



Università degli studi di Padova
Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di tecnica e gestione dei sistemi industriali

Corso di laurea triennale in Ingegneria Gestionale

Tesi di laurea di primo livello:

*“EMISSIONE DI GAS INQUINANTI DA VEICOLI CON MOTORE A
COMBUSTIONE INTERNA E USO DI CONVERTITORI CATALITICI PER IL
LORO ABBATTIMENTO”*

Relatore : Prof. Mirto Mozzon

Correlatore: Prof. Rino A. Michelin

Laureando: Emanuele Miotello

Anno Accademico : 2011/2012

*“Abbiate il coraggio di seguire il vostro cuore e la vostra intuizione.
In qualche modo loro sanno che cosa volete realmente diventare.
Tutto il resto è secondario.”*

Steven Paul Jobs

24/02/1955 - 05/09/2011

Indice

Introduzione	p. 1
Capitolo 1 : Normative europee sui gas di scarico	3
1.Introduzione	3
2.Procedure di prova normalizzate	4
3.Strumenti utilizzati per le prove	5
3.1.Banco dinamometrico	5
3.2.Strumento di campionamento dei gas	6
3.3.Analizzatori per la misura degli inquinanti	7
4.Normative europee (UE) sulle emissioni per autovetture	8
Capitolo 2 : Formazione degli inquinanti nei motori a combustione Interna (MCI)	12
1.Specie di inquinanti emessi allo scarico	12
1.1.Monossido di Carbonio (CO)	12
1.2.Idrocarburi incombusti (HC)	14
1.3.Ossidi di Azoto (NO _x)	15
1.4.Ossidi di Zolfo (SO _x)	16
1.5.Particolato (PM)	17
1.6.Anidride Carbonica (CO ₂)	18
2.Formazione delle specie inquinanti nei motori ad accensione comandata	18
2.1.Formazione Ossidi di Azoto	20
2.2.Formazione Monossido di Carbonio	20
2.3.Formazione Idrocarburi incombusti	20
3.Formazione delle specie inquinanti dei motori Diesel	21
3.1.Formazione Ossidi di Azoto	22
3.2.Formazione Monossido di Carbonio	23
3.3.Formazione Idrocarburi incombusti	23
3.4.Formazione Particolato	24

Capitolo 3 : Attuali tecnologie di abbattimento delle emissioni nei MCI	25
1.Introduzione	25
2.Convertitori catalitici trivalenti per motori a ciclo Otto	27
2.1.Processi chimici di un catalizzatore trivalente	32
2.2.Efficienza dei convertitori catalitici trivalenti	33
2.3.Il problema della disuniformità del flusso	35
2.4.Il problema del light-off del convertitore catalitico e sviluppi tecnologici	36
3.I convertitori de-NO _x	38
3.1.Catalizzatori avanzati	41
3.2.Accumulo e riduzione degli NO _x	42
4.I catalizzatori DOC e i filtri di particolato DPF per motori Diesel	44
4.1.Struttura del particolato nei motori Diesel	45
4.2.Catalizzatori ossidanti DOC e filtri di particolato	47
4.3.Il processo di rigenerazione del DPF o FAP	51
Conclusioni	53
Ringraziamenti	55
Bibliografia e sitografia	56

Introduzione

L'aria è una miscela eterogenea composta da gas e varie particelle di forme e dimensioni diverse :

Composizione dell'aria secca in luoghi non inquinati

Nome	Formula	Frazione molecolare
Azoto	N ₂	78,08 %
Ossigeno	O ₂	20,95 %
Argon	Ar	0,934 %
Biossido di carbonio	CO ₂	388 ppm
Neon	Ne	18,18 ppm
Elio	He	5,24 ppm
Monossido di azoto	NO	5 ppm
Krypton	Kr	1,14 ppm
Metano	CH ₄	0,5 ppm
Idrogeno	H ₂	0,5 ppm
Ossido di azoto	N ₂ O	0,5 ppm
Xenon	Xe	0,087 ppm
Biossido di azoto	NO ₂	0,02 ppm
Ozono	O ₃	da 0 a 0,01 ppm
Radon	Rn	6,0×10 ⁻¹⁴ ppm

Tabella 1 :composizione dell'aria secca.

Fonte : <http://it.wikipedia.org>

La sua composizione si modifica nel tempo e nello spazio per cause naturali e non, risulta così difficile definirne le caratteristiche di qualità. L'impossibilità di individuare le proprietà di un ambiente incontaminato di riferimento induce a introdurre il concetto di inquinamento atmosferico stabilendo uno standard convenzionale per la qualità dell'aria. Si ritiene quindi inquinata l'aria la cui composizione eccede limiti stabiliti per legge allo scopo di evitare effetti nocivi sull'uomo, sugli animali, sulla vegetazione, sui materiali o sugli ecosistemi in generale.

L'ARPA (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale) effettua il monitoraggio della qualità dell'aria attraverso l'utilizzo di centraline di rilevamento fisse. Il monitoraggio prevede l'acquisizione di dati in continuo relativi alle concentrazioni inquinanti quali monossido di carbonio (CO), biossido di azoto (NO₂), biossido di zolfo (SO₂), particolato sospeso totale (PTS e relativa frazione di polveri PM10), benzene, ozono (O₃) e idrocarburi policiclici aromatici (I.P.A.).

Le principali fonti di inquinamento sono di natura antropica e derivano da : traffico veicolare, riscaldamento domestico, industrie e attività artigianali, veicoli "off road" (treni, trattori, ecc.), agricoltura. Nelle aree urbane i trasporti costituiscono la maggior fonte di emissione inquinanti come ossidi di azoto, composti organici volatili tra cui il benzene, monossido di carbonio, polveri (in particolare PM10, la frazione di polveri che è la principale responsabile di danni alla salute). I dati raccolti sono messi a disposizione delle competenti amministrazioni locali le quali garantiscono la diffusione attraverso tv, web, giornali. Gli obiettivi sono essenzialmente due : 1- documentare il rispetto dei valori limite fissati dalle vigenti normative relativi ai parametri in questione; 2- consentire la tempestiva gestione di eventuali episodi acuti di inquinamento atmosferico.

Le normative europee, come vedremo nel primo capitolo, prevedono l'adozione nel prossimo futuro di valori limite, per gli inquinanti, sempre più restrittivi e perciò dovranno essere adottati provvedimenti strutturali che ci possano consentire il rispetto dei limiti posti. Un notevole contributo sarà dato dal progresso della tecnica in materia di carburanti maggiormente "puliti" con ridotti contenuti di benzene e zolfo e da motori con emissioni inquinanti via via più ridotte (euro 4 e oltre).

La riduzione dell'inquinamento atmosferico è di notevole importanza per la salute dell'uomo (soprattutto nei soggetti più deboli come bambini e anziani) con maggiore incidenza di malattie cardiocircolatorie, patologie respiratorie e tumori.

L' Organizzazione Mondiale della Sanità (Oms) ha affermato che in un periodo di picco di polveri sottili PM10 (particella il cui diametro è $\leq 10 \mu\text{m}$) il numero medio di morti in città incrementa dell' 1%. Oltre ai decessi non vanno dimenticate le malattie respiratorie, i ricoveri, i giorni di assenza dal lavoro e tutti i danni che l'inquinamento produce anche dal punto di vista economico. Gli obiettivi che questa tesi intende perseguire sono: 1) fornire i dati sulle normative europee in relazione alla quantità massima di inquinanti che il motore di un veicolo può emettere durante il suo funzionamento, 2) descrivere i meccanismi di formazione dei gas di scarico inquinanti, 3) indicare gli accorgimenti tecnici attuali in grado di abbattere le emissioni.

CAPITOLO 1

Normative europee sui gas di scarico

1. Introduzione

Le normative europee sul controllo dell'emissione dei gas di scarico indicano la quantità massima di inquinanti che il motore di un veicolo può emettere durante il suo funzionamento. In particolare, stabiliscono la quantità, in grammi per chilometro, di inquinanti che possono essere emessi. Tali normative, più note con le sigle di Euro 0, Euro 1, Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5, Euro 6, variano a seconda del tipo di veicolo: mezzi pesanti, automobili e motocicli. Per ciascuna categoria sono indicati i valori massimi consentiti. In particolare, sul libretto di circolazione di ciascun veicolo, viene obbligatoriamente riportata la sigla corrispondente alla normativa vigente al momento dell'immatricolazione e a cui ci si deve attendere.

Gli inquinanti immessi nell'ambiente dai motori a combustione interna (MCI), sia ad accensione comandata (ciclo Otto) sia ad accensione per compressione (Diesel), vengono denominati inquinanti primari e sono qui elencati:

- monossido di carbonio (CO)
- idrocarburi incombusti (HC)
- ossidi di azoto (NO_x)
- ossidi di zolfo (SO_x)
- particolato carbonioso (PM: Particulate Matter)
- anidride carbonica (CO₂)

Nel prossimo capitolo, per gli inquinanti indicati, verranno descritti i processi che li generano e i dispositivi tecnologici atti a limitarne la diffusione.

2. Procedure di prova normalizzate per stabilire l'entità di scarico inquinante

E' chiaro che la quantità di elementi di scarico inquinanti e quindi la loro concentrazione in atmosfera, è strettamente collegata alle condizioni di funzionamento del motore. Un motore in fase di accelerazione produrrà una maggiore quantità di inquinanti rispetto allo stesso motore in condizione di decelerazione. Per questo motivo per definire le caratteristiche dei vari motori risulta necessario definire alcune procedure di prova normalizzate. Tali procedure possono essere stabilite sia in relazione a prove su strada, oppure in laboratorio e devono garantire alcuni requisiti fondamentali:

- significatività (rispetto al funzionamento reale)
- ripetibilità (analogia di risultati ottenuti nelle medesime strutture di prova)
- riproducibilità (analogia di risultati ottenuti in strutture di prova differenti)

Le prove su strada non garantiscono i requisiti di ripetibilità e riproducibilità per la presenza di vari parametri di disturbo. Al contrario, le prove realizzate in laboratorio sono caratterizzate da elevata ripetibilità e facile riproducibilità. Tuttavia, le prove in laboratorio sono prove "al banco" cioè prove che vengono effettuate sul solo motore, perciò risultano essere meno significative rispetto al comportamento del veicolo in questione su strada.

Per garantire una buona significatività, le prove in laboratorio vengono integrate con una serie di misurazioni sull'intero veicolo e a tal fine si utilizzano banchi a rulli dinamometrici i quali consentono di coniugare le tipiche caratteristiche di ripetibilità e riproducibilità delle prove in laboratorio con una buona significatività nei confronti delle condizioni di utilizzo reale del veicolo.

Tramite queste apparecchiature è possibile riprodurre sequenze tipiche di movimento del veicolo su percorsi "normalizzati" che vengono denominati "cicli di guida" e fanno riferimento a condizioni di marcia urbana oppure extraurbana.

Le prove vengono condotte da collaudatori specializzati e con impiego di software dedicato, gestito da sofisticati calcolatori.

In Europa i cicli di guida sono caratterizzati da una sequenza di modalità di marcia del veicolo (velocità costante, accelerazione, decelerazione) ed è inoltre fissata la procedura di utilizzo del cambio. In USA invece, i cicli di guida sono a "profilo di

velocità” e senza criteri predefiniti per l’utilizzo del cambio in quanto è molto più diffuso il cambio automatico.

3. Strumenti utilizzati per le prove

Per la valutazione delle emissioni allo scarico gli strumenti di prova utilizzati sono:

- 1- banco dinamometrico (a rulli o per il solo motore)
- 2- strumento di campionamento dei gas
- 3- analizzatori per la misura degli inquinanti

3.1. Banco dinamometrico

Il banco dinamometrico è un banco costituito da uno o due rulli caratterizzati da un piccolo diametro e da bassa inerzia sui quali vengono collocate le ruote motrici della vettura. I rulli sono poi collegati ad un freno dinamometrico, generalmente di natura elettrica, che consente di simulare la resistenza al moto del veicolo e ad uno o più volani che riproducono l’inerzia del veicolo durante il passaggio da fasi di accelerazione a fasi di decelerazione e viceversa. In **figura 1** è possibile osservare una tipica rilevazione di accelerazione e di velocità effettuati per un veicolo su un banco dinamometrico.

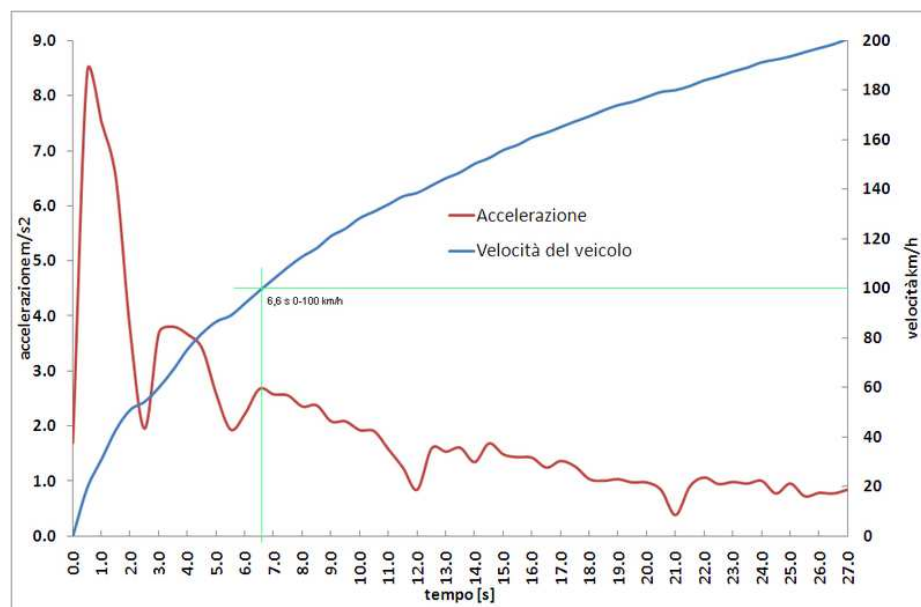


Figura 1: esempio di rilevazione di accelerazione e di velocità effettuati su un banco dinamometrico.

Fonte : <http://www.bmwpassion.com>

3.2.Strumento di campionamento dei gas

Ne esistono di tre diverse tipologie : - ad accumulo

- a diluzione variabile
- a campionamento continuo

3.2.1.Procedura ad accumulo

I gas di scarico del veicolo sono raffreddati e raccolti in grandi sacchi nel corso della prova. Successivamente si procede alla valutazione della pressione e del volume complessivo dei gas contenuti nei sacchi ed alla determinazione delle concentrazioni dei diversi inquinanti. E' così possibile risalire al volume e alla massa di ciascun inquinante al fine di riferire le emissioni all'unità di lunghezza percorsa (l'unità di misura è quindi g/km) durante la prova. Questo sistema è molto semplice, necessita di sacchi per la raccolta di grandi dimensioni per non aumentare la contropressione allo scarico del motore e fornisce informazioni solo sui valori medi delle emissioni a lungo ciclo. Il sistema ad accumulo era previsto dalla normativa europea sino alla fine degli anni '80.

3.2.2.Procedura a diluzione variabile

Il dispositivo a diluzione variabile consente il campionamento dei gas di scarico i quali sono miscelati con aria ambiente aspirata attraverso l'impiego di un ventilatore a portata costante che realizza così la loro diluzione variabile in relazione alle condizioni di funzionamento del motore. In tal modo viene simulato l'effetto reale dell'atmosfera sui gas che vi sono immessi. Durante la prova un campione di miscela aria-gas viene continuamente spillato e raccolto in sacchi di piccole dimensioni. A fine prova, il contenuto dei sacchi viene analizzato per la determinazione delle concentrazioni degli inquinanti. Il sistema a diluzione variabile risulta il più utilizzato: attualmente, il suo impiego, è prescritto sia dalla normativa Europea sia da quella USA.

