

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA MECCANICA E
MECCATRONICA



Tesi di laurea triennale

“Le emissioni dei motori a combustione interna e il loro abbattimento”

Relatore: Prof. Mozzon Mirto

Correlatore: Prof. Michelin Rino

Laureando: Pelosato Marino

Anno accademico 2010/2011

Indice:

Introduzione

Capitolo 1 “Le emissioni inquinanti”

- 1.1) Il monossido di carbonio
- 1.2) Gli idrocarburi incombusti
- 1.3) Gli ossidi di azoto
- 1.4) Il particolato
- 1.5) L’anidride carbonica
- 1.6) La formazione delle emissioni nei motori a ciclo Otto
- 1.7) I parametri influenti nella combustione
- 1.8) La formazione delle emissioni nei motori a ciclo Diesel
- 1.9) L’influenza dei parametri sulle emissioni

Capitolo 2 “I sistemi di abbattimento delle emissioni”

- 2.1) I reattori catalitici trivalenti
- 2.2) Effetto della disuniformità del flusso
- 2.3) Il Light-off del convertitore
- 2.4) L’eliminazione degli NO_x con miscele magre
- 2.5) I sistemi di diagnosi di bordo
- 2.6) La sonda Lambda
- 2.7) L’eliminazione del particolato nei Diesel
- 2.8) I catalizzatori ossidanti e i filtri antiparticolato

Capitolo 3 “Normative vigenti”

- 3.1) Leggi relative allo zolfo
- 3.2) I benefici dei ULS
- 3.3) Le normative Europee

Conclusione

Bibliografia e Sitografia

Introduzione

Questa tesi dal titolo “le emissioni di un motore a combustione interna e i loro abbattimenti” si concentra sul problema delle emissioni inquinanti e ha l’obiettivo di conoscere che cosa esce dai tubi di scarico e quali siano i sistemi che sono attualmente al fine di depurare i gas di scarico.

Il problema dell’inquinamento è una questione che ha portato allo svolgimento di conferenze come quella di Johannesburg e Kyoto, a normative e a molti studi sulla sua incidenza sulla vita quotidiana e sulla salute delle persone e del nostro pianeta. Tuttavia è solo da una trentina di anni che si è arrivati a attribuire all’inquinamento l’adeguata importanza, visto che il fenomeno si è aggravato progressivamente con la fase di industrializzazione del postguerra.

Questa tesi è divisa in più capitoli, e si inizia a presentare quei famosi inquinanti che spesso se ne sente parlare, ma in questa sessione si vuole anche caratterizzarli in base alla tipologia di motore per la differenza sostanziale tra le emissioni dei motori Diesel e ciclo Otto.

Per parlare di inquinamento è necessario aspettare la comparsa dei motori a ciclo Otto e Diesel sviluppati nel finire del secolo scorso, da allora la quantità di emissioni è sempre cresciuta fino ad arrivare ai livelli attuali.

I principali inquinanti sono:

- monossido di carbonio (CO);
- idrocarburi incombusti (HC);
- ossidi di azoto (NO_x);
- anidride carbonica (CO₂);
- Particolato (PM);

Tabella 1.1 – Contributo dei mezzi di trasporto all’inquinamento atmosferico

Inquinante	Contributo [% totale]	Autovetture		Autotrasporti
		Otto [g/km]	Diesel [g/km]	Diesel [g/km]
Monossido di carbonio (CO)	80-90	2	0.6	0.8
Idrocarburi incombusti (HC)	60-90	0.2	0.06	0.1
Ossidi di azoto (NO _x)	50-80	0.15	0.5	0.6
Particolato (PM)	30-50	0	0.05	0.1
Anidride carbonica (CO ₂)	20-30	200	160	180

poi abbiamo ne abbiamo anche altri, ma questi sono i più importanti, a maggior ragione essendo anche perché partecipi a fenomeni di inquinamento secondario.

La maggior parte di queste particelle vengono espulse dal tubo di scarico, ma una piccola parte a causa di tenute imperfette e dall'evaporazione del carburante nel serbatoio o nel canale di alimentazione, fuoriesce da altri interstizi.

Nei motori a accensione comandata, o conosciuti anche come a ciclo Otto, i principali scarti sono gli ossidi di azoto, il monossido di carbonio e gli idrocarburi incombusti, mentre in quei Diesel si parla soprattutto di ossidi di azoto e di particolato.

Nel caso dell'utilizzo di alcol come combustibile abbiamo le emissioni di aldeide, ma il limitato utilizzo di questo carburante in determinate aree geografiche del mondo, fa sì che gli aldeidi non siano oggetto di molto studio, anche se sarebbero sostanze pericolose per l'ambiente se fossero in quantità maggiore.

Molto è stato fatto a livello progettuale, cercando di ottimizzare al meglio i motori, ma nonostante i progressi raggiunti, per avere una miglior qualità dei gas di scarico e per rispettare le normative vigenti sono stati introdotti alcuni dispositivi catalitici che riescono a convertire gli inquinanti regolamentati in anidride carbonica, acqua e azoto, con anche una parziale riduzione del particolato. Data l'importanza della tematica farà concentrare un capitolo di questa tesi appunto sulla presentazione e analisi di questi dispositivi, diventati ormai indispensabili.

