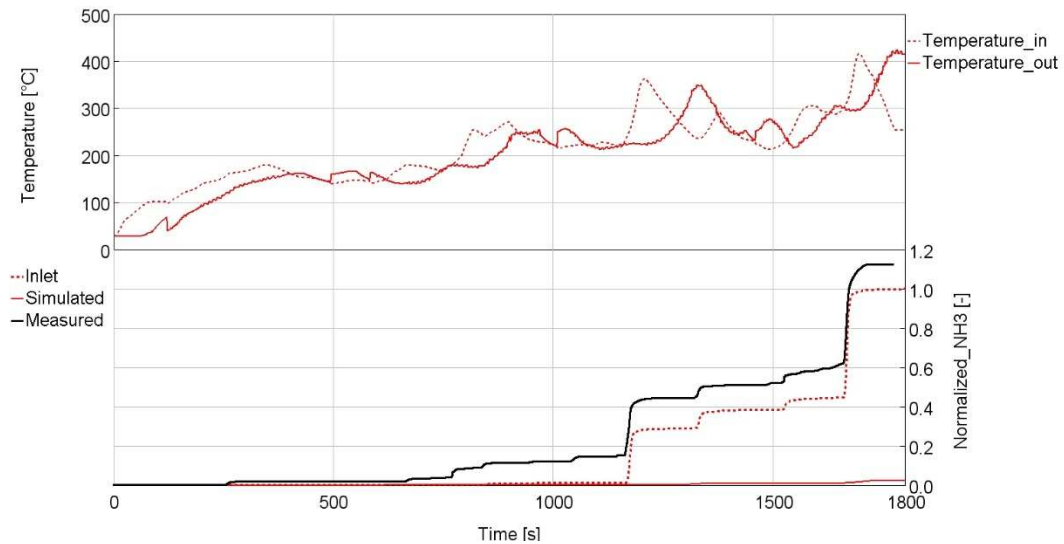


Figura 30: Confronto delle temperature all'ingresso e all'uscita del componente e andamento normalizzato delle cumulate degli NH_3 .

Infine in figura 31 sono mostrati i grammi di ammoniaca presenti durante tutto il ciclo e si vede che inizialmente si ha la presenza di 0,2 grammi che si mantiene pressoché costante fino a circa 1100 secondi dopodiché si vede che si hanno dei picchi di ammoniaca dovuti alla rigenerazione di LNT posto a monte del SCR-F facendo crescere i grammi di NH_3 nella fase finale del ciclo.

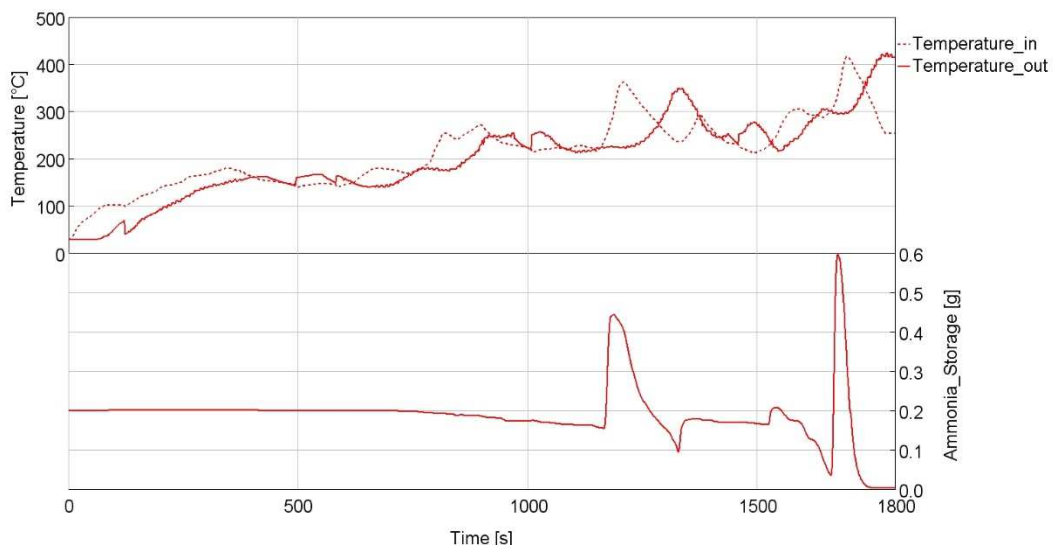


Figura 31: Andamento dello Storage di Ammoniaca.

4.6 Conclusioni

Per soddisfare le normative sulle emissioni è necessario controllare le emissioni allo scarico, attraverso tecnologie di post-trattamento in grado di ridurre HC, CO, NO_x e PM. Le architetture vengono posizionate lungo la linea di scarico, il più vicino possibile al motore, per accelerare il riscaldamento e aumentare la temperatura operativa del sistema e favorire la riduzione delle suddette emissioni. Sono disponibili numerose architetture che combinano diversi dispositivi, e come è stato visto in tale lavoro una tecnologia che sta prendendo vita è quella che prevede un filtro antiparticolato (DPF) integrato con un SCR per abbattere contemporaneamente gli NO_x e il particolato. I modelli di simulazione che sono stati presentati possono supportare l'ottimizzazione di sistemi molto complessi riducendo tempi e costi. Pertanto, questo lavoro di tesi è stato sfruttato per valutare attraverso un modello numerico completo, un mix tecnologico efficiente per raggiungere le future emissioni. Infine è stato dimostrato che le misurazioni fatte sul reactor-scale eseguite attraverso test adeguati aiutano la calibrazione dei parametri cinetici di un modello di simulazione, il quale può essere riportato alle dimensioni totali e convalidato sul ciclo guida usando come dati di input le emissioni in uscita dal motore. I risultati ottenuti si sono dimostrati abbastanza in linea con quelli ottenuti sperimentalmente.