3.2.3.Procedura a campionamento continuo

Questo sistema consente di ottenere informazioni riguardo le emissioni nelle diverse condizioni di funzionamento del motore e il suo utilizzo può essere adattato anche nel caso di prove su strada. Il funzionamento consiste nel prelievo in continuo di una frazione di gas combusti mediante una sonda inserita nel condotto di scarico del motore, i gas vengono quindi analizzati con continuità. La procedura di calcolo dei livelli medi di emissione è molto complessa e altre problematiche derivano dall'instabilità di alcune reazioni nel caso di temperature molto elevate con cui si effettua la prova. Il sistema viene quindi utilizzato con particolari accorgimenti.

3.3.Analizzatori per la misura degli inquinanti

La strumentazione per la valutazione degli inquinanti è costituita da dispositivi a flusso continuo. I principali sono qui elencati:

- CO e CO₂ → analizzatori non dispersivi ad infrarosso (NDIR)
- HC → analizzatore a ionizzazione di fiamma (FID)
- NO_x → analizzatore a chemiluminescenza (CLA)
- PM → determinazione per via gravimetrica attraverso due filtri disposti in serie

4. Normative europee (UE) sulle emissioni per autovetture

La legislazione Europea sulle emissioni dei veicoli stradali è stata sviluppata a partire dagli anni '70, introducendo una serie di regolamenti e direttive riguardanti le procedure normalizzate, le strumentazioni da impiegare e i limiti delle emissioni da rispettare.

La sua struttura risulta essere molto articolata, andando a regolare diversi aspetti, soprattutto per quanto riguarda gli autoveicoli leggeri (autovetture e veicoli commerciali). Le autovetture, rientrano nella categoria internazionale M₁ cioè nei veicoli destinati al trasporto di persone, aventi al massimo otto posti a sedere oltre al conducente, con una massa complessiva inferiore a 3,5 t.

In tabella 1 riportiamo un quadro completo relativo ai limiti di emissione allo scarico per autovetture previsti dalle normative UE con l'indicazione delle date relative alle immatricolazioni.

Elenco normative per le automobili

➤ Normativa Euro 0 :

Data: fino al 31/12/1992

Tutte le auto prive di catalizzatore

➤ Normativa Euro 1 :

Data: Ottobre 1994

Limiti di emissione: 2,72 g/Km di monossido di carbonio : CO

0,97 g/Km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,14 g/Km (solo motori diesel) di particolato

Sigle presenti sul libretto di circolazione : 91/441/CEE, 91/542/CEE-A,
93/59/CEE

➤ Normativa Euro 2 :

Data: Gennaio 1998

Limiti di emissione (motori a benzina):

2,3 g/Km di CO

0,5 g/km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

Limiti di emissione (motori diesel):

1,0 g/Km di CO

0,7 g/Km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,08 g/Km di particolato

Sigle presenti sul libretto di circolazione:91/542/CE-B, 94/12/CEE, 96/1/CEE, 96/44/CEE, 96/69/CE, 98/77/C

➤ Normativa Euro 3 :

Data: Gennaio 2000

Limiti di emissione (motori a benzina):

2,3 g/Km di CO

0,15 g/km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,2 g/Km di idrocarburi incombusti (THC)

Limiti di emissione (motori diesel):

0,64 g/Km di CO

0,56 g/Km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,5 g/Km dei soli ossidi di azoto

0,05 g/Km di particolato

Sigle presenti sul libretto di circolazione:98/69/CE, 98/77/CE-A, 1999/96/CE, 1999/102/CE-A, 2001/1/CE-A, 2001/27/CE, 2001/100/CE-A, 2002/80/CE-A, 2003/76/CE-A

➤ Normativa Euro 4 :

Data: Gennaio 2005

Limiti di emissione (motori a benzina):

1,0 g/Km di CO

0,08 g/km di ossidi di azoto

0,10 g/Km di idrocarburi incombusti (THC)

Limiti di emissione (motori diesel):

0,50 g/Km di CO

0,30 g/Km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,25 g/Km dei soli ossidi di azoto

0,025 g/Km di particolato

Sigle presenti sul libretto di circolazione:98/69/CE-B, 98/77/CE-B, 1999/96/CE-B, 1999/102/CE-B, 2001/1/CE-B, 2001/27/CE-B, 2001/100/CE-B, 2002/80/CE-B, 2003/76/CE-B

➤ Normativa Euro 5 :

Data: Settembre 2009

Limiti di emissione (motori a benzina):

1,000 g/Km di CO

0,060 g/km di ossidi di azoto

0,100 g/Km di idrocarburi incombusti (THC)

0,068 g/Km di idrocarburi incombusti (NMHC)

0,005 g/Km di particolato (iniezione diretta)

Limiti di emissione (motori diesel):

0,50 g/Km di CO

0,23 g/Km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,180 g/Km dei soli ossidi di azoto

0,005 g/Km di particolato

Sigle presenti sul libretto di circolazione:1999/96/CE, 2001/27/CE, 2005/78/CE, 2006/51/CE

➤ Normativa Euro 6 (in fase di sviluppo):

Data: applicabile a partire dal 1° settembre 2014 per quanto riguarda il rilascio dell'omologazione e dal 1° settembre 2015 per quanto riguarda l'immatricolazione e la vendita dei nuovi tipi di veicoli.

Limiti di emissione (motori a benzina):

1,000 g/Km CO

0,060 g/km di ossidi di azoto

0,100 g/Km di idrocarburi incombusti (THC)

0,068 g/Km di idrocarburi incombusti (NMHC)

0,005 g/Km di particolato (iniezione diretta)

Limiti di emissione (motori diesel):

0,50 g/Km di CO

0,17 g/Km di ossidi di azoto e idrocarburi incombusti

0,08 g/Km dei soli ossidi di azoto

0,005 g/Km di particolato

Tabella 1 : *elenco dei limiti di emissione degli inquinanti stabiliti dalle normative europee per autovetture.*

Fonte : <http://www.quattroruote.it>

CAPITOLO 2

Formazione degli inquinanti nei motori a combustione interna

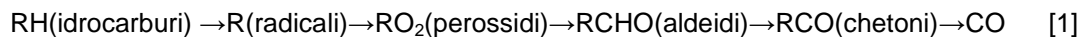
1. Specie di inquinanti emessi allo scarico

1.1. Monossido di Carbonio (CO)

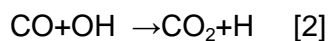
E' prodotto in tutti i processi che comportano reazioni incomplete di combustione di sostanze contenenti carbonio (es. carburanti) ossia dall'ossidazione parziale del carbonio.

Tuttavia, per quanto riguarda i motori a combustione interna, si deve considerare che quantità rilevanti di monossido di carbonio possono essere prodotte anche in condizioni di sufficiente disponibilità di ossidante. I valori di CO osservati nei gas di scarico sono minori dei massimi valori misurati nella camera di combustione ma maggiori dei valori di equilibrio alle condizioni dello scarico. Questo significa che i processi che determinano le concentrazioni di CO allo scarico sono controllati da cinetiche chimiche.

Nelle fiamme premiscelate (idrocarburi – aria), la formazione di CO è un passaggio principale della combustione e può essere così schematizzato :



Il monossido di carbonio così formatosi viene successivamente ossidato formando CO₂ mediante la reazione :



Il primo processo è molto rapido e comporta l'ossidazione completa. Si assume in genere che alle alte temperature di combustione il sistema carbonio-ossigeno-idrogeno sia in condizioni di equilibrio chimico che prevede elevate concentrazioni di CO e OH. Queste specie tendono a formare CO₂ secondo la reazione [2], man mano che la temperatura diminuisce. In ogni caso, la velocità della reazione diminuisce drasticamente fino a diventare praticamente nulla al di sotto di 700°C. Un raffreddamento troppo rapido può portare al "congelamento" della reazione, ossia alla produzione di elevate concentrazioni di CO non più ossidate a formare CO₂.

Nota 1 : Effetti sulla salute del monossido di carbonio (CO)

Il monossido di carbonio (incolore, inodore, insapore) è tossico e molto insidioso perché legandosi saldamente allo ione del ferro nell'emoglobina del sangue forma un complesso molto stabile. La formazione di questo fa sì che l'emoglobina sia stabilizzata nella forma di carbossiemoglobina (COHb) che, per le sue proprietà, rilascia più difficilmente ossigeno ai tessuti. L'intossicazione da monossido di carbonio conduce ad uno stato di incoscienza (il cervello riceve via via meno ossigeno) e quindi alla morte per asfissia. Gli effetti sono più rilevanti sui bambini perché il monossido di carbonio tende a stratificarsi al suolo venendo così più facilmente in contatto con le vie respiratorie dei piccoli.

1.2. Idrocarburi Incombusti (HC)

Gli idrocarburi incombusti sono composti chimici derivanti da una combustione incompleta di molecole contenenti carbonio e idrogeno. I gas di scarico dei MCI contengono un'ampia varietà di idrocarburi incombusti. In tabella 1 riportiamo i principali, relativi ad un motore a benzina senza e con catalizzatore :

	% di HC totali			
	Paraffine	Olefine	Acetilenici	Aromatici
senza catalizzatore	33	27	8	32
con catalizzatore	57	15	2	26

Tabella 1 : *concentrazione dei principali idrocarburi incombusti nei MCI.*

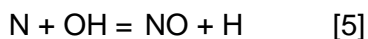
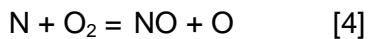
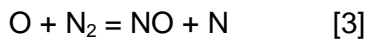
La composizione del combustibile può influenzare significativamente la composizione e l'entità delle emissioni di HC.

Nota 2: Effetti sulla salute degli idrocarburi incombusti (HC)

Gli idrocarburi incombusti dalla tossicità più elevata appartengono in maggioranza alla famiglia degli aromatici come il benzene, una sostanza che viene assorbita nel sangue tramite la respirazione e che, come confermano studi dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, ha proprietà cancerogene, favorendo l'insorgere della leucemia. Altri tipi di aromatici, i policiclici o IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) hanno a loro volta proprietà cancerogene. Tra questi il più tossico, dannoso anche a concentrazioni modeste, risulta il benzopirene, molto diffuso e presente anche nel fumo delle sigarette.

1.3.Ossidi di Azoto (NO_x)

NO_x è una sigla generica che identifica tutti gli ossidi di azoto e le loro miscele. Nei MCI il monossido di azoto (NO) è il componente predominante (ca. 90%), l'altro componente rilevante è il biossido di azoto (NO₂) il quale si forma a partire da NO, attraverso processi che avvengono prevalentemente dopo lo scarico dei gas combusti in atmosfera (processi fotolitici). L' NO_x si forma a partire dall'azoto presente in atmosfera in presenza di elevate temperature e di una grossa quantità di ossigeno, quindi specialmente nei motori a combustione interna. Va precisato che in caso di combustione ideale, i prodotti della stessa non prevedono la presenza di ossidi di azoto, visto che quest'ultimo (N₂) è inerte a temperature contenute. Pertanto, proprio a causa delle elevate temperature raggiunte durante le fasi intermedie della combustione le molecole di azoto (N₂) si dissociano in azoto atomico che risulta invece estremamente reattivo a contatto con ossigeno portando alla formazione di NO. Il successivo drastico abbassamento di temperatura, riscontrabile nella fase terminale della combustione nei motori, congela la reazione sopra descritta impedendo la riassociazione dell'azoto e dell'ossigeno, scaricando quindi a valle il sottoprodotto NO. Il modello per descrivere la formazione di NO dall'azoto atmosferico è il meccanismo di Zeldovich basato sulle seguenti tre reazioni di formazione-distruzione di NO :

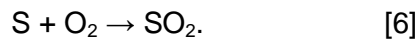


Nota 3: Effetti sulla salute degli ossidi di azoto (NO_x)

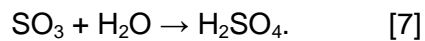
Gli ossidi di azoto sono considerati sostanze inquinanti dell'atmosfera e la loro emissione produce nell'uomo affezioni dell'apparato respiratorio aggravando le condizioni dei malati d'asma. L'esposizione per 15 minuti a concentrazioni di NO_x maggiori di 5 ppm determina tosse persistente e irritazione delle mucose delle vie aeree.

1.4.Ossidi di zolfo (SO_x)

Con il termine ossidi di zolfo (SO_x) vengono indicate principalmente le seguenti sostanze chimiche: diossido di zolfo e triossido di zolfo. Il diossido di zolfo (SO₂) noto anche come anidride solforosa, è un gas incolore dal tipico odore empireumatico (odore tipico dello zucchero bruciato) molto solubile in acqua e, se liquefatto, può corrodere materie plastiche. Esempio tipico di produzione industriale di anidride solforosa è la combustione di zolfo in aria :



Il triossido di zolfo (SO₃) o anidride solforica è un composto corrosivo che reagendo con acqua produce acido solforico,



Esiste in diverse forme, quello gassoso presente nell'atmosfera, rappresenta la causa primaria delle piogge acide per circa il 70%,il rimanente 30% risulta principalmente costituito dagli ossidi di azoto.

Nota 4: Effetti sulla salute degli ossidi di zolfo (SO_x)

Il biossido ed il triossido di zolfo sono i principali inquinanti atmosferici a base di zolfo. La principale fonte di inquinamento è costituita dalla combustione di combustibili fossili (carbone e derivati del petrolio) in cui lo zolfo è presente come impurezza. Il biossido di zolfo è un forte irritante delle vie respiratorie; un'esposizione prolungata a concentrazioni anche minime può comportare faringiti, affaticamento e disturbi a carico dell'apparato sensoriale. È inoltre accertata una sinergia dannosa in caso di esposizione combinata con il particolato, infatti esso è in grado di trasportare il biossido di zolfo nelle parti più profonde del polmone, aumentando di conseguenza il danno anche in presenza di concentrazioni più ridotte di anidride solforosa. Inoltre tale sinergia produce ozono.

1.5.Particolato (PM)

Con i termini “particolato”, “polveri sottili”, “polveri totali sospese (PTS)”, si indicano l'insieme di particelle solide e liquide generate nel processo di combustione e portate in sospensione nell'aria dai gas di scarico. Nei motori ad accensione comandata si possono individuare tre classi di particolato: piombo, solfato, organico.

Il piombo derivante da composti metallo-organici, veniva utilizzato come additivo nelle benzine e oggi è vietato nella maggior parte delle normative. Il solfato derivante dallo zolfo contenuto nel combustibile è tutt'oggi assai limitato nelle benzine commerciali. Il particolato organico, costituito prevalentemente da particelle carboniose che hanno adsorbito sulla loro superficie idrocarburi di vario tipo riguarda soprattutto i motori Diesel in quanto nei motori ad accensione comandata regolati correttamente, il particolato totale allo scarico non costituisce un problema significativo (meno di 10 mg/Km). La struttura base del particolato emesso dai motori Diesel consiste in particelle primarie (diametro medio 10÷60 nm) aggregate a migliaia in agglomerati di diverse dimensioni chiamati “particelle”. Il particolato carbonioso si forma attraverso processi estremamente complessi e in parte ancora sconosciuti, la maggior parte deriva dalla combustione incompleta degli idrocarburi del combustibile.