Oramai le problematiche dell'inquinamento sono note a tutti, e non è ormai più possibile far finta di nulla, infatti l'inquinamento derivante dalle emissioni dei motori, oltre alle piogge

acide che causano la rovina della vegetazione, è responsabile anche dello scioglimento dei ghiacci e di molte delle malattie degli esseri umani. E' quindi necessario utilizzare tutte le soluzioni che la tecnica ci fornisce.

Capitolo 1 – Le emissioni inquinanti

In questo capitolo verrà analizzata quella serie di emissioni che produce un motore presentando le reazioni chimiche che ne causano la formazione.

1.1 Il monossido di carbonio

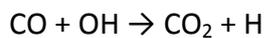
Il monossido di carbonio è il risultato di una parziale ossidazione del carbonio causate da un difetto di ossigeno che non consente la trasformazione in anidride carbonica.

Il CO si produce anche in condizioni di sufficiente quantitativo di aria, ma la sua formazione dipende anche dalle cinetiche chimiche. La successione delle reazioni è:



e si caratterizza per essere una successione di reazioni molto rapide che porta ad un'ossidazione del carbonio pressoché completa a CO.

Successivamente abbiamo:



e poiché a temperature alte si hanno elevate concentrazioni dei CO e OH con il conseguente equilibrio del sistema chimico di C, O-H. Queste vanno a formare la CO₂ solo se vengono assicurati quei tempi di permanenza sufficiente per la formazione alle adeguate temperature; la velocità, in funzione della temperatura, diventa però praticamente nulla al di sotto dei 700°C e può portare all'arresto della reazione.

Il rischio per la salute che provoca il CO è elevato, essendo che questa molecola ha un'elevata affinità con l'emoglobina, maggiore rispetto all'ossigeno e nel momento che arriva ad entrare nel circolo sanguigno è causa di asfissia cellulare. La pericolosità del monossido deriva dal fatto che è un gas inodore e trasparente, ed è facile non accorgersene della sua presenza. E' quindi necessario prestare l'adeguata attenzione e realizzare quei dispositivi che ne permettono almeno il controllo.

1.2 Gli idrocarburi incombusti

Indice di un'efficienza della combustione, ma non dell'inquinamento, è la quantità di idrocarburi incombusti, quei prodotti dati da una incompleta ossidazione del combustibile, la composizione appunto del carburante determina di quale tipologia siano scarti. I gas di scarico contengono molti tipi di Idrocarburi incombusti e la composizione del combustibile può influenzare molto la composizione e l'entità degli HC, tuttavia la maggior parte di HC non si forma in combustione, ma per pirolisi, ovvero per decomposizione dei composti organici ad opera della temperatura raggiunta nel cilindro.

Molti dei composti organici sono responsabili dello smog fotochimico e si caratterizzano anche per essere odoranti e irritanti, per esempio si possono citare i carbonili e i fenoli, che sono composti organici ossigenati irritanti per occhi e apparato respiratorio. Altri da menzionare sono i carbonili, caratteristici soprattutto nei Diesel mentre i fenoli che si dividono in aldeidi e chetoni sono tipici di quei motori che usano alcol come combustibile

1.3 Gli ossidi di azoto

Quando si parla di NO_x comprende come specie chimiche l' NO e NO_2 , anche se per il 90% degli NO_x si intende gli ossidi di azoto che si formano quasi totalmente nella camera del combustibile, mentre il rimanente ovvero il biossido è dato dalle reazioni che avvengono successivamente solo dopo lo scarico dei gas in ambiente.

La formazione degli NO_x è fortemente legata ad alcuni parametri come la temperatura, infatti al di sotto di 1250°C la reazione viene molto rallentata se non arrestata, poi viene ad influenzare molto il rapporto

$$\alpha = m_a/m_c$$

dove m_a è la massa d'aria, mentre m_c è la massa di combustibile, questo fattore è anche responsabile della massima temperatura e della quantità di ossigeno a disposizione per l'ossidazione.

Abbiamo poi un altro parametro caratterizzante, il rapporto di equivalenza

$$\Phi = \alpha_{st} / \alpha$$

Gli NO_x sono componenti molto dannosi per l'ambiente per alcuni motivi:

- reagiscono con l' H₂O generando così l'acido nitrico, che entra nel circolo ambientale, e con l'acido solforico va a costituire le piogge acide;
- Dalla riduzione del biossido di azoto si produce l'ozono, il quale è molto dannoso nella superficie terrestre andando ad attaccare le vernici, le gomme e le plastiche. Tuttavia si ricorda che l'ozono non è propriamente un gas inquinante nel senso comune, infatti ha un ruolo fondamentale nella stratosfera per la salute degli esseri viventi, in quanto filtra i raggi ultravioletti provenienti dal sole.

1.4 Il particolato

Il particolato è quell'insieme di sostanze solide e liquide generate nel processo di combustione.

Nei motori ad accensione comandata il particolato è formato da tre componenti principali:

- Piombo, nell'uso di benzine per incrementare il potere detonante veniva aggiunto del piombo, anche se ormai un quindicennio di anni fa sono state abolite queste benzine, perché il piombo, oltre a essere tossico, si caratterizza per essere pesante e perciò precipitava sul terreno, alcune ricerche scientifiche hanno rilevato che a causa delle correnti d'aria si era stratificato con il tempo nei ghiacciai del polo sud le particelle di piombo;
- Solfati, insieme del particolato originato dallo zolfo presente nelle benzine, anche se in questi ultimi anni sono stati sviluppati trattamenti seppur spinti dalle direttive, che hanno permesso quasi di depurare totalmente il combustibile da questo elemento;
- Particolato organico, ovvero particelle carboniose che hanno sulla loro superficie idrocarburi di vario tipo.