Bibliografia

- [1] V. Bermúdez, J.M. Luján, P. Piqueras, D. Campos, Pollutants emission and particle behavior in a pre-turbo aftertreatment light-duty diesel engine, *Energy*. 66 (2014) 509-522. doi:10.1016/j.energy.2014.02.004.
- [2] M. Rafigh, R. Dudgeon, J. Pihl, S. Daw, R. Blint, S. Wahiduzzaman, Development of a Global Kinetic Model for a Commercial Lean NOx Trap Automotive Catalyst Based on Laboratory Measurements, *Emiss. Control Sci. Technol.* (2016). doi:10.1007/s40825-016-0049-8.
- [3] W.A. Majewski, J.L. Ambs, K. Bickel, Nitrogen Oxides Reactions in Diesel Oxidation Catalyst, in: *SAE Tech. Pap.*, SAE International, 1995. doi:10.4271/950374
- [4] F. Millo, M. Rafigh, D. Fino, P. Miceli, Application of a global kinetic model on an SCR coated on Filter (SCR-F) catalyst for automotive applications, *Fuel*. (2016). doi:10.1016/j.fuel.2016.11.082.
- [5] https://www.researchgate.net/figure/Diesel-Particulate-Filter-DPF-technology-channels-are-sealed-at-the-inlet-in-a_fig2_269632291
- [6] F. Millo, M. Rafigh, D. Fino, P. Miceli, Application of a global kinetic model on an SCR coated on Filter (SCR-F) catalyst for automotive applications, *Fuel*. (2016). doi:10.1016/j.fuel.2016.11.082.
- [7] Olowojebutu, S. and Steffen, T., "A Review of the Literature on Modelling of Integrated SCR-in-DPF Systems," *SAE Technical Paper* 2017-01-0976, 2017, doi:10.4271/2017-01-0976.
- [8] Bissett, E.J., "Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter," *Chem. Eng. Sci.* 39(7-8):1233-1244, 1984, doi:10.1016/0009-2509(84)85084-8.
- [9] Bissett, E.J. and Wang, W., "On the Implications of Wall Reynolds Number Dependent Nusselt Number and Friction Factor on the Accuracy of Wall - Flow DPF Modeling," *ModeGat III*, 2013.
- [10] Bissett, E.J., Kostoglou, M., and Konstandopoulos, A.G., "Frictional and heat transfer characteristics of flow in square porous tubes of wall-flow

monoliths," *Chem. Eng. Sci.* 84:255–265, 2012,
doi:10.1016/j.ces.2012.08.012.

- [11] Olowojebutu, S. and Steffen, T., "A Review of the Literature on Modelling of Integrated SCR-in-DPF Systems," SAE Technical Paper 2017-01-0976, 2017, doi:10.4271/2017-01-0976.
- [12] Depcik, C. and Assanis, D., *One-dimensional automotive catalyst modeling*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. 31(4): p. 308-369 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2005.08.001>
- [13] Wurzenberger, J.C. and Wanker, R., *Multi-Scale SCR Modeling, 1D Kinetic Analysis and 3D System Simulation*, SAE Tech. Pap., 2005, doi:10.4271/2005-01-0948
- [14] Bissett, E.J., "Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter," *Chem. Eng. Sci.* 39(7–8):1233–1244, 1984, doi:10.1016/0009-2509(84)85084-8.
- [15] Bissett, E.J., Kostoglou, M., and Konstandopoulos, A.G., "Frictional and heat transfer characteristics of flow in square porous tubes of wall-flow monoliths," *Chem. Eng. Sci.* 84:255–265, 2012, doi:10.1016/j.ces.2012.08.012.
- [16] Gamma Technologies, GT-SUITE Aftertreatment Manual, 2018.
- [17] Millo, F., Rafigh, M., Sapio, F., Barrientos, E.J. et al., "Application of Genetic Algorithm for the Calibration of the Kinetic Scheme of a Diesel Oxidation Catalyst Model," SAE Technical Paper 2018-01-1762, 2018, doi:10.4271/2018-01-1762.
- [18] F. Millo, M. Rafigh, D. Fino, P. Miceli, Application of a global kinetic model on an SCR coated on Filter (SCR-F) catalyst for automotive applications, *Fuel*. (2016). doi:10.1016/j.fuel.2016.11.082.
- [19] J.Y. Kim, G. Cavataio, J.E. Patterson, P.M. Laing, C.K. Lambert, Laboratory Studies and Mathematical Modeling of Urea SCR Catalyst Performance, in: SAE Tech. Pap., SAE International, 2007. doi:10.4271/2007-01-1573.