Nota 5 : Effetti sulla salute del particolato (PM)

Il particolato ha un diverso livello di pericolosità per la salute umana in relazione al diametro medio d_m delle particelle:

$d_m > 10\mu m$	<i>particelle filtrate dall'apparato respiratorio</i>
$0,5\mu m < d_m < 10\mu m$	<i>particelle con velocità di sedimentazione tale da favorire la loro deposizione sulle pareti degli alveoli polmonari</i>
$d_m < 0,5\mu m$	<i>particelle che possono diffondere attraverso le pareti alveolari ed essere rimosse dai polmoni</i>

Le particelle più pericolose per la salute umana sono quelle comprese fra diametri 0.5÷10 μm (frazione respirabile PM_{10}) che determinano patologie acute e croniche a carico dell'apparato respiratorio (asma, bronchiti, allergia, tumori) e cardio-circolatorio (aggravamento dei sintomi cardiaci nei soggetti predisposti).

1.6. Anidride Carbonica (CO₂)

L'anidride carbonica (nota anche come biossido di carbonio o diossido di carbonio) è un ossido acido (anidride) formato da un atomo di carbonio legato a due atomi di ossigeno. E' fra i principali prodotti della combustione dei composti che contengono carbonio (in particolare combustibili fossili). Circa il 97% della produzione planetaria di CO₂ è derivante da fonti naturali (vegetazione, oceani...) il restante 3% è di origine antropogenica. I trasporti stradali contribuiscono per circa il 10% al totale prodotto dalle attività umane.

Le emissioni di CO₂ sono il principale fattore che contribuisce all'effetto serra riducendo il calore disperso per irraggiamento dal pianeta e quindi aumentando la sua temperatura media.

La rimozione dell'anidride carbonica dai prodotti della combustione è un'operazione complessa e antieconomica per cui è opportuno limitare l'impiego dei combustibili fossili. I possibili interventi per la sua riduzione sono:

- 1- Miglioramento dell'efficienza dei motori termici
- 2- Impiego di combustibili e fonti energetiche che non producono CO₂ (idrogeno) o che ne producono in quantità limitate (metano)

2. Formazione delle specie inquinanti dei motori ad accensione comandata

La caratteristica che distingue tali motori è che l'accensione viene comandata attraverso una scintilla ad alta tensione che scocca nella miscela aria-combustibile all'interno del cilindro.

I processi di formazione delle emissioni inquinanti all'interno del cilindro vengono illustrati qualitativamente in **figura 1** dove viene mostrata la camera di combustione durante le quattro fasi distinte del ciclo : compressione, combustione, espansione e scarico.

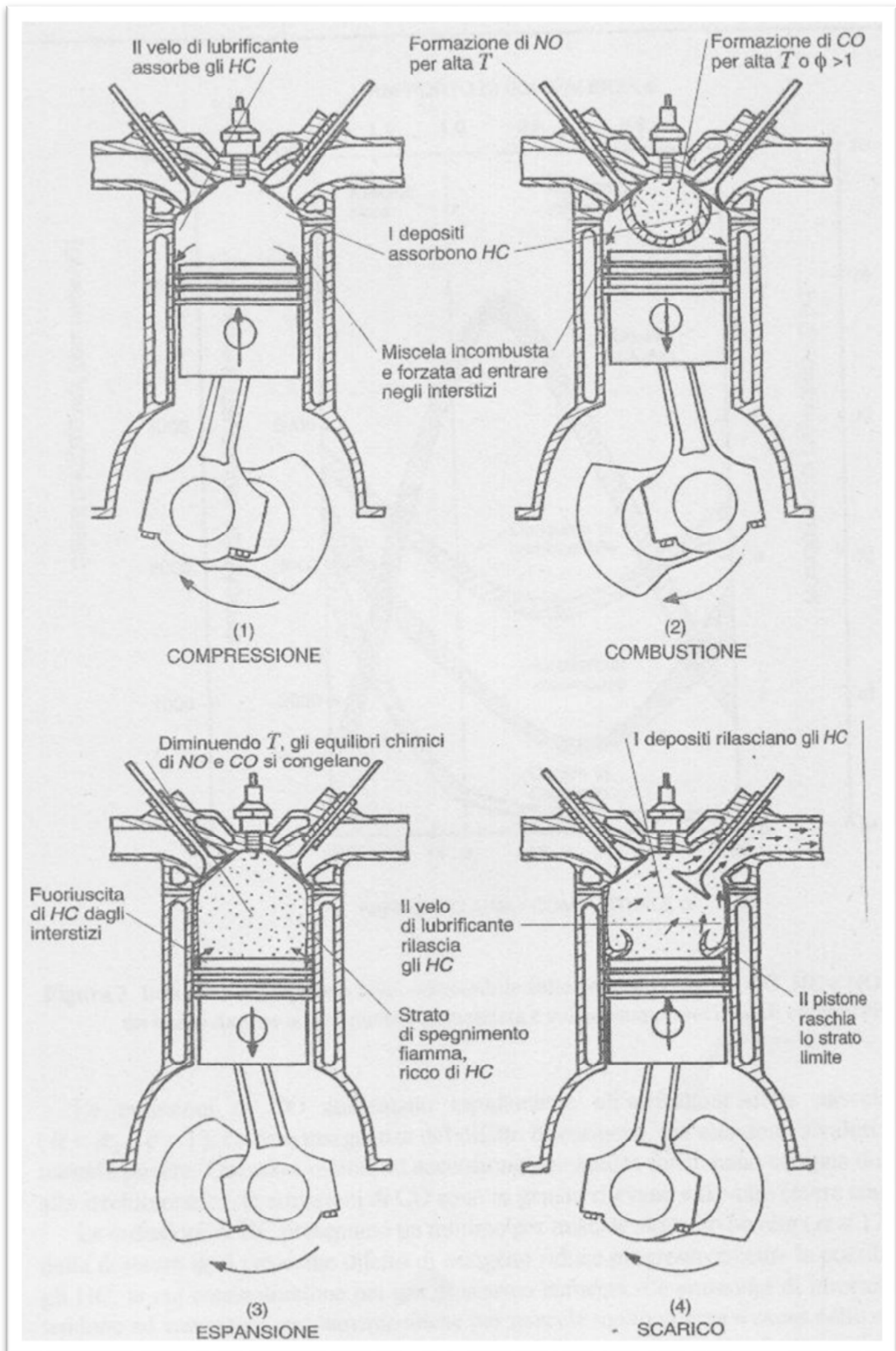


Figura 1 : Processi di formazione di NO, CO, HC nei motori ad accensione comandata.

2.1. Formazione Ossidi di Azoto: NO_x

Si formano principalmente durante il processo di combustione ad elevata temperatura. Durante la fase di espansione, quando i gas si raffreddano, le reazioni di formazione/riduzione di NO si “congelano” lasciando elevate concentrazioni di monossido molto maggiori rispetto a quelle di equilibrio alle condizioni di scarico.

2.2. Formazione del Monossido di Carbonio: CO

Si forma anch'esso durante la combustione, sia con miscele in difetto di ossidante, cioè con insufficienza di ossigeno per ossidare tutto il carbonio del combustibile in forma di CO₂, sia con miscele con eccesso di ossidante quando nei prodotti di reazione ad elevata temperatura la dissociazione comporta alti valori di CO. Successivamente, durante l'espansione anche l'ossidazione di CO si “congela” a seguito del brusco raffreddamento.

2.3. Formazione degli idrocarburi incombusti: HC

Le origini della formazione di HC sono molteplici. Durante la compressione e la combustione la crescente pressione nel cilindro forza parte dei gas ad entrare nei piccoli interstizi presenti all'interno del cilindro. Tali accumuli di gas non vengono interessati dalla combustione in quanto non vengono investiti dalla fiamma direttamente e quindi, durante le fasi di espansione e scarico vengono rilasciati nel cilindro costituendo un'importante frazione di HC.

Una seconda sorgente di HC sono le pareti della camera di combustione. Quando la fiamma si estingue in prossimità delle superfici della camera, si forma sulle pareti un sottile strato contenente miscela aria/combustibile incombusta o parzialmente combusta. E' stato provato che gli HC presenti in questo strato bruciano rapidamente quando le superfici della camera sono pulite, mentre eventuali depositi porosi spesso presenti sulle pareti possono assorbire gli HC sottraendoli all'azione ossidante del gas all'interno del cilindro.

Una terza sorgente di HC è lo strato di olio lubrificante presente sulle superfici del cilindro e del pistone. Questi film di olio possono assorbire e rilasciare idrocarburi del combustibile permettendo ad una frazione di combustibile di sottrarsi al processo di combustione ad opera di fiamma.

La quarta e ultima fonte di HC è derivante dalla combustione incompleta dovuta allo spegnimento della fiamma nelle condizioni di funzionamento del motore caratterizzati da una combustione particolarmente lenta. Durante la fase di scarico il pistone raschia lo strato limite delle pareti del cilindro cosicchè gli HC vengano rigettati dagli interstizi in cui erano stati compressi e rilasciati dalle microporosità dei depositi e del film lubrificante.

Condizione funzionamento	Emissione			
	CO ₂ %	CO %	HC ppm	NO _x ppm
Minimo	9.5	0.4	400	30
Accelerazione	10.5	0.2	250	400
Velocità costante	12.5	0.04	200	200
Decelerazione	--	--	200	30

Tabella 2 : concentrazioni degli inquinanti misurati allo scarico di vetture a motore a benzina in diverse condizioni di funzionamento del motore.

3. Formazione delle specie inquinanti dei motori Diesel

I motori Diesel vengono alimentati a gasolio (combustibile liquido) e sfruttano il principio dell'aumento di temperatura quando un gas viene compresso. Tale proprietà viene utilizzata comprimendo all'interno del cilindro la sola aria a valori molto elevati sino al raggiungimento della temperatura alla quale il combustibile iniettato si accende spontaneamente. L'iniezione del gasolio avviene poco prima dell'avvio della combustione e questo fa sì che la formazione degli inquinanti durante il processo di combustione sia fortemente influenzata dalla disomogeneità della carica.

I moderni motori Diesel sono dotati di iniezione diretta, cioè l'immissione del combustibile avviene direttamente nella camera di combustione e non in una pre-camera (iniezione indiretta). La funzione dell'iniettore è quella di "polverizzare" il gasolio. In **figura 2** viene illustrata l'iniezione di combustibile (spray) con formazione di NO_x , CO, HC e PM nelle diverse zone. Il moto è di tipo turbolento tangenziale.

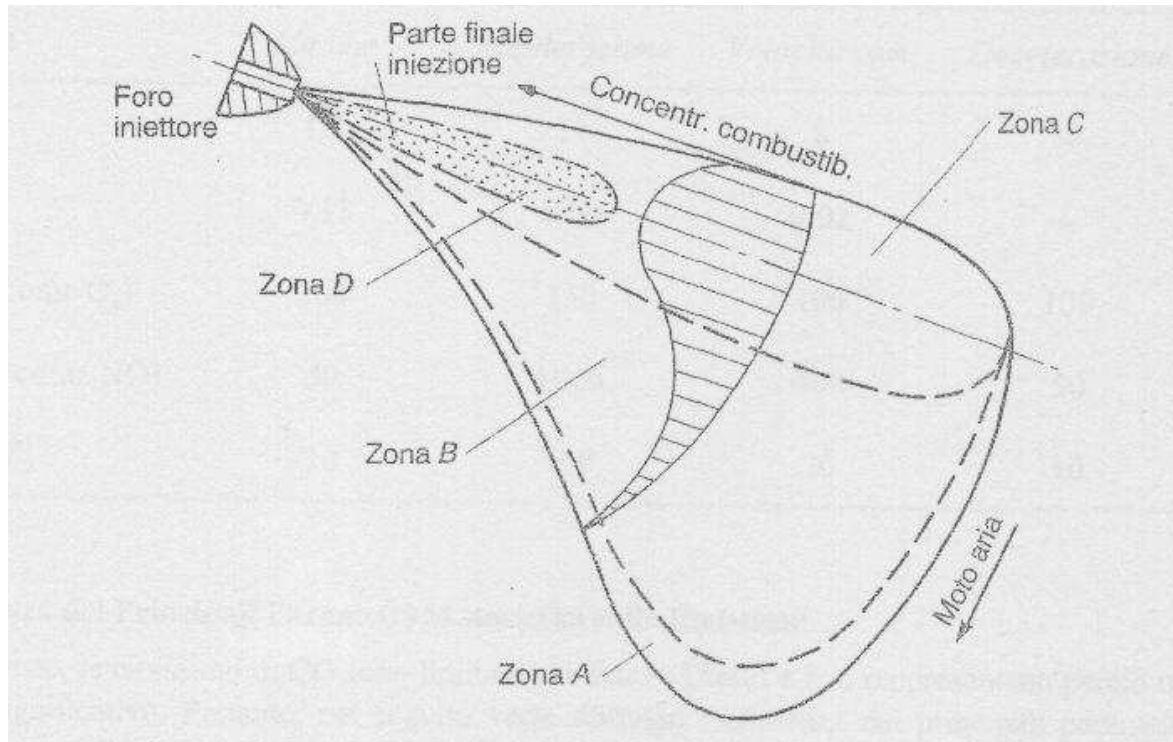


Figura 2 : *Iniezione di combustibile (spray) in un motore Diesel.*

Zona A : Formazione HC

Zona B : Formazione NO_x

Zona C : Formazione NO_x e PM

Zona D : Formazione HC e PM

3.1. Formazione Ossidi di Azoto: NO_x

La loro formazione avviene secondo i processi descritti dal meccanismo di Zeldovich (vedi pag.15) che viene esteso anche ai motori Diesel ma che in questo contesto risulta molto più complesso a causa della disuniforme distribuzione di combustibile nella carica.

La formazione di NO_x è legata al rapporto di miscela Aria / Combustibile (A/C). Se il rapporto A/C è uguale a quello che chimicamente consentirebbe l'intera reazione di

tutto il combustibile con l'aria viene detto rapporto stechiometrico, mentre una miscela con rapporto A/C minore di quello stechiometrico viene definita "grassa" viceversa se superiore, "magra". La produzione di NO_x dipende dalla disponibilità di ossigeno e azoto determinata alle alte temperature di combustione. Queste condizioni si possono verificare nelle regioni leggermente magre, intorno al getto di combustibile che brucia per primo (zona B esterna) e in corrispondenza del nucleo centrale dello "spray" (zona C).

3.2. Formazione del Monossido di Carbonio: CO

Il monossido di carbonio costituisce un prodotto intermedio dell'ossidazione degli idrocarburi. Se vi è sufficiente disponibilità di ossigeno, il CO dovrebbe essere successivamente ossidato a CO_2 , ma la reazione può risultare incompleta a causa dei brevi tempi di residenza e/o delle basse temperature. Generalmente nei motori Diesel la disponibilità di ossigeno garantisce una sufficiente ossidazione del CO per cui la sua presenza allo scarico è quasi di un ordine di grandezza inferiore dei motori a combustione comandata.

3.3. Formazione degli idrocarburi incombusti: HC

Anche per i motori Diesel le origini degli HC sono molteplici. Inanzitutto la zona esterna dello spray (Fig. 2, zona A), dove la concentrazione di combustibile è troppo bassa per portare all'autoaccensione e alla propagazione della combustione, può essere sede di reazioni di cracking termico e parziale ossidazione del combustibile. Altri HC possono derivare dall'incompleta combustione del nucleo centrale del getto, specialmente per quanto riguarda la parte finale dell'iniezione (Fig. 2, zona D) e nelle condizioni di pieno carico. Nei motori di piccolo alesaggio (diametro interno della camma del cilindro) una parte considerevole di gasolio può raggiungere le pareti della camera di combustione e del pistone, da cui evapora successivamente. Se le ultime frazioni evaporate non trovano ossigeno a sufficienza, possono avere difficoltà a bruciare. Infine, un contributo importante alla formazione di HC è dato dal combustibile che viene aspirato nel cilindro dalla cavità inferiore dell'iniettore dopo che lo spillo si è chiuso. La riduzione del volume di questo pozzetto o la sua eliminazione permette di risolvere il problema.