Nei motori a ciclo Diesel il particolato è costituito quasi totalmente dalle sole particelle carboniose di diametro compreso fra 10 nm e 60 nm, su cui si sono depositate in superficie componenti organici ad alto peso molecolare, costituiscono così agglomerati di diverse dimensioni.

I motivi della formazione del particolato si vanno a ritrovare per lo più nella decomposizione termica delle molecole dei combustibili in prodotti intermedi, ovvero quei nuclei carboniosi che si accresceranno per adesione superficiale.

Quando poi la temperature si abbassano, questi nuclei si coagulano e andranno a generare particelle di dimensione maggiore. Molto importante per la formazione del particolato è il rapporto aria/combustibile sia locale che globale, infatti in carenza di ossigeno sarà più difficile avere l'ossidazione del carburante.

Le particelle a seconda delle dimensioni hanno diverse pericolosità, infatti solo quelle all'interno del range tra gli 0.5 e i 10 μm sono pericolose perché si depositano sugli alveoli polmonari. Quelle denominate PM10, che riscontriamo in questo intervallo, sono quelle più pericolose, mentre le particelle di dimensioni superiori vengono filtrate dall'apparato respiratorio, e quelle inferiori prima superano le difese del naso e della trachea, arrivano fino agli alveoli ma successivamente sono espulse attraverso il respiro.

1.5 L'anidride Carbonica

L'anidride carbonica è il componente principale responsabile dell'effetto serra: i raggi ultravioletti del sole, per la loro lunghezza d'onda riescono a filtrare nella stratosfera. Quando vanno a riscaldare la superficie terrestre, questa a sua volta andrà a generare onde di lunghezza maggiore che verranno riflesse dai gas come la CO_2 , e in un certo senso costituiscono ad essere un sistema di isolamento termico per il nostro pianeta.

Con il passare del tempo la sempre maggiore industrializzazione ha portato un incremento progressivo delle emissioni di CO_2 , e l'effetto serra si è intensificato, causando lunghi periodi di siccità e lo scioglimento dei ghiacciai, tale che la soluzione di questo problema non può essere rimandata.

Le soluzioni per limitare l'immissione di questo inquinante sono:

- Lo sviluppo di motori sempre più efficienti, che producano meno anidride;
- L'uso di combustibili ecosostenibili, come biomasse per la produzione di energia, e biocarburanti per i motori a combustione interna;

- Lo sviluppo di sistemi di trazione alternativa come quello elettrico.

1.6 La formazione delle emissioni nei motori a ciclo Otto

Dall'introduzione della miscela nei cilindri all'inizio della combustione, inizia il rilascio dell'energia chimica trasformata in energia termica e meccanica, ma il processo porta anche alla formazione delle emissioni: il monossido d'azoto e l'anidride carbonica si costituiscono ad elevate temperatura, dietro il fronte di fiamma, ma all'espulsione dei gas e quindi l'abbassamento delle temperature avviene all'arresto della formazione delle due appena citate.

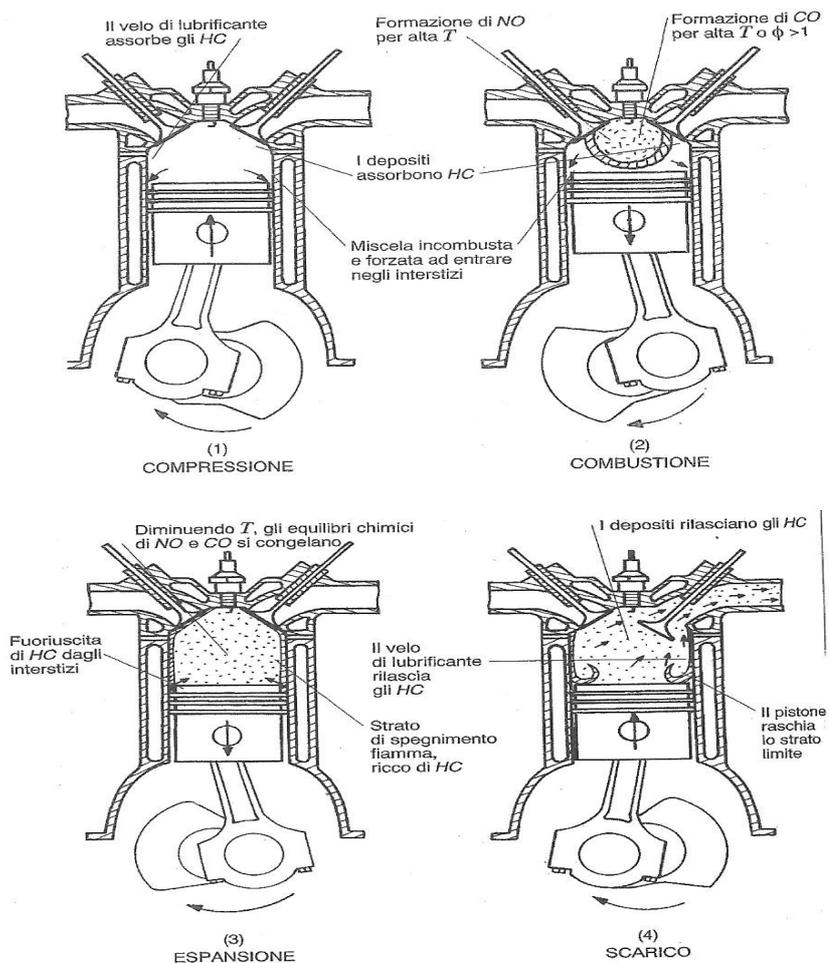


Figura 1.1 – Principali processi di formazione di CO, HC e NO nei motori a accensione comandata

Per quanto riguarda le emissioni di idrocarburi incombusti si ha che la pressione crescente nel cilindro spinge la miscela, appena introdotta nella camera, negli interstizi e in questo modo non andrà a far parte della combustione primaria. Queste percentuali durante la fasi di espansione, vengono rilasciate nel cilindro e entrano a fare parte degli idrocarburi incombusti, che si sommano a quella dello strato sottile che formatosi sulle pareti allo spegnimento della fiamma. Un'altra causa si può ritrovare per esempio nelle porosità delle pareti del cilindro e dal film d'olio lubrificante presente sulle pareti del cilindro e del pistone. Un'ultima condizione per la formazione degli idrocarburi incombusti può essere nei casi di combustione lenta, dovuta perché in quel momento il motore funziona sotto carico.

1.7 I parametri influenti nella combustione

Nei motori ad accensione controllata il parametro che influenza maggiormente è il rapporto aria/combustibile. Il grafico rappresenta il consumo specifico che è anche sinonimo dello sfruttamento della fonte energetica .

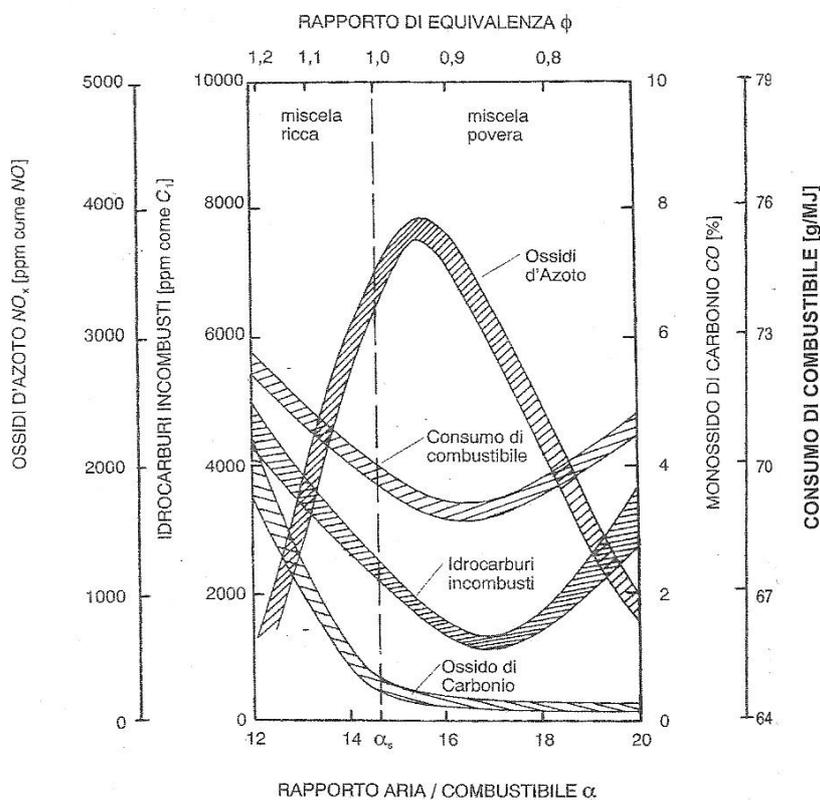


Figura 1.2 – Influenza del rapporto aria/combustibile sulle concentrazioni di CO, HC e NO_x allo scarico di un motore a accensione controllata

Per il problema delle emissioni di azoto si può dire che possono essere ridotte con la ricircolazione dei gas combusti all'aspirazione del motore. Una frazione dei gas di scarico viene prelevata in uscita dal motore e rimiscelata con l'aria che entra nel cilindro. La miscela conterrà una buona parte di gas inerti che non andranno a partecipare alla combustione, ma che assorbono del calore che viene generato e ciò serve per abbassare la temperatura dei gas e in questo modo ridurre anche la produzione di ossidi di azoto.

L'altro parametro utilizzato solitamente è l'anticipo del rilascio di scintilla della candela. Questo porta ad un incremento dei valori di pressione massima e della temperatura di ciclo, e oltre ciò si hanno delle ripercussioni sulle emissioni degli idrocarburi incombusti e soprattutto degli ossidi di azoto. Infatti gli NO_x sono molto sensibili all'anticipo: più sarà considerevole il posticipo della scocca della scintilla, maggiore sarà il calore rilasciato nei stadi avanzati, riducendo in questo modo i picchi di temperatura e pressione, e quindi anche l'aumento della velocità del motore porterà ad alcune conseguenze, come lo sviluppo di una turbolenza nella camera di combustione. Ne consegue uno strato di combustibile sulle pareti del cilindro quasi nullo, quindi gli idrocarburi incombusti si riducono. Se una maggiore velocità porta un miglioramento per quanto riguarda l'emissione di HC, per gli NO_x non è così, perché un miscelamento ottimale del carburante ne consegue il raggiungimento di temperature maggiori.