3.4. Formazione del particolato: PM

Si forma nelle regioni del getto caratterizzate da valori locali del rapporto A/C minori del valore stechiometrico e interessate da fiamme a diffusione. In particolare, il nucleo centrale del getto (Fig. 2, zona C) contiene gocce di combustibile di dimensioni maggiori rispetto alla zona B di premiscelazione, queste bruciano per diffusione in un ambiente che, a pieno carico, può risultare povero di ossigeno, producendo quantità rilevanti di particolato. Il processo di combustione interessa poi l'ultima parte del combustibile iniettato (Fig. 2, zona D), si formano gocce di grandi dimensioni che essendo circondate da gas ad alta temperatura subiscono una rapida evaporazione e decomposizione termica senza che si possa avere un'adeguata penetrazione. Di conseguenza, la combustione di quest'ultima porzione di combustibile porta, specialmente nelle condizioni di pieno carico, alla produzione di particelle carboniose (oltre che di CO e HC). La concentrazione di PM allo scarico dei Diesel è determinata da fenomeni di ossidazione del particolato che si verificano nella zona di fiamma dove le particelle carboniose vengono a contatto con l'ossigeno che non ha partecipato alla combustione. Le reazioni di ossidazione del particolato, responsabili dell'aspetto giallo luminoso della fiamma portano a un drastico abbattimento delle particelle formatesi (oltre 90%) cosicché le emissioni allo scarico risultano notevolmente ridotte rispetto a quelle valutabili sulla base dei soli processi di formazione.

Condizione funzionamento	Emissione				
	CO ₂ %	CO %	HC ppm	NO _x ppm	PM mg/m ³
Minimo	1.0	0.15	200	50	10
Accelerazione	11	0.06	150	1000	100
Velocità costante	8	0.02	100	400	20
Decelerazione	--	--	100	50	10

Tabella 3 : concentrazioni degli inquinanti misurati allo scarico di vetture a motore Diesel in diverse condizioni di funzionamento del motore.

CAPITOLO 3

Attuali tecnologie di abbattimento delle emissioni nei Motori a Combustione Interna

1. Introduzione

Nel primo capitolo abbiamo visto come le normative europee che regolano le emissioni dei veicoli diventino sempre più stringenti nel corso degli anni incentivando lo sviluppo di tecnologie avanzate per il controllo delle emissioni prodotte dai motori a combustione interna, ciclo Otto e Diesel. In **figura 1** è possibile seguire qualitativamente l'andamento dei limiti di emissione di idrocarburi incombusti HC, ossidi di azoto NO_x e particolato PM sino alla normativa Euro 4.

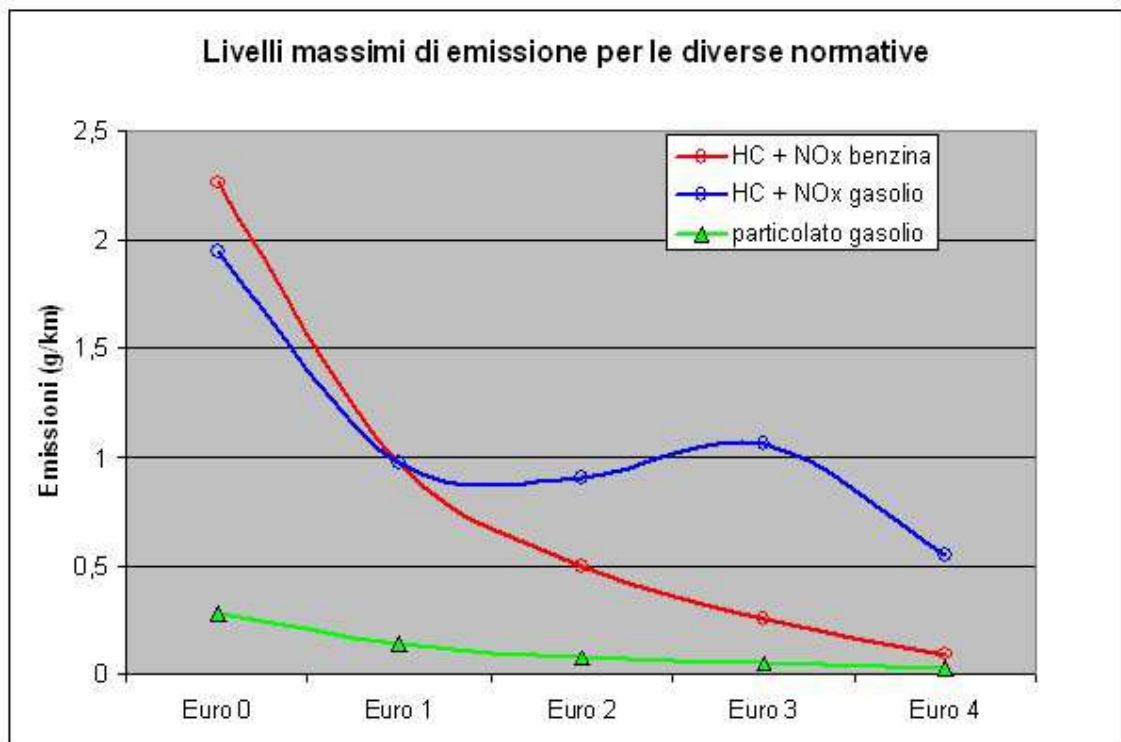


Figura 1 : Andamento dei limiti massimi di emissione di HC, NO_x e PM sino alla normativa Euro 4.

Fonte : <http://ecoalfabeta.blogosfere.it>

Osservando il grafico sembrerebbe che la tecnologia dai primi anni '90 (Euro 0) sino al 2005 (Euro 4) abbia quasi azzerato per la benzina le emissioni di idrocarburi incombusti, ossidi di azoto e particolato. Tuttavia occorre tenere presente che:

- dal 1991 al 2006 il numero totale di auto in circolazione è passato da 28 a 35 milioni
- la crescita è avvenuta essenzialmente nel settore diesel: da 4 a 11 milioni
- nello stesso periodo i km percorsi sono aumentati del 17% circa
- gli autocarri sono aumentati da 2,1 a 3,6 milioni

Tutti questi fattori hanno fatto sì che la riduzione dell'inquinamento sia stata assai meno pronunciata di quanto potrebbe fare sembrare il grafico sopra riportato, e in alcuni casi, l'inquinamento è perfino aumentato. La situazione più preoccupante riguarda l'emissione di particolato legata all'enorme crescita dei motori Diesel, in questo caso, la riduzione delle emissioni è stata totalmente vanificata dall'aumento del traffico e l'emissione di PM è cresciuta (**Figura 2**)

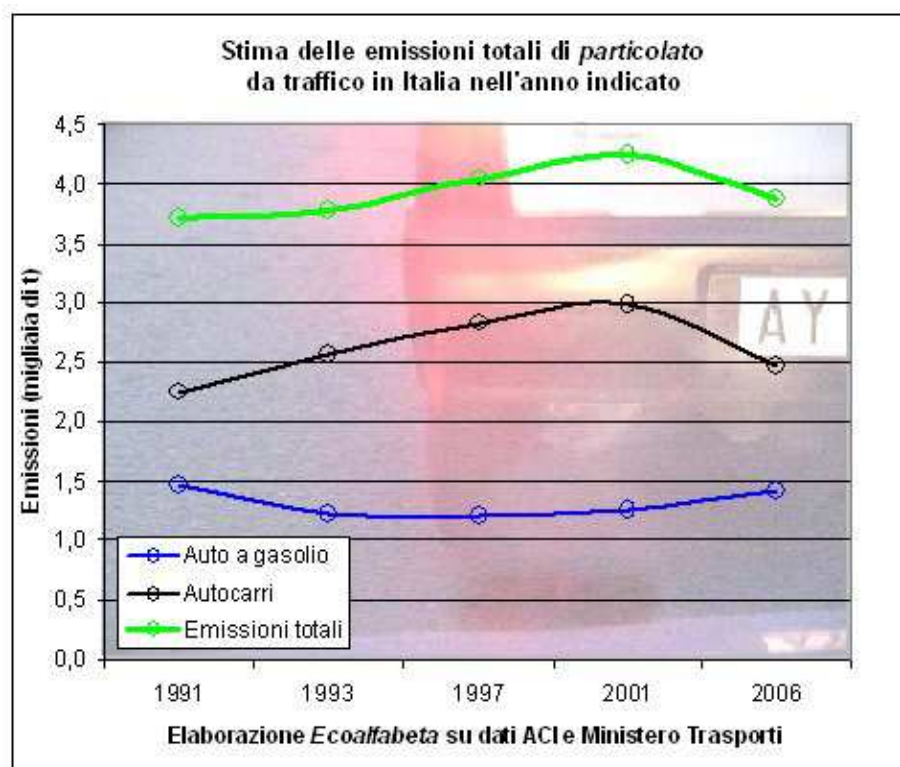


Figura 2: Emissioni totali di particolato da traffico in Italia.

Fonte: <http://ecoalfabeta.blogosfere.it>

Oggi, inoltre, molta attenzione viene posta nei confronti di un “nuovo” inquinante, l’anidride carbonica (CO₂), la cui riduzione appare fondamentale per contrastare il problema dell’aumento di concentrazione dei gas ad effetto serra nell’atmosfera.

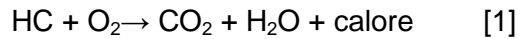
Le cause che portano alla formazione degli inquinanti scaricati da un motore sono molto complesse in quanto dipendono da parametri motoristici (rapporto A/C, regime di rotazione, condizioni di scarico, parametri di iniezione), dalle caratteristiche del combustibile (fisiche e chimiche) e dalle modalità di impiego del veicolo. Il controllo delle emissioni è reso ancora più complicato dalla necessità di cercare un soddisfacente compromesso tra le diverse esigenze quali prestazioni del motore, consumi e costi con l’ avere uno scarico “pulito”. Il problema viene quindi affrontato su diversi fronti conseguendo varie soluzioni parziali la cui somma consenta di rispettare i limiti imposti delle normative. I possibili interventi riguardano : combustibili, alimentazione (per ottenere una miscela A/C dalle caratteristiche più opportune), soluzioni innovative a livello di propulsore (es. motori ibridi), intervento a valle sui gas di scarico cercando di depurarli dagli inquinanti formati in precedenza. Ci occuperemo di descrivere gli sviluppi tecnologici in materia dei sistemi di post-trattamento dei gas di scarico per motori Otto e Diesel, in particolare : convertitori catalitici trivalenti e ossidanti, i convertitori de-NO_x e filtri antiparticolato.

2. Convertitori catalitici trivalenti per motori a ciclo Otto

I convertitori catalitici devono soddisfare le sempre più severe normative europee antinquinamento, garantendo il rispetto dei seguenti obiettivi progettuali:

- bassi valori del gradiente di temperatura all’interno del monolita
- temperature poco elevate del guscio esterno per non danneggiare organi adiacenti
- materiali isolanti sempre più efficienti
- elevata stabilità al corpo monolitico
- trascurabile influenza sulla potenza effettiva del motore
- ridotte emissioni acustiche
- lunga durata

Se il processo di combustione dell'idrocarburo (benzina) all'interno del cilindro avvenisse in modo ideale, la reazione produrrebbe solamente anidride carbonica e acqua, infatti :



La combustione reale però, come già accennato, è ben diversa, e porta alla formazione di molecole inquinanti e tossiche. Durante il processo sono due le problematiche riscontrate che discostano la combustione reale da quella ideale. La prima riguarda il fatto che la combustione avviene in modo esplosivo, questo comporta un'eccessiva velocità di reazione non permettendo alla stessa di completarsi cosicché nei gas di scarico, oltre all'anidride carbonica e acqua troviamo i prodotti di una combustione incompleta: monossido di carbonio e idrocarburi incombusti. La seconda è che alle alte temperature e pressioni della camera di scoppio (2400 °C, 10 atm), l'ossigeno oltre a bruciare la benzina può bruciare anche l'azoto N_2 dell'aria formando piccole quantità di monossido di azoto NO. Per risolvere questi problemi, è stata introdotta la marmitta catalitica (**Figura 3**), un piccolo reattore chimico incorporato nel sistema di scarico dell'automobile che mira ad abbattere gli inquinanti per mezzo di convertitori catalitici nei quali agiscono particolari sostanze chiamate catalizzatori (**Figura 4**) le quali sono in grado di accelerare notevolmente le reazioni di ossidazione e di riduzione anche a temperature relativamente basse (alle condizioni di scarico di ca.300°C) senza subire cambiamenti chimici permanenti.

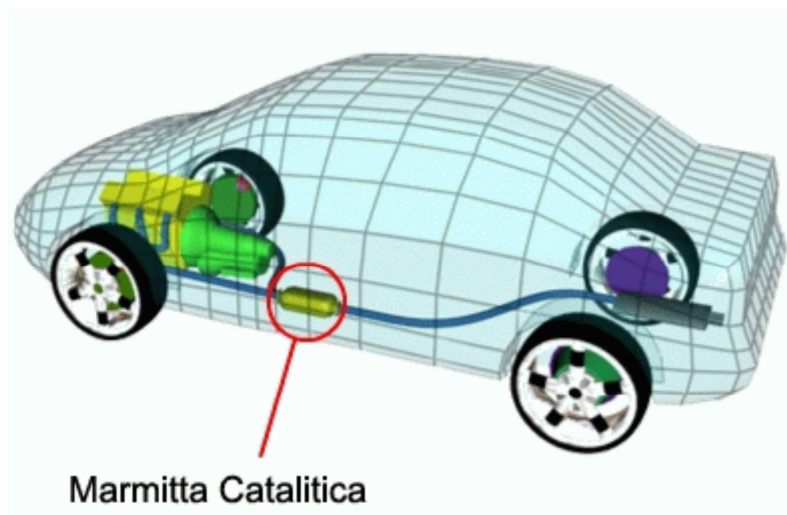


Figura 3: Posizione marmitta catalitica lungo il tubo di scarico.

Fonte : <http://www.pianetachimica.it>



Figura 4: convertitori catalitici in materiale ceramico aventi struttura a nido d'ape.

Fonte : <http://www.bartolimarmitte.com>

Nell'ultimo decennio per quanto riguarda i motori per autovetture a ciclo Otto a carica omogenea si è affermato l'impiego di convertitori catalitici trivalenti (TVC: Three Way Catalyst). Essi consentono la triplice azione di riduzione degli ossidi di azoto NO, ossidazione degli idrocarburi incombusti HC e ossidazione del monossido di carbonio CO.

Per massimizzare l'efficienza dei catalizzatori, occorre avere un'elevata area di esposizione al flusso dei gas. I gas vengono guidati da un involucro metallico attraverso i canali di un elemento cilindrico monolitico (formato da un solo blocco) in materiale ceramico avente struttura a nido d'ape. E' proprio tale struttura che presenta il vantaggio di avere un'ampia esposizione al contatto dei gas, piccole perdite di natura fluidodinamica e buona resistenza meccanica e termica.

I canali di passaggio per i gas sono rivestiti da un sottile strato di gamma-allumina (Al_2O_3) (**Figura 5**) che è un materiale estremamente poroso il quale consente l'incremento della superficie di contatto tra gas e solido (ca. 20-100 m² per grammo di gamma-allumina).