1.8 Formazione delle specie inquinanti nei motori a ciclo Diesel

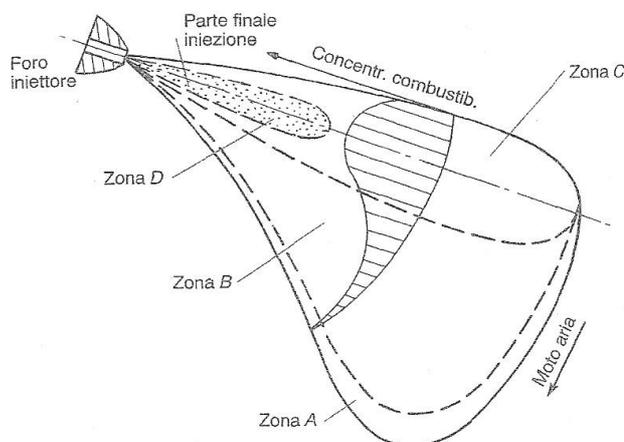


Figura 1.3 – Zone di formazione degli inquinanti in un getto di combustibile iniettato

La combustione nei motori diesel ha una caratteristica fondamentale: è molto influenzata dalla disomogeneità della concentrazione del combustibile iniettato. La formazione di idrocarburi incombusti si svolge in più modalità:

- Dall'incompleta combustione del getto , ovvero dove è più concentrato il gasolio;
- Se le frazioni di Diesel non trovano ossigeno sufficiente, soprattutto nei casi in cui le pareti del cilindro sono fredde;

per l'ossidazione del carbonio nei motori diesel ci sarebbe ossigeno a sufficienza per arrivare a un completa ossidazione fino ad ottenere anidride carbonica, ma i brevi tempi a disposizione ne impediscono la formazione; ad ogni modo nei motori a gasolio avviene una sufficiente reazione di ossidazione, maggiore se confrontato con quella dei motori a ciclo Otto.

La complessa distribuzione della carica è causa della formazione di ossidi di azoto e all'interno del cilindro sono le zone debolmente magre attorno al getto nel quale vengono raggiunte temperature più elevate, e quindi i punti idonei per gli NO_x .

Per quanto riguarda il particolato si genera in quelle zone dove il rapporto aria/combustibile è minore di quello stechiometrico, ad esempio nel nucleo centrale del getto dove si hanno gocce di combustibile di dimensioni maggiori che bruciano per diffusione in un ambiente povero di ossigeno.

Un'altra zona interessata fortemente dalla produzione di particolato è quella vicino all'ugello che corrisponde alla porzione finale di combustibile entrante nel cilindro; il motivo si ritrova nella conformazione del getto costituito da gocce di grosse dimensioni , essendo introdotto da pressioni relativamente modeste.

Per far avvenire il processo con la minima dispersione di PM è necessario che nella camera sia presente un'elevata turbolenza. Nei Diesel la concentrazione del particolato è determinata da fenomeni di ossidazione e si intensifica in quelle zone dove la miscela entra in contatto con l'ossigeno non entrato fino a quel istante a far parte della combustione.

1.9 Influenza dei parametri sulle emissioni

Le condizioni di carico sono parametri legati alla pressione media effettiva, ovvero la pme è collegata al carico, infatti un aumento di carico implica più combustibile nel cilindro che innalzerà la pme. L'aumento del carico in termini pratici porta ad una maggior quantità di miscela nel getto centrale depositata sulle pareti della camicia (sovralimentazione).

Tuttavia in queste condizioni si arriva ad temperature alte e gli idrocarburi incombusti non riescono ad essere ossidati per la scarsità d'ossigeno. In questi casi le emissioni pur non essendo elevate, contengono aldeidi, è perciò importante monitorarle adeguatamente.

Raggiungendo elevate temperature, gli ossidi di azoto nei Diesel, sono una delle principali emissioni gassose allo scarico, infatti la disuniforme distribuzione del carburante rende disponibile l'ossigeno dove la gradazione è più alta.

Il particolato è tuttavia il più importante inquinante nei Diesel, essendo pericoloso per la salute dell'uomo: all'aumentare del carico la crescente scarsità di ossigeno impedisce un'adeguata ossidazione delle particelle carboniose.

L'influenza del regime di rotazione è associato alla turbolenza in camera e l'aumento di velocità dei fluidi in camera avviene se la geometria della camera riesce a sviluppare dei moti denominati swirl, tumble e squish. Anche dalla velocità di introduzione del getto dipende la velocità di miscelamento fra aria e combustibile, e se è elevata determina consumi specifici minori. Per i parametri su cui giovare per determinare pme e gas di scarico, si ha:

L'iniezione, o più precisamente il suo anticipo, porta a picchi di pressione e temperature maggiori, quindi più ossidi di azoto, ma a suo favore si hanno minori quantitativi di particolato.

Lo swirl, è il moto rotatorio del fluido attorno all'asse del cilindro, che è pure funzione della configurazione condotto-valvola di aspirazione, il quale genera un'alta energia cinetica turbolenta necessaria per un al rapido miscelamento. Inoltre nei Diesel la cavità del cilindro contribuisce grazie alla sua particolare geometria, all'incremento dello swirl.

La sovralimentazione, è come dice il termine un alimentazione abbondante, modalità di funzionamento usata per ottenere per avere potenze più elevate, ma anche per usufruire rapporti aria/combustibili maggiori. Questa porta ad una riduzione di particolato, ossidi di carbonio e idrocarburi incombusti, ma l'aumento della pressione e delle temperature porta ad una produzione maggiore di ossidi di azoto. In fine in fase di accelerazione c'è il pericolo di formazione del fumo nero per il ritardo dell'attivazione del turbocompressore.

Capitolo 2 – Sistemi di abbattimento delle emissioni

Alla sempre maggiore consapevolezza del danno all'ambiente è seguito un'intensa attività di studi e ricerca nell'ambito motoristico, volto a un miglioramento delle prestazioni, una riduzione dei consumi e delle emissioni.

Questo studio ha portato negli ultimi anni ad una progressiva riduzione di emissioni come evidenzia la ricerca statistica che è arrivata ad elaborare il grafico seguente.

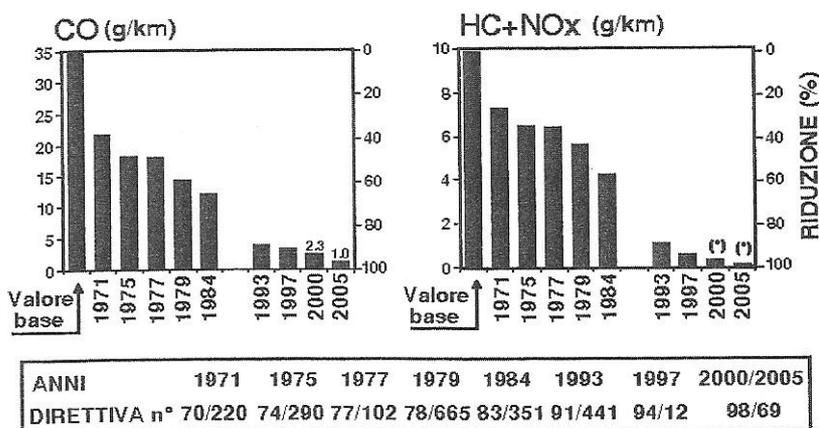


Grafico 2.1 – Evoluzione dei limiti per le emissioni degli autoveicoli in Europa, dagli anni '70 agli anni 2000

Le prove di valutazione sono state rese poi più severe anche dalle prove di emissione a freddo e da quelle relative all'anidride carbonica, visto che la riduzione è fondamentale per contrastare l'effetto dell'effetto serra, ed è quindi importante monitorare il fenomeno e ridurlo.

La sfida è e sarà sempre di trovare il migliore compromesso tra prestazioni, consumo del combustibile, il rilascio delle emissioni delle emissioni, le valutazioni tra complessità e costo delle soluzioni.

Alla ricerca di queste caratteristiche gli interventi si sono concentrati su:

- I combustibili, e le loro composizioni alterate;

- Alimentazione per ottenere una miscela con un rapporto α migliore;
- Un processo di combustione più completo e efficiente possibile;
- Intervento a valle dei gas di scarico;
- Soluzioni a livello di sistemi di produzione.

2.1 Reattori catalitici trivalenti

A livello di progetto nei motori a ciclo Otto per migliorare la qualità dei gas di scarico viene innanzitutto posta attenzione sulla combustione, cercando di aver un rapporto di aria/combustibile il più vicino a quello stechiometrico.

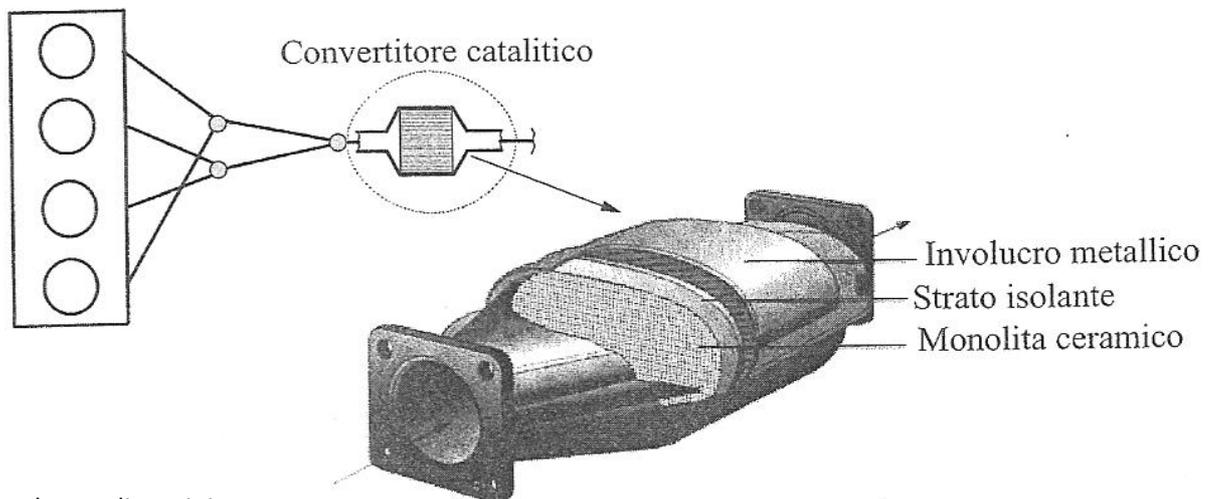
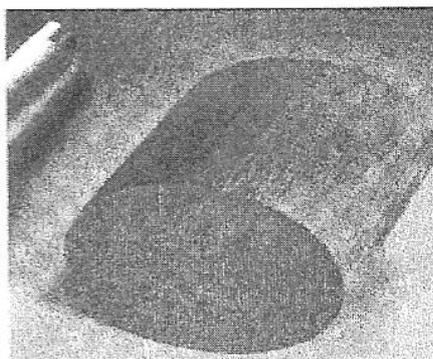