Lo strato poroso di gamma-allumina è impregnato di catalizzatori :

- platino Pt
- palladio Pd
- rodio Rh
- cerio Ce

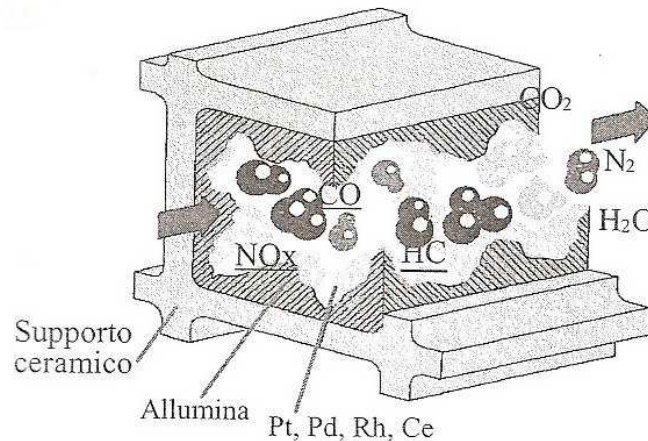


Figura 5: Schema di un convertitore catalitico trivalente.

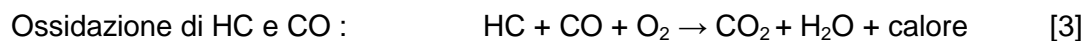
I catalizzatori sono metalli nobili che consentono di ottenere siti con elevata reattività per i processi di riduzione e ossidazione.

Il catalizzatore riducente è a base di rodio Rh e favorisce la decomposizione dell'ossido di azoto NO in N₂ e O₂ secondo la seguente reazione:



L'ossido di azoto NO non è una molecola molto stabile e a temperature comprese tra 300 e 900 °C può essere trasformato in N₂ e O₂ che risultano più stabili.

A valle del catalizzatore riducente si pone il catalizzatore ossidante (**Figura 6**), a base di palladio Pd, che utilizza l'ossigeno ancora presente nei gas di scarico per completare la combustione dei composti non completamente ossidati, HC e CO, secondo la reazione:



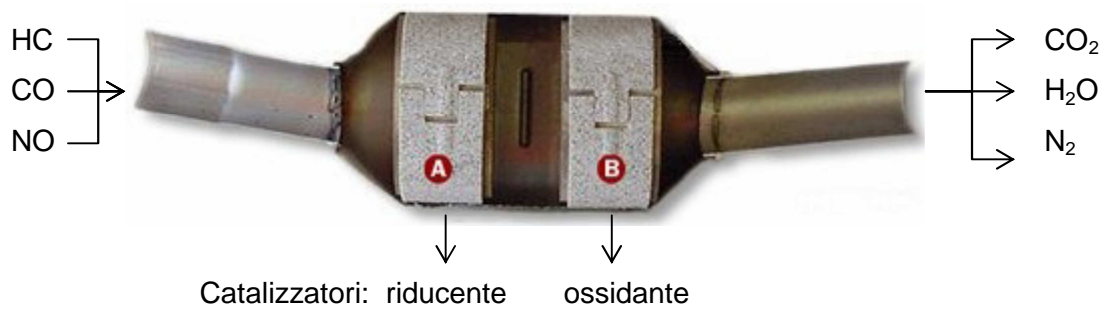


Figura 6: Schema generale di una marmitta catalitica.

Affinché l'azione catalitica risulti efficace, occorre un continuo adsorbimento dei reagenti sulla superficie delle cavità attive, seguito dalle reazioni chimiche e dalla fuoriuscita dei prodotti ottenuti.

Per il supporto metallico viene utilizzato il cosiddetto "S-type" (**Figura 7**) per la forma in cui vengono avvolti i fogli che lo costituiscono, in tal modo si ottiene una matrice monolitica che manifesta un'ottima stabilità meccanica alle alte temperature.

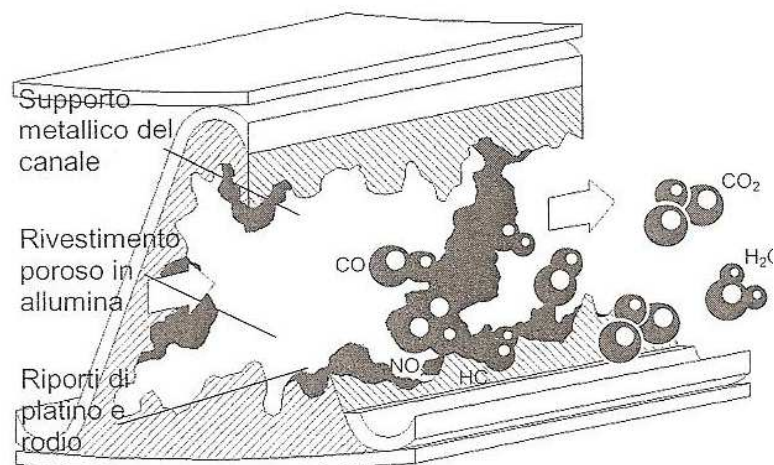
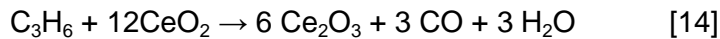
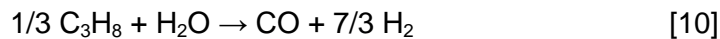
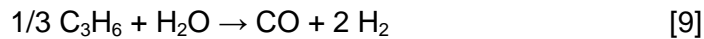
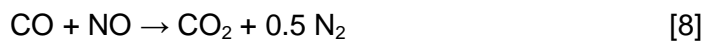
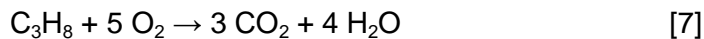
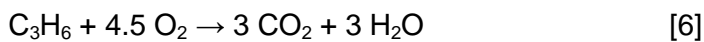


Figura7: esempio di supporto metallico S-type.

2.1.Processi chimici di un catalizzatore trivalente in dettaglio

I processi indicati sopra descrivono il processo di reazione catalitica in maniera generale. Analizziamo ora più dettagliatamente lo sviluppo dei principali reagenti e prodotti partendo dalle reazioni chimiche che li governano:



Le reazioni [4-8] sono esotermiche e producono una grande quantità di energia nei siti attivi di gamma-allumina. Tale energia viene trasferita al flusso di gas tramite processi di conduzione termica, convezione e irraggiamento dalla superficie del catalizzatore alla vena fluida. Le reazioni [4-7] rappresentano l'ossidazione catalitica, mentre la [8] rappresenta la riduzione.

Le reazioni [9-11] rappresentano la conversione degli idrocarburi HC e del monossido CO, [9], [10] sono di natura endotermica mentre la [11] è una reazione esotermica.

Le reazioni [12-14] mettono in evidenza l'accumulo e il rilascio di ossigeno da parte degli ossidi di cerio i quali consentono al catalizzatore di funzionare correttamente in presenza di oscillazioni del rapporto A/C di alimentazione e quindi di concentrazione di O₂ nei gas di scarico.

Insieme di processi di conversione reagenti – prodotti :

- 1- Trasporto di massa dei reagenti dal flusso di gas alla superficie esterna della matrice di scambio
- 2- Diffusione dei reagenti nella gamma-allumina
- 3- Adsorbimento dei reagenti sui siti attivi del catalizzatore
- 4- Reazioni sui siti attivi
- 5- De-adsorbimento delle molecole prodotte dai siti attivi del catalizzatore
- 6- Diffusione dei prodotti dal substrato poroso alla superficie esterna
- 7- Trasferimento di massa dei prodotti di combustione dalla superficie del catalizzatore al flusso dei gas di scarico

A causa dei processi descritti, la concentrazione dei reagenti nei siti attivi all'interno della gamma-allumina risulta minore rispetto a quella che si riscontra nel flusso di gas sulla superficie del monolita. Per contro, la concentrazione dei prodotti di conversione, è maggiore all'interno del substrato poroso rispetto a quella nel flusso di gas. Le differenze che si vengono a creare nella concentrazione e nelle temperature, costituiscono la forza motrice per i vari passi dell'intera sequenza : diffusione, trasporto di massa, scambio termico.

2.2. Efficienza dei convertitori catalitici trivalenti

Affinché il convertitore catalitico manifesti un'elevata efficienza, è necessario che il motore venga alimentato mediante un rapporto di miscela A/C molto vicino a quello stechiometrico (rapporto A/C uguale a quello che chimicamente consentirebbe l'intera reazione di tutto il combustibile con l'aria) infatti : un eccesso di O₂ nel gas combusto rende difficile la riduzione degli ossidi di azoto NO_x mentre un suo difetto, comporta minor probabilità di ossidazione del CO e HC (**Figura 8**).

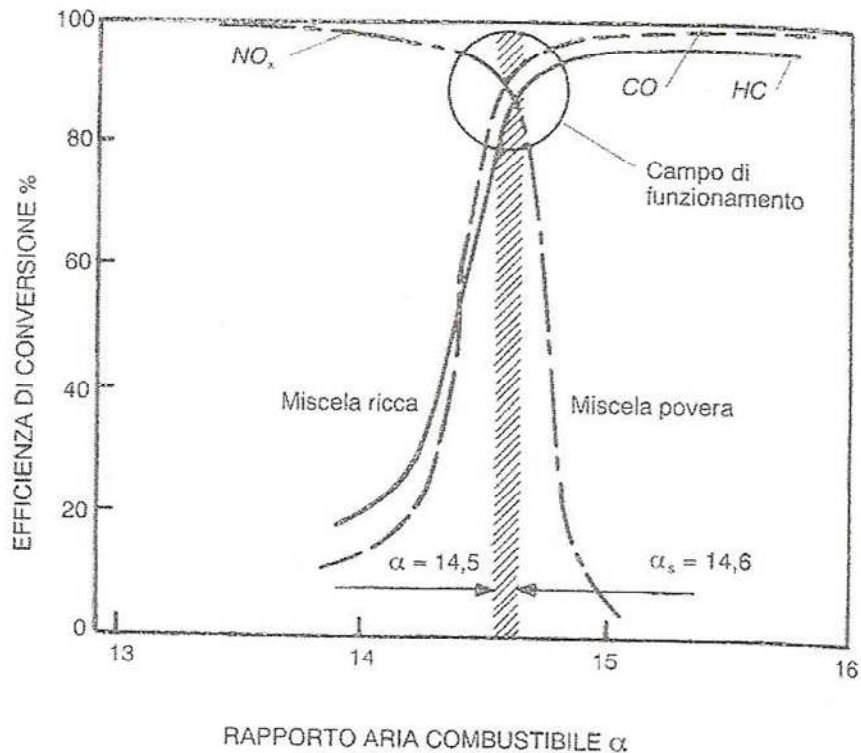


Figura 8: Andamento dell'efficienza di conversione di CO, NO_x, HC in un convertitore catalitico trivalente, in funzione del rapporto aria/combustibile $\alpha = A/C$.

Osserviamo che efficienze maggiori dell' 80% si ottengono solo se il motore viene alimentato con un rapporto A/C ristretto al campo di valori di ca. $0.1 \text{ Kg}_{\text{aria}} / \text{Kg}_{\text{combustibile}}$ cioè per un rapporto vicino a quello stechiometrico. Una precisione tale è stata raggiunta con gruppi d'iniezione dotati di un sistema di controllo ad anello chiuso (utilizzano come segnale di controllo in retroazione quello fornito da un sensore dell'ossigeno O₂ presente nei gas di scarico). La centralina elettronica presente nella struttura del veicolo riceve il segnale dalla sonda di O₂ (sonda lambda) la quale indica se il motore sta funzionando con miscela magra (rapporto A/C maggiore dello stechiometrico) oppure grassa (rapporto A/C minore dello stechiometrico). A seconda dell'informazione ricevuta, il sistema provvederà di conseguenza ad iniettare la giusta quantità di combustibile affinché il rapporto A/C si mantenga attorno al valore stechiometrico richiesto.

Un secondo parametro che influenza l'efficienza del convertitore è il tempo di permanenza dei gas al suo interno. Tale tempo dipende dal valore assunto dal parametro caratteristico denominato velocità spaziale e definito come rapporto tra la portata volumetrica dei gas di scarico ed il volume del convertitore.

Fissato il suo valore massimo (valore tipico $20-40 \text{ s}^{-1}$), si ricava il volume necessario ed il tempo minimo di residenza dei gas nella marmitta catalitica.

Un terzo parametro di efficienza è la temperatura di funzionamento del convertitore. Per garantire elevate efficienze, dovrebbe sempre funzionare in un intervallo di temperatura compreso fra 300 e $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Per valori superiori vi è il problema di sinterizzazione (compattazione) degli elementi catalizzatori con il substrato con conseguente aumento della velocità di invecchiamento del catalizzatore mentre per valori inferiori, l'efficienza di conversione risulta via via più bassa. Questo induce a collocare la marmitta catalitica a monte dei silenziatori e ad una distanza opportuna dalle valvole di scarico dei cilindri perché possa lavorare nel campo di temperature ottimali.

Infine il degrado del catalizzatore nel tempo è dovuto "all'avvelenamento" dei siti attivi ad opera di: eventuali composti antidetonanti a base di piombo (oggi eliminati dalle benzine), anidride solforosa dovuta all'ossidazione dello zolfo presente in piccole quantità nelle benzine, additivi al fosforo usati nei lubrificanti e altri fattori. L'interazione di questi veleni con gli elementi catalizzatori porta ad una riduzione dell'area efficace del convertitore catalitico secondo processi raramente reversibili.

2.3. Il problema della disuniformità del flusso

La disuniformità del flusso di gas sulla sezione frontale del convertitore (vedi **figura 9**) causa un incremento localizzato di temperatura. Tale disuniformità è da attribuire al gradiente radiale di velocità che sulla sezione frontale è dovuto alla presenza del cono diffusore a monte del monolita il quale provoca il distacco di vena sulle pareti del divergente. In questo modo la maggior parte del gas evolve in una zona limitata del convertitore (in genere attorno all'asse di simmetria) esponendo questa zona a condizioni di funzionamento molto severe: quando la parte centrale della marmitta catalitica è completamente deattivata, la zona periferica si trova in condizioni quasi perfette e tale fenomeno comporta la sostituzione dell'intero dispositivo per soddisfare le normative sulle emissioni.

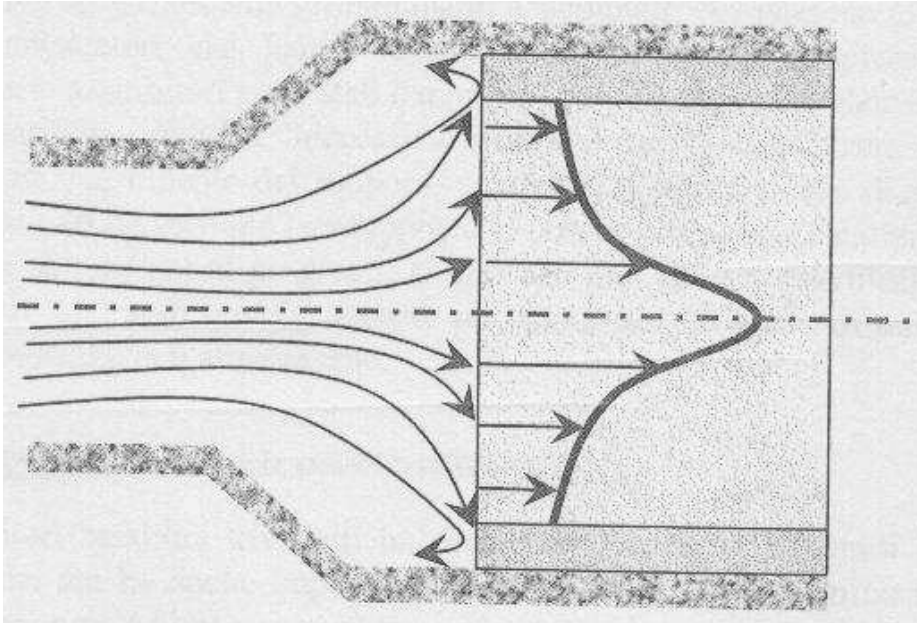


Figura 9: *disuniformità del flusso di gas sulla sezione frontale del convertitore e relativo incremento localizzato di temperatura.*

2.4. Il problema del light-off del convertitore catalitico e sviluppi tecnologici

Al momento dell'avviamento a freddo del motore, si pone il problema della scarsa efficienza di conversione alle basse temperature. In questo periodo di tempo risultano determinanti l'inerzia termica del convertitore e la sua distanza dalle valvole di scarico al fine di un suo rapido riscaldamento. Il light-off rappresenta l'intervallo di tempo del convertitore nel quale si raggiunge la temperatura di innesco del sistema, cioè quella in corrispondenza della quale l'efficienza di conversione raggiunge il 50 %. E' constatato che la maggior parte degli inquinanti viene emessa durante il primo periodo, comprendente l'avviamento a freddo. Più del 60% di CO e HC vengono prodotti nei primi 100 s del ciclo di prova europeo (ECE). Una soluzione promettente per ovviare il problema è stata riscontrata nell'aggiunta di uno o più convertitori (uno per gruppo di cilindri) a monte del principale che è posto sotto il pianale della vettura e molto vicini alle valvole di scarico dei cilindri affinché possano essere rapidamente attivi a causa delle elevate temperature in quell'area. In **figura 10** viene mostrata una soluzione adottata da un motore 2.0l 4 cilindri Alfa Romeo dotato di sistema di scarico con due pre-catalizzatori metallici e di un catalizzatore principale ceramico.