Figura 2.1 – schema di un tipico convertitore catalitico in materiale ceramico



Purtroppo il solo rapporto stechiometrico non basta per filtrare totalmente i gas, ma è necessario intervenire con un post trattamento, utilizzando convertitori catalitici, nel quale i

metalli depositati accelerano le reazioni di ossidazione e riduzione anche a temperature inferiori dei 300°C.

Nei motori ad accensione comandata si utilizzano convertitori trivalenti dove avviene una triplice azione sui gas di scarico. Questo si compone di un involucro metallico che convoglia i gas all'interno di un elemento solitamente cilindrico monolitico a nido d'ape in materiale ceramico o metallico, nel quale verrà filtrato il gas in uscita dal cilindro .

I canali sono rivestiti da un sottile strato di allumina-gamma (Al_2O_3), un materiale molto poroso che comporta una maggior superficie di scambio tra il gas e il solido. Nelle porosità sono depositati alcuni metalli che servono per le reazioni di ossidazione e per conferire stabilità termica, come platino e palladio in soluzione totale o parziale, mentre quelli che favoriscono la riduzione sono il rodio. Infine il cerio posato è utilizzato per stabilizzare la matrice con un miglioramento delle prestazioni.

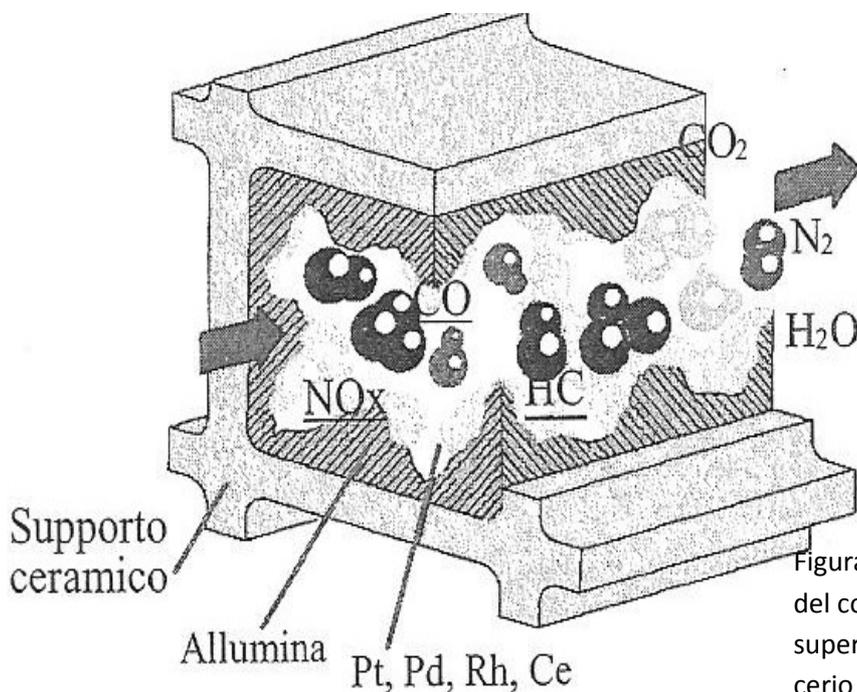


Figura 2.2 – Sezione del canale tipico del convertitore catalitico: sulla superficie porosa platino, palladio e cerio

Nel caso di un elemento monolitico metallico si parla di "S-type", il nome indica una disposizione dei fogli che conferisce un'elevata stabilità meccanica ad elevate temperature. In qualunque i casi la natura del supporto deve esser tale da soddisfare le severe normative e garantire i requisiti strutturali come un basso valore del gradiente di temperatura, avere il guscio esterno che non si scaldi troppo, una lunga vita e delle basse emissioni acustiche.

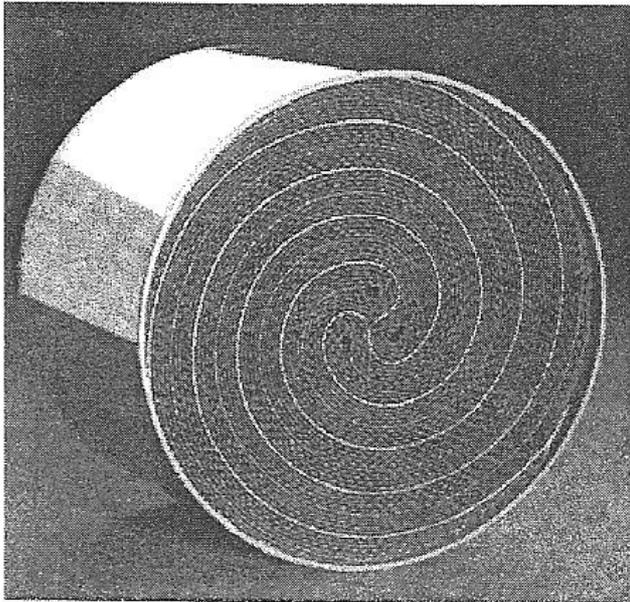
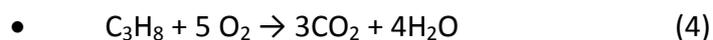
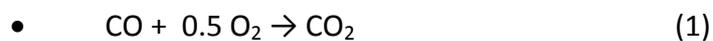