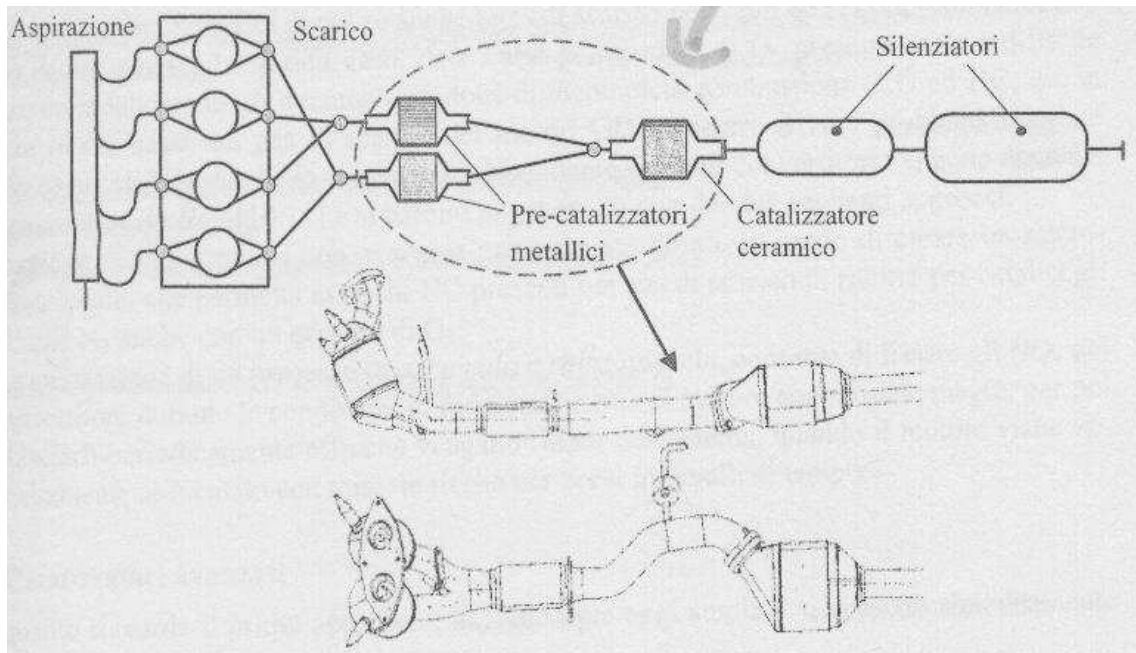


Figura 10: sistema di scarico con due pre-catalizzatori metallici e un catalizzatore principale ceramico (motore 2.0l 4 cilindri Alfa Romeo).

I progressi tecnologici riguardanti i convertitori monolitici trivalenti sono stati sviluppati nei seguenti ambiti :

- 1- realizzazione di monoliti con supporti ceramici a pareti sempre più sottili (da 2mm a 0,5mm): si attenua così l'inerzia termica del convertitore con una maggiore area libera frontale ed un più alto numero di celle per unità di area della sezione trasversale.
- 2- nuovi rivestimenti catalizzanti, più efficienti, in particolare si è dimostrato che il palladio Pd può esercitare un'azione ossidante simile a quella del platino Pt con un'elevata sensibilità ai processi di avvelenamento, ma con il vantaggio di una più elevata stabilità ad elevata temperatura, una minore temperatura di innesco dell'azione ossidante e minore costo.
- 3- Introduzione di assorbitori a base di zeoliti. Gli zeoliti sono silicati doppi di metalli alcalini e alluminio che possono includere nei loro interstizi del reticolo

cristallino diversi tipi di molecole in particolare sono in grado di trattenere inquinanti (principalmente HC) durante la parte fredda del ciclo di prova. Quando gli zeoliti si riscaldano, rilasciano gli inquinanti che possono essere convertiti dai catalizzatori che nel frattempo hanno raggiunto la loro temperatura di innesco.

3. I convertitori de-NO_x

L'impiego di convertitori catalitici trivalenti ha consentito il rispetto dei limiti delle emissioni inquinanti previsti dalle norme ma, allo stesso tempo, ha imposto ai motori a ciclo Otto di utilizzare miscele con rapporto A/C prossimo al valore stechiometrico per ottenere un'elevata efficienza di conversione dei principali inquinanti (CO, HC, NO_x). Per diversi anni lo sviluppo tecnologico in campo motoristico ha riguardato prevalentemente i motori Diesel mentre poco rilevanti sono state le innovazioni apportate ai motori a benzina. Recentemente si registra una sensibile introduzione di novità per i motori a ciclo Otto. La spinta verso lo sviluppo di questi propulsori deriva proprio da alcune necessità manifestate dai motori a gasolio e dalla riduzione della loro convenienza economica rispetto ai benzina. Le normative antinquinamento sempre più severe e restrittive, richiedono l'applicazione (sui motori diesel) di dispositivi particolarmente costosi e complicati (filtri antiparticolato, candele, turbine a geometria variabile). Questa situazione determina complicazioni costruttive con aumento dei costi di produzione che ha convinto alcune case automobilistiche a orientarsi maggiormente verso i motori a benzina. Negli ultimi anni si è prestata attenzione nel ridurre i consumi specifici dei motori e di conseguenza, alla riduzione di emissioni del "nuovo inquinante" ovvero l'anidride carbonica CO₂.

Le tecnologie sviluppate hanno portato alla nascita dei motori ad iniezione diretta, chiamati motori GDI (gasoline direct injection) in cui la benzina anziché essere iniettata nei condotti di aspirazione, viene "spruzzata" direttamente all'interno della camera di combustione. I problemi tecnici riscontrati nei primi motori a benzina a iniezione diretta (GDI Mitsubishi) dipendevano sostanzialmente dalla necessità di dover usare benzine con tenore di zolfo alto e di dover utilizzare sistemi di combustione poveri, miscele fortemente magre (rapporto A/C superiore a quello stechiometrico ca. 30÷40). I motori GDI ricorrono alla stratificazione della carica nel cilindro, con valori di A/C locali quasi prossimi al rapporto stechiometrico, ma via via crescenti sino a valori notevolmente

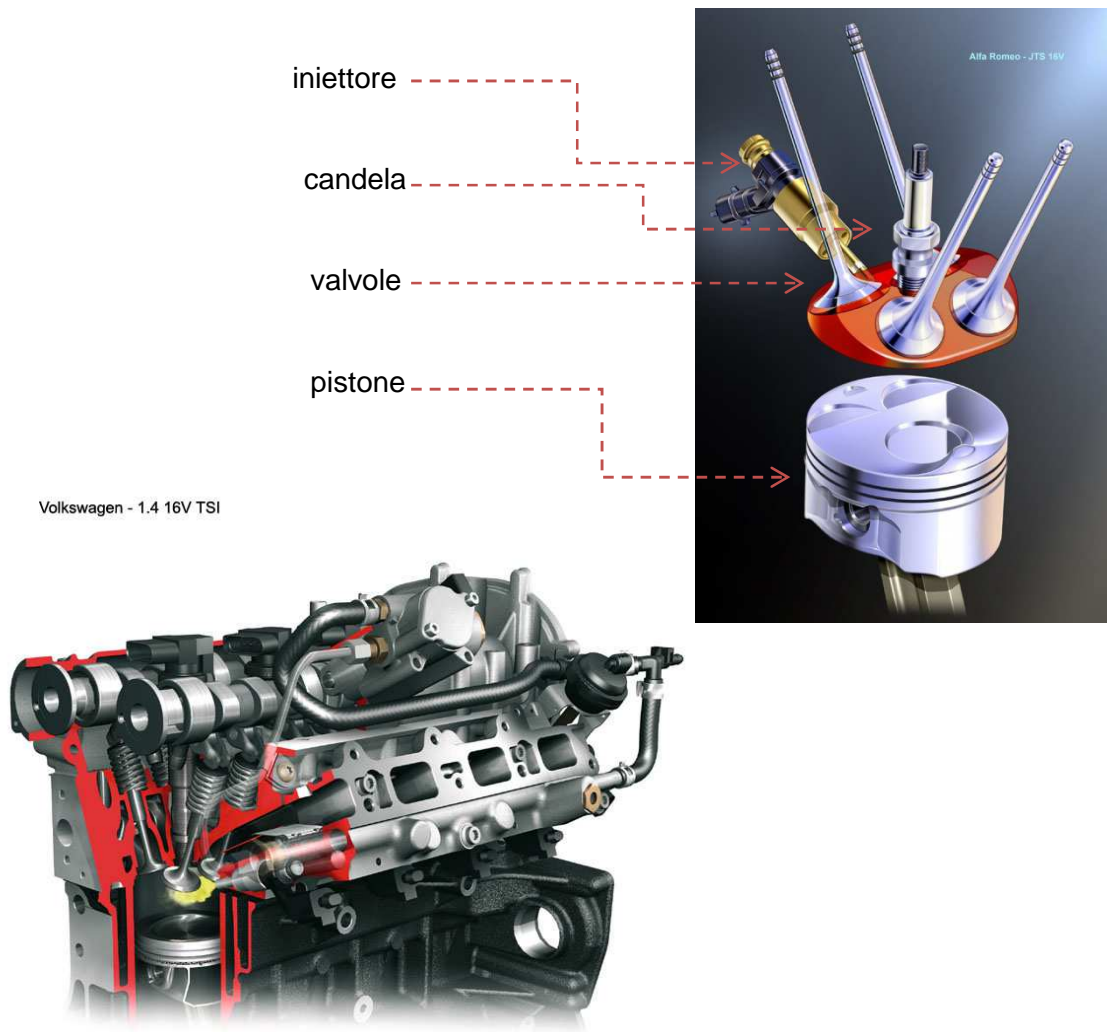
magri allontanandosi dalla candela. Si ha così, in alcune regioni periferiche della camera di combustione, la presenza di sola aria e ciò consente di ottenere, vicino agli elettrodi, le condizioni favorevoli all'avvio della combustione e alla propagazione del fronte di fiamma che si sviluppa anche nelle zone maggiormente magre. La stratificazione della carica è stata raggiunta mediante l'iniezione diretta di benzina nel cilindro insieme ai moti turbolenti della carica ottenuti grazie alla particolare geometria del pistone, della camera di combustione e dei condotti di alimentazione.

Le unità propulsive a iniezione diretta includono tra i loro vantaggi:

- 1- bassi consumi (tipici dei Diesel) determinati dal fatto che il carburante brucia completamente nella camera di scoppio senza subire perdite nei condotti di aspirazione,
- 2- elevato "rapporto di compressione", che migliora il rendimento e le prestazioni favorendo la guidabilità e la prontezza del motore;
- 3- basse emissioni di inquinanti (CO, HC, NO_x).

I motori a iniezione diretta di benzina trovano il giusto compromesso in abbinamento ad un turbocompressore o ad un compressore volumetrico, meglio ancora se i due dispositivi sono accoppiati e collegati in serie (es: VW 1.4 TSI). Tale soluzione può fornire potenze elevate con cilindrata ridotta. Grazie all'applicazione dell'iniezione diretta vengono risolte alcune problematiche di cui soffrivano i primi motori turbo a benzina (vetture anni '80), caratterizzati da molta potenza, ma poco elastici ed elevatissimi consumi di carburante. Il rovescio della medaglia, per i propulsori GDI, potrebbe consistere nella maggiore complessità costruttiva, nei maggiori costi (ci avviciniamo a quelli dei turbodiesel) e nella richiesta di riparazioni più difficili e onerose. Molti tra i maggiori gruppi automobilistici hanno intrapreso la via di nuovi sviluppi sui motori a benzina. Tra le case maggiormente impegnate citiamo: Mitsubishi, che da circa dieci anni ha introdotto i motori GDI, Alfa Romeo (**Figura 11**) con i motori JTS, il gruppo Volkswagen con i motori FSI e TSI (**Figura 11**), il gruppo BMW e Fiat con i nuovi propulsori T-Jet.

Figura 11: particolare di un motore ad iniezione diretta Alfa Romeo JTS e Volkswagen TSI.



Fonte : <http://www.virtualcar.it>

Tuttavia, nonostante i vantaggi riguardanti la riduzione di emissioni con questa tipologia di motori a benzina è comunque necessario il post/trattamento dei gas mediante convertitori catalitici per soddisfare i limiti imposti dalle normative. In questo caso però data l'elevata concentrazione di O_2 presente nei gas combusti, i convertitori catalitici trivalenti descritti risultano inadeguati, non essendo in grado di convertire con elevata efficienza gli NO_x . Oggi lo studio è improntato su una nuova generazione di convertitori, si tratta dei convertitori catalitici de- NO_x in grado di "pulire" anche gas di scarico derivanti da una combustione di miscele molto magre in cui l'alta concentrazione di O_2 rende difficile l'eliminazione degli ossidi di azoto.

I convertitori de- NO_x si basano su uno dei seguenti approcci:

- **Catalizzatori avanzati :**
l'impiego di catalizzatori con avanzate proprietà strutturali, in grado di creare un microclima locale, che permetta ai pochi HC presenti nei gas di scarico di ridurre per catalisi gli NO_x ad N_2 anche con eccesso di O_2 .
- **Accumulo e riduzione degli NO_x :**
la realizzazione di un processo di accumulo e riduzione che consente di fissare gli NO_x nel convertitore durante le condizioni di funzionamento del motore con miscele magre, per poi rilasciarli periodicamente affinché vengano ridotti nel sistema, quando il motore viene appositamente alimentato con miscele ricche per brevi intervalli di tempo.

3.1.Catalizzatori avanzati

In questa categoria le tecnologie studiate si possono sinteticamente dividere nelle seguenti due categorie :

- a) Semplice flusso dei gas combusti su di un letto impregnato di opportuni catalizzatori (catalisi passiva)
- b) Uso di catalizzatori con l'aggiunta di piccole quantità di specie riducenti come HC incombusti, CO, H_2 ecc. (catalisi attiva)

Catalisi passiva : per eliminare gli NO_x in condizioni passive, si utilizzano come riducenti solamente gli idrocarburi HC presenti nei gas di scarico. Per ottenere una riduzione efficace occorre disporre di un rapporto tra il numero di moli di HC e quello di NO_x sufficientemente elevato (ca. 6÷10). In realtà la quantità di HC disponibile in ogni istante dipende dalle condizioni di funzionamento del motore che in genere è bassa in quanto l'ambiente risulta ossidante proprio quando la quantità di NO_x è elevata e viceversa. Tuttavia, l'impiego di opportune sostanze catalizzanti può favorire la conversione degli NO_x anche con un rapporto HC/ NO_x poco favorevole. I catalizzatori sviluppati per la riduzione degli NO_x ad N_2 in presenza di O_2 si possono dividere in due gruppi: a bassa temperatura e ad alta temperatura.

Quelli a bassa temperatura utilizzano formulazioni a base di platino Pt e mostrano un picco di conversione per gli NO_x attorno ai 200÷220 °C. In questo intervallo di temperature gli HC tendono a combinarsi preferibilmente con gli NO_x piuttosto che con l'ossigeno libero.

I catalizzatori ad alta temperatura presentano un picco nella conversione degli NO_x a temperature al di sopra dei 350°C . Essi sono generalmente costituiti da una base di ossidi metallici (Pt, Cu, Ir) con l'aggiunta di zeoliti o altri supporti acidi. La struttura degli zeoliti è tale da permettere di trattenere gli elementi riducenti (gli HC incombusti) durante le parti più ricche e fredde del ciclo di prova, caratterizzate dalla produzione di pochi NO_x . Gli HC accumulati sono quindi disponibili per reagire con gli NO_x che si formano nelle altre parti del ciclo.

Catalisi attiva : non ci si limita a sfruttare l'azione dei catalizzatori, si introducono anche specie riducenti addizionali nei gas di scarico. Per questo vengono sperimentati diversi modi di incrementare attivamente la quantità di HC incombusti nei gas di scarico, iniettando combustibile o nel cilindro (post-iniezione) o direttamente nel flusso dei gas di scarico a monte del catalizzatore. Questi interventi contribuiscono ad accrescere il rapporto HC/ NO_x e quindi favoriscono la conversione degli NO_x , ma comportano un aumento del consumo di combustibile e talvolta anche delle emissioni di HC allo scarico. I catalizzatori attivi presentano un'efficienza di conversione decisamente superiore (ca. doppia) di quella dei passivi. Nonostante i continui progressi, entrambi questi tipi di convertitori non sono ancora del tutto pronti per un loro impiego industriale.

3.2. Accumulo e riduzione degli NO_x

Questa tecnologia è basata sui convertitori ad accumulo e riduzione degli NO_x chiamati anche trappole de- NO_x e rappresenta un'evoluzione dei catalizzatori trivalenti classici ai quali vengono aggiunte particolari sostanze in grado di fissare gli NO_x ed aventi una scarsa capacità di azione sull' O_2 . La funzione di queste particolari sostanze sono descrivibili dalle due seguenti fasi, visibili anche in **figura 12** :

- 1- Accumulo degli NO_x presenti nei gas di scarico nel convertitore, durante il funzionamento del motore con miscela magra, ad opera di agenti fissanti costituiti principalmente da ossidi di metalli alcalini (indicati in **figura 12** con MO).

L' NO presente viene dapprima ossidato ad NO_2 mediante l'azione catalitica svolta dal platino e poi viene accumulato come nitrato di metalli alcalini $\text{M}(\text{NO}_3)_2$.

2- Rilascio e riduzione degli NO_x durante il funzionamento del motore con miscela ricca. Il sistema di controllo dell'alimentazione porta il motore a marciare in condizioni di miscela ricca per brevi intervalli di tempo (es. 1s ogni 30s di funzionamento con miscela magra). Nei gas di scarico si hanno allora momentaneamente prodotti di parziale ossidazione come : CO, HC, H_2 .

Questi composti (e principalmente CO), esercitano un triplice effetto :

- fissano l' O_2 (penetrato negli elementi di accumulo)
- producono il rilascio degli NO_x (trasformando i nitrati di metalli alcalini in carbonati)
- riducono l' NO_x in N_2 (sfruttando l'azione catalitica del rodio Rh)

Il limite di questi convertitori è il loro funzionamento alle elevate temperature. Infatti per temperature maggiori ai 750°C il bario, interagisce col materiale di supporto riducendone la sua capacità di assorbimento. Inoltre una seconda problematica deriva dallo zolfo presente nel combustibile che può avvelenare gli elementi assorbenti in quanto l' SO_2 , interagisce con essi in modo analogo all' NO_2 . Una volta fermati, i solfati sono poi termodinamicamente più stabili dei nitrati, per cui l'avvelenamento da zolfo è difficile da eliminare. Per questo motivo si è cercato di ridurre il contenuto di zolfo dalle benzine europee (valore che era piuttosto alto se confrontato con le benzine giapponesi). I convertitori de- NO_x ad assorbimento sono quelli che attualmente presentano la più elevata efficienza di conversione e quindi hanno la maggiore possibilità di realizzazione su scala industriale.

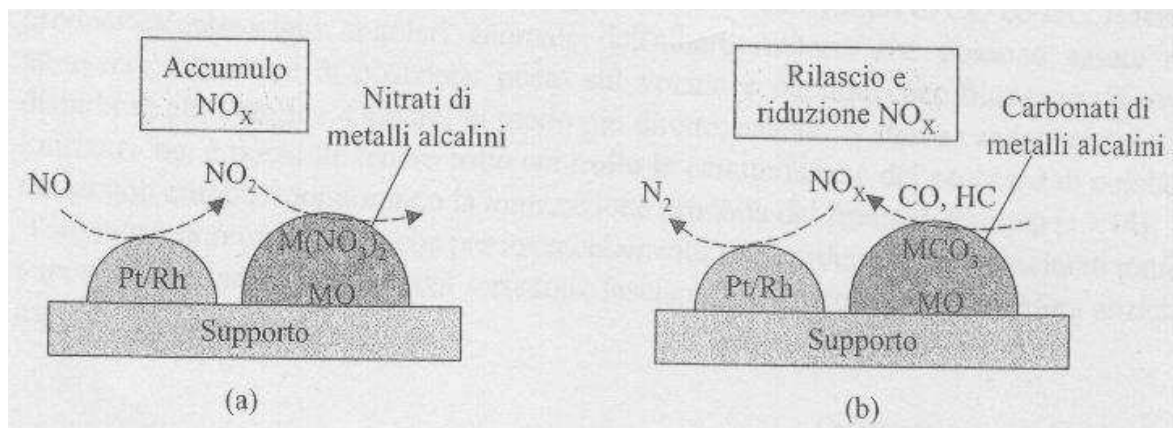


Figura 12: schematizzazione del principio di funzionamento dei convertitori ad accumulo e riduzione degli NO_x.

4. I catalizzatori DOC e i filtri di particolato DPF per motori Diesel

Come già accennato in precedenza le emissioni dei motori a ciclo Diesel, risultano problematiche per quanto riguarda le elevate concentrazioni di ossidi di azoto NO_x e di particolato PM, mentre le emissioni di idrocarburi incombusti HC, monossido e biossido di carbonio risultano di gran lunga inferiori rispetto a quelle dei motori a ciclo Otto. Il particolato indica l'insieme delle particelle liquide e/o solide generate come prodotti di incompleta combustione e portate in sospensione dai gas di scarico. Nei motori Diesel il particolato è costituito principalmente da particelle carboniose sulle quali sono aggregati composti organici ad alta massa molecolare. La quasi totalità di particolato proviene dalla incompleta combustione degli idrocarburi del combustibile (gasolio) mentre una minima parte è derivante dalla combustione dell'olio lubrificante. Il processo di formazione e sviluppo del particolato ha luogo all'interno del cilindro durante tutta la fase di combustione, mentre il solo processo di sviluppo continua anche durante la fase di espansione e di scarico.

4.1. Struttura del particolato nei motori Diesel

Il particolato nei motori Diesel (**Figura 13**) è costituito da una raccolta di particelle primarie (sferule) agglomerate in aggregati (particelle). Le singole particelle variano in apparenza da grappoli di sferule a catene di sferule. I grappoli possono contenere sino a 4000 sferule. Occasionalmente vengono riscontrati idrocarburi liquidi e particelle di solfato. Le sferule sono costituite da materiale carbonioso e sono generate dalla combustione. Il diametro varia tra 10-80 nm con la maggioranza che varia tra 15-30 nm.

Per temperature superiori ai 500°C le singole particelle sono costituite principalmente da grappoli di numerose sfere di carbonio, con una piccola parte di idrogeno.

Quando la temperatura scende al di sotto, cioè nelle fasi più avanzate dell'espansione e durante la fase di scarico, le particelle si rivestono assorbendo composti organici ad elevato peso molecolare i quali includono: idrocarburi incombusti, idrocarburi ossigenati e idrocarburi poliaromatici. Le dimensioni del particolato allo scarico variano tra 10-200 nm (**Figura 14**). Ricordiamo che la pericolosità del particolato cresce al diminuire delle dimensioni, infatti con la riduzione del diametro medio delle particelle, si riduce la ritenzione da parte delle narici ed aumenta quella da parte dei bronchi e dei polmoni oltre ad aumentare il tempo di sospensione nell'aria e quindi la probabilità di inalazione.

Generalmente le particelle con dimensioni maggiori (diametro medio di 100-200 nm), danno il maggiore contributo in termini di massa totale, mentre quelle con diametro minore (10nm) sono le più numerose e le responsabili dei danni alla salute.

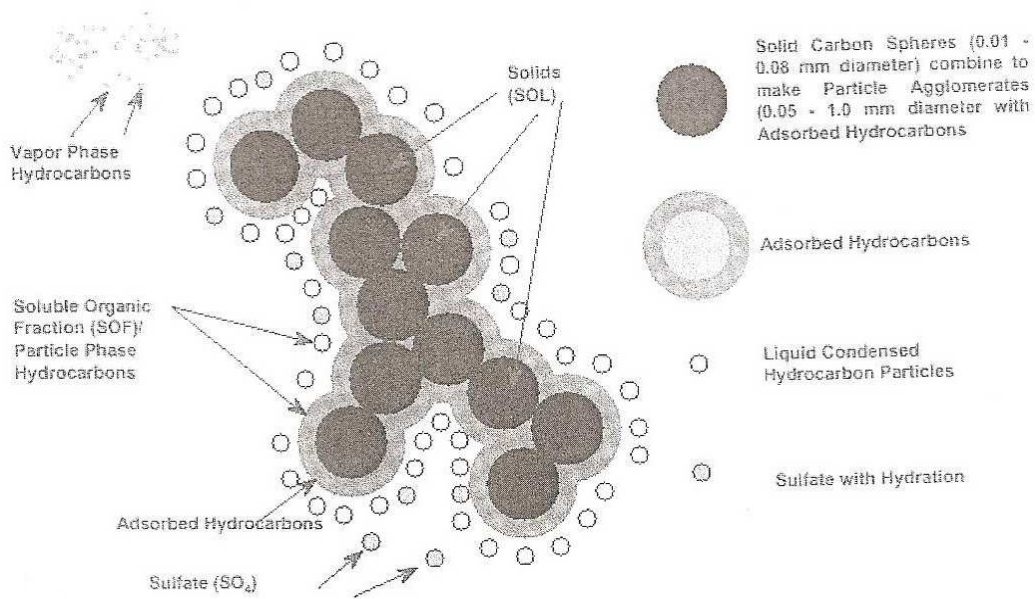


Figura 13 : *struttura del particolato nei motori Diesel.*

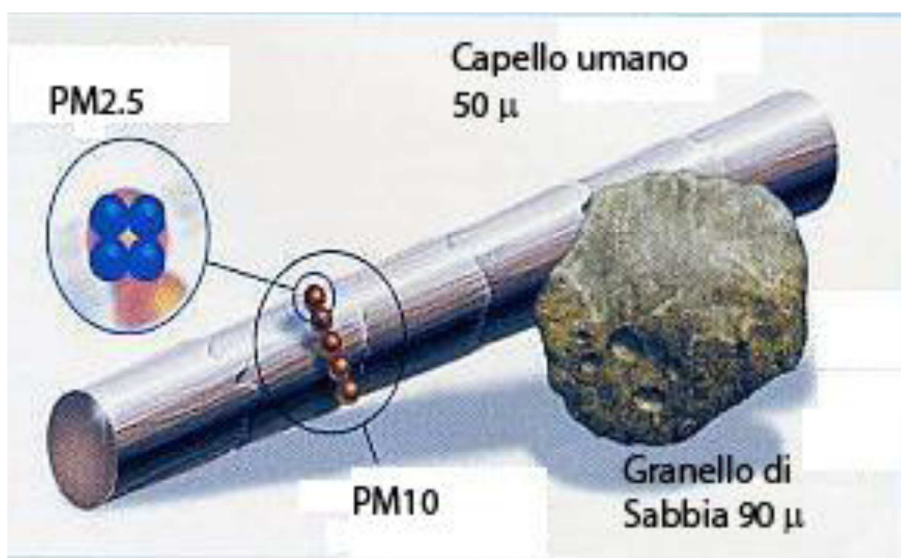


Figura 14 : *confronto di particolato con le dimensioni di un capello umano.*

4.2.Catalizzatori ossidanti DOC e filtri di particolato DPF

I limiti di emissioni nei motori a ciclo Diesel possono essere soddisfatti dalle marmitte catalitiche ossidanti (DOC : Diesel Oxidation Catalyst) che permettono l'ossidazione, a seconda del tipo di motore, dal 30% all' 80% delle emissioni gassose di HC e dal 40% al 90% di CO. Risultano invece inalterate le emissioni di NO_x in quanto la loro conversione, può avvenire solamente in ambiente riducente che non è presente nei gas di scarico dei motori Diesel ricchi invece di O₂ (ambiente ossidante).

Per poter garantire il rispetto dei limiti, a valle del convertitore catalitico ossidante viene posto il filtro di particolato denominato DPF: Diesel Particulate Filter (**Figura 15**).

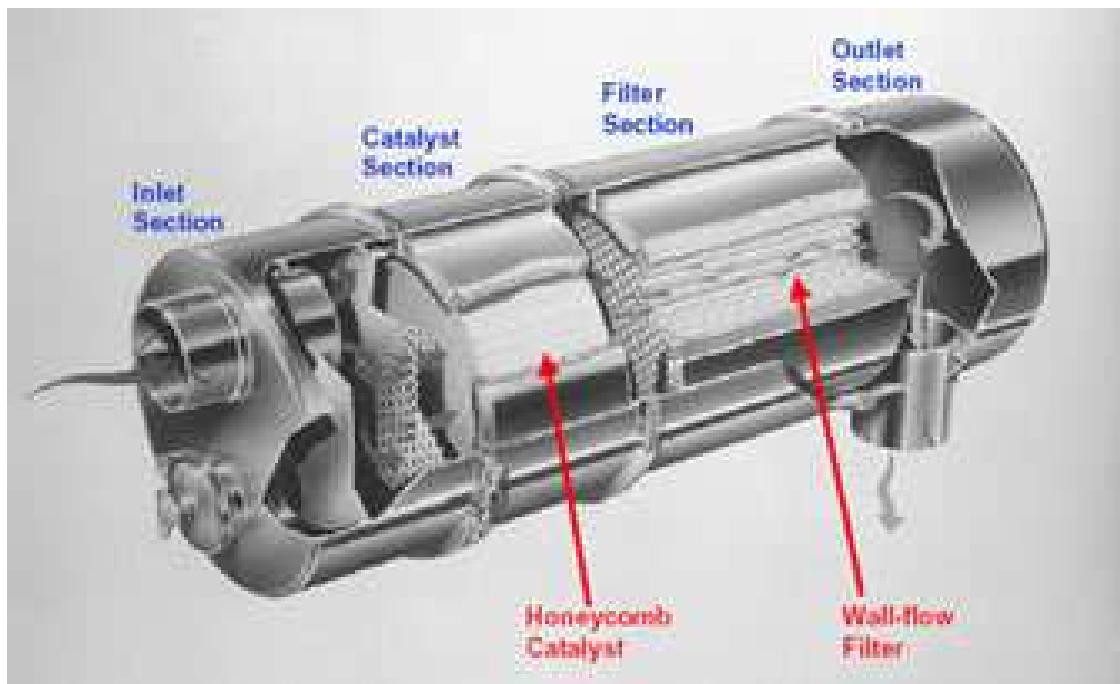


Figura 15 : Sistema dotato di catalizzatore ossidante DOC e filtro di particolato (DPF).

Fonte : <http://www.hcdoes.org/airquality>

Il primo elemento del sistema è rappresentato da un DOC (**Figura 15**). I DOC sono simili ai convertitori catalitici già descritti nei motori a ciclo Otto.

Il costituente della marmitta è sempre un monolita ceramico, sul quale viene depositato il catalizzatore. Gli elementi più diffusi che vengono impiegati per ottenere l'effetto catalizzante sono il palladio o il platino oppure, talvolta, una combinazione dei due. La superficie sulla quale vengono dispersi i catalizzatori dovrà essere più ampia possibile in modo tale da massimizzare i contatti con emissioni liquide e gassose. Inoltre, l'impiego del metallo come substrato, consente di ottenere pareti più sottili, ovvero un maggior numero di celle per unità di superficie, maggiore resistenza e minore contropressione.

Una problematica riguardante l'uso dei DOC è che questi convertono anche il biossido di zolfo SO_2 in triossido di zolfo SO_3 il quale, a contatto col vapore acqueo, può portare alla formazione di particelle di acido solforico e di solfati solidi che si sommano al particolato emesso così da non garantire più il rispetto dei limiti imposti dalle normative. Una parziale soluzione a questo problema deriva dall'impiego di combustibili che presentano un basso contenuto di zolfo. Attualmente, la tecnologia presente sul mercato consente di realizzare catalizzatori ossidanti che ossidano solamente CO e HC ma non il biossido di zolfo.

Una seconda problematica dei DOC è rappresentata dal loro degrado che è legato alla presenza nello scarico di varie sostanze quali additivi incombusti (zinco, fosforo, magnesio) presenti nell'olio con funzione lubrificante. Anche in questo caso la vita utile del DOC può essere allungata impiegando lubrificanti a basso contenuto di additivi incombustibili.

I DOC consentono quindi l'abbattimento di una importante frazione di particolato, tuttavia, come abbiamo visto, col passare degli anni le normative europee sulle emissioni sono diventate sempre più severe, cosicché per garantire il rispetto della normativa Euro4, è diventata indispensabile l'aggiunta di un filtro di particolato (o trappola) denominata DPF : Diesel Particular Filter o più comunemente FAP : Filtro Anti-Particolato (**Figura 16**).

Il FAP è sostanzialmente un setto poroso in grado di trattenere gran parte del particolato evitandone la dispersione nell'ambiente.



Figura 16 : *struttura di un filtro di particolato.*

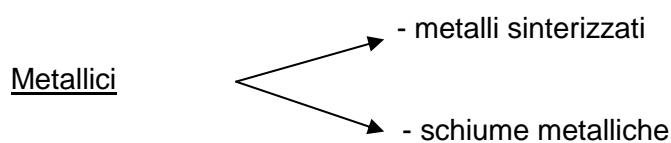
Fonte : <http://www.removemydpf.co.uk>

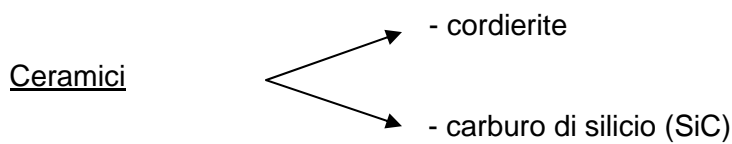
A seguito dell'intrappolamento di particolato, il filtro tende a raggiungere la saturazione in breve tempo e provoca un aumento significativo della contropressione allo scarico che causa, oltre ad un aumento dei consumi, anche il mal funzionamento del motore.

Risulta quindi indispensabile l'accoppiamento al FAP di un dispositivo che consenta di rigenerare il supporto filtrante, eliminando il particolato accumulato. Il processo di rigenerazione verrà descritto nel prossimo paragrafo.

Per quanto riguarda la prestazione del DPF o FAP essa viene valutata in termini di costo, efficienza del filtraggio, possibilità di rigenerazione, resistenza a sollecitazioni (termiche) e cadute di pressione e dipende da: 1) tipologia di materiali impiegati e 2) dalle geometrie adottate.

1) Materiali impiegati :





Oggi i più diffusi sono i filtri in cordierite e in carburo di silicio (SiC). Quest'ultimo presenta valori di porosità inferiori rispetto ai filtri in cordierite ma offre una migliore resistenza termica (sopportando temperature dell'ordine di 2000°C) senza alterazione delle proprie caratteristiche meccaniche. Questa peculiarità lo rende particolarmente adatto per la rigenerazione in quanto la reazione di ossidazione del particolato necessita di materiali resistenti alle alte temperature.

2) Configurazioni geometriche

La configurazione geometrica più diffusa è quella di un monolita a nido d'ape a parete filtrante che consente di disporre di un'ampia superficie filtrante e discrete caratteristiche fluidodinamiche. Nel caso di filtri in materiale ceramico, le celle vengono tappate utilizzando cordierite grezza non porosa per una profondità che può variare dai 5mm ai 10mm. Grazie a questo tipo di geometria si ottiene il filtraggio dei gas di scarico, i quali sono obbligati ad attraversare la superficie porosa delle singole celle. Durante questo processo si assiste al progressivo accumulo di particolato, in un primo periodo all'interno delle micro-cavità del materiale sino a costruire un deposito, al quale viene attribuito il nome di cake. Col passare del tempo il cake andrà ad ostruire la sezione passante, ed è quindi necessaria l'operazione di rigenerazione per pulire il filtro e renderlo nuovamente operativo.

4.3. Il processo di rigenerazione del DPF o FAP

Consideriamo un motore che emetta 0,05 g/km di particolato. In queste condizioni, un filtro FAP consente l'accumulo di circa 20g di PM che corrispondono ad una percorrenza di 400 km, dopodiché il filtro risulta saturo ed è necessario il processo di rigenerazione.

La rigenerazione può avvenire in due approcci. Il primo consiste nel bruciare il particolato all'interno del filtro stesso, in tal caso si parla di rigenerazione termica o catalitica. Il secondo approccio si basa sull'asportazione fisica automatica del particolato, e qui si parla di rigenerazione meccanica.

Il processo più comune impiegato nei veicoli è quello basato sulla combustione; tuttavia il particolato nei motori Diesel brucia a temperature che variano tra i 550°C e 600°C e queste vengono raggiunte solamente in particolari condizioni di funzionamento del motore. In condizioni normali di funzionamento, la temperatura dei gas di scarico dei Diesel si aggira nell'intervallo di temperature tra 150°C e 350°C ed è pertanto necessaria l'introduzione di calore dall'esterno per consentire la combustione.

La fornitura di calore può essere effettuata o da un riscaldatore elettrico o da un bruciatore per gasolio posto davanti al filtro.

Il funzionamento automatico viene garantito da una unità di controllo elettronico che "avvisa" quando il FAP è in condizioni di saturazione ed è quindi necessario l'intervento di rigenerazione oppure viceversa.

L'unità di controllo elettronico risulta essere una delle maggiori difficoltà costruttive in quanto deve saper operare in tutti i regimi di funzionamento del motore.

Un'altra problematica che riguarda il processo rigenerativo è legata alla possibilità di rottura del sistema filtrante a seguito di eventuali shock termici o in alternativa alla fusione del materiale ceramico del filtro. Durante la combustione del particolato è possibile registrare un aumento di temperatura locale da 200°C a 1200°C in pochissimi secondi. Per questo motore si cerca di abbassare la temperatura di combustione del particolato a 350°C – 400°C impiegando opportuni condizioni posti sul medesimo supporto filtrante oppure come additivi al gasolio.

Additivi utilizzati a tal scopo sono a base di ossidi di cerio, manganese oppure mescole di rame e manganese. Ad esempio, il manganese permette la combustione del particolato alla temperatura di 350°C ma, a causa della sua tossicità, ne è stata limitata la diffusione su larga scala.

Un buon compromesso è stato ottenuto mediante l'ossido di cerio il quale consente l'ossidazione del particolato a basse temperature. Questo additivo è contenuto in un serbatoio supplementare e viene dosato opportunamente da un iniettore direttamente nella portata di gasolio.

Ogni 80000/120000 km di percorrenza occorre rabboccare tale serbatoio supplementare e smontare il filtro per poter realizzare la rigenerazione con vapore acqueo. La combustione del particolato avviene regolarmente con l'ossido di cerio ma sul filtro, oltre al particolato, si accumulano altre sostanze saline che possono essere rimosse solamente rimuovendo il filtro.

CONCLUSIONI

L'impiego dei mezzi di trasporto, l'utilizzo di energia elettrica e termica nelle nostre abitazioni, le attività industriali ed agricole, stanno inquinando il pianeta Terra con notevole velocità soprattutto a partire dal ventesimo secolo quando il progresso tecnologico si è fatto più marcato.

Alcune catastrofi ambientali causate da alterazioni degli equilibri esistenti hanno dimostrato l'impotenza dell'uomo nei confronti della natura. È presumibile che se non verranno adottate misure severe per evitare di modificare le caratteristiche naturali dell'ambiente sarà l'uomo stesso a compromettere il futuro del pianeta. Tra le maggiori catastrofi causate dall'uomo ne vogliamo qui citare alcune:

- 1) Le guerre, che causano morti e distruzione, consumano carburanti, devastano le foreste, contaminano l'acqua e distruggono interi ecosistemi.
- 2) Bhopal, il disastro peggiore che l'industria chimica abbia mai causato. Era il dicembre dell'84 e il mondo sta pagando con più di 20.000 morti l'errore umano.
- 3) Chernobyl, l'esecuzione di un test sul reattore 4 si è trasformato in tragedia: chilometri e chilometri di terra intorno a Chernobyl saranno sterili e contaminati per lunghissimi anni.
- 4) In Italia ricordiamo il disastro di Seveso. La legge Europea che porta il nome di questa tragedia non sembra poter ancora risolvere l'esposizione ai veleni fuoriusciti.
- 5) Nel mare ricordiamo la catastrofe della petroliera Exxon Valdez incagliata nel golfo dell'Alaska. Circa 41 milioni di litri di petrolio sono stati riversati in mare, quasi 2000 km di coste sono stati inquinati e migliaia di animali sono morti.

Per quanto riguarda l'inquinamento atmosferico si stima, dal rapporto dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) pubblicato nel settembre 2002 che il 5% della mortalità globale è provocato dall'inquinamento atmosferico, circa 3 milioni di persone muoiono ogni anno per lo smog, di cui 100.000 in Europa. L'inquinamento uccide tre volte di più degli incidenti stradali: i trasporti sono responsabili di quasi la metà dell'inquinamento complessivo, il resto è dovuto alle industrie e al riscaldamento domestico.

Questa tesi ha voluto descrivere gli sviluppi tecnologici adottati per limitare gli inquinanti dello scarico delle autovetture, il mezzo di trasporto più diffuso al mondo. Le normative europee, riportate nella tesi, dimostrano quanta attenzione sia stata posta al problema negli ultimi vent'anni, a riprova di quanto sia grave ed importante il problema dell'inquinamento.

Nella tesi abbiamo anche descritto i processi chimico-fisici che durante la combustione portano alla formazione di inquinanti nocivi alla salute umana e all'ambiente. Proprio la conoscenza di questi processi permette di intervenire sulla loro riduzione tramite dispositivi che, basati sulla catalisi, hanno lo scopo di dissociare gli elementi inquinanti riducendone la pericolosità.

I migliori catalizzatori sono costituiti frequentemente da elementi tipo platino, palladio, rodio, ecc. generalmente molto costosi e comunque soggetti a degrado. Tuttavia la ricerca, soprattutto nel campo delle nanotecnologie, potrà essere in grado di sostituire elementi rari e costosi con altri più a basso costo e aventi comunque efficacia catalitica significativa.

In attesa di sviluppi in questo campo anche noi, tuttavia, nella nostra vita quotidiana dobbiamo essere consapevoli ed informati sulla gravità del problema e dobbiamo cercare di adottare accorgimenti e piccole attenzioni per ridurre gli sprechi, soprattutto di combustibili fossili. Ad esempio scegliere di spostarsi con i mezzi di trasporto in modo "intelligente", utilizzare elettrodomestici a basso consumo, migliorare l'isolamento termico delle nostre abitazioni in modo tale da limitare l'impiego del riscaldamento, evitare di lasciare lampade accese laddove non necessario ed installare lampade a risparmio energetico. Cercare di servirsi il più possibile di fonti di energia rinnovabili.

Tutti questi accorgimenti, affiancati agli sviluppi tecnologici della scienza in materia, potranno garantire un futuro migliore a noi e alle prossime generazioni, cercando di preservare questo nostro pianeta che è già malato.

RINGRAZIAMENTI

In conclusione voglio ringraziare tutte le persone che mi sono state vicine in questi anni di studio all'università e grazie alle quali ho potuto raggiungere il mio obiettivo: a queste persone dedico questo lavoro.

Ringrazio in particolare i miei genitori, Antonio e Federica, per avermi permesso di proseguire gli studi e per avermi motivato a farlo incoraggiandomi quando le cose non andavano bene e condividendo la felicità quando superavo gli ostacoli lungo il mio percorso.

Grazie a mia sorella e a Federico per i consigli e per l'esempio di determinazione nel raggiungere gli obiettivi. Colgo l'occasione per far loro gli auguri per il primo anniversario di matrimonio, augurando gioia e serenità.

Un ringraziamento particolare alla nonna paterna e allo zio per avermi accolto nella loro casa in questi anni ed avermi dedicato diverse attenzioni per farmi stare bene. Grazie ai nonni materni per le ore che abbiamo potuto trascorrere assieme, tutte le loro parole hanno reso le mie giornate più serene.

Ringrazio di cuore Daisy che mi è sempre stata vicina nei momenti di difficoltà, dandomi coraggio per affrontare ogni situazione. Con lei, voglio ringraziare anche la sua famiglia. Un grazie ai miei cugini e ai parenti tutti.

Infine vorrei ringraziare le persone che ho incontrato e con cui ho avuto un legame più stretto durante gli studi qui a Vicenza e che con me hanno condiviso tante ore di studio e fatiche, con consigli e chiacchierate: Marco, Davide, Shahadat, Francesco, Giacomo, Massimo, Manuele, Alberto, Stefano, Andrea e tutte le altre che ho conosciuto, grazie. Grazie al prof. Mirto Mozzon per la sua disponibilità nel seguirmi per lo svolgimento di questa tesi.

Grazie a tutti,

Emanuele Miofello

BIBLIOGRAFIA

- Piero Pinamonti, "**Motori, Traffico e Ambiente**", CISM, Udine, 2004
- Ferrari G., "**Motori a Combustione Interna**", Il capitello, Torino, 2001
- Comini G., Cortella G., "**Energetica Generale**", SGEEditoriali, Padova, 1996
- R.M. Heck, R.J. Farrauto, **Catalytic air pollution**, John Wiley & Sons, New York, 1995.

SITOGRAFIA

- it.wikipedia.org/
- <http://www.bmwpassion.com>
- <http://www.quattroruote.it>
- <http://ecoalfabeta.blogosfere.it>
- <http://www.pianetachimica.it>
- <http://www.bartolimarmitte.com>
- <http://www.virtualcar.it>
- <http://www.hcdoes.org/airquality/>
- <http://www.removemydpf.co.uk>