Figura 2.3 – Esempio di supporto metallico S-type

I processi chimici in un convertitore trivalente

Nel suo funzionamento il convertitore prima fissa gli O_2 a CO e HC, successivamente riduce gli NO_x ; l'ossidazione catalitica di CO, HC e H_2 avviene secondo le reazioni:



Mentre quella degli NO è



e queste reazioni sono di tipo esotermico.

Per il corretto funzionamento del convertitore è però necessario l'accumulo e il successivo rilascio di ossigeno da parte del cerio, quando si è in presenza di oscillazioni del rapporto di aria/combustibile.

Il processo di conversione avviene in più passaggi e nella fase delle reazioni esotermiche viene prodotta molta energia termica trasferita per conduzione, convezione e in minima parte per irraggiamento dal flusso termico dei gas.

Nei siti la concentrazione dei reagenti è minore rispetto a quella nell'interno dei gas, che passano vicino la superficie del monolita, però quella dei prodotti di conversione è superiore nelle washcoat rispetto al flusso dei gas. Sono proprio le differenze di concentrazioni e temperature che permettono l'avanzamento del processo.

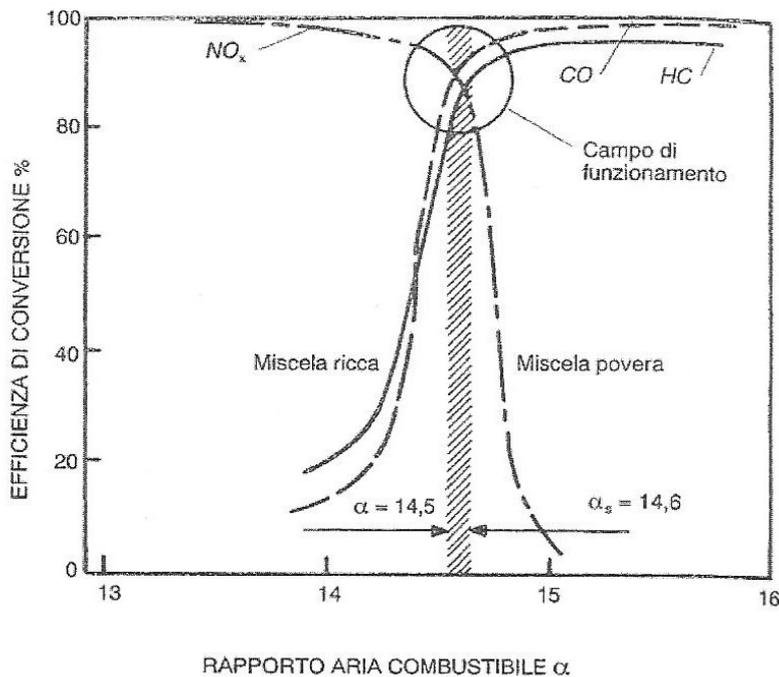


Figura 2.4 – Andamento dell'efficienza di conversione di CO, NO_x e HC in un letto catalitico trivalente in funzione del rapporto A/F

Perché l'efficienza di tutti e tre gli inquinanti sia elevata (superiore all'80%) è previsto un'alimentazione in un campo di valori con ampiezza di $0.1 \text{Kg}_{\text{aria}}/\text{kg}_{\text{comb}}$ attorno al valore stechiometrico; per fare questo si utilizza un sistema di controllo ad anello chiuso che sfrutta come segnale di retroazione la concentrazione di O₂ nei gas di scarico. Questo sistema che indica se una miscela è ricca o magra, e prende il nome di sonda lambda, e questa

informazione integrata con i valori degli altri sensori, porta a iniettare nei motori la giusta quantità di miscela.

Tuttavia a parità di condizioni l'efficienza è funzione del tempo di permanenza e della temperatura di funzionamento del convertitore. Per il tempo di permanenza il parametro caratteristico è la velocità spaziale, definita come rapporto tra portata dei gas di scarico e il volume dell'involucro: per trovare il tempo minimo della velocità spaziale si fissa il valore massimo e da lì si ricava il volume necessario.

Mentre l'intervallo di temperatura, affinché non avvenga sinterizzazione dei metalli nobili con il substrato è tra i 300 e gli 800°C, e per permanere all'interno di questo range si deve porre la marmitta catalitica su un'opportuna distanza tra cilindri e uscita.

Attenzione deve essere posta alla possibile degradazione del catalizzatore, dovuta all'avvelenamento dei siti attivi da eventuali composti di piombo, dall'anidride solforosa dovuta allo zolfo e dal fosforo presente in alcuni lubrificanti, che portano ad una riduzione dell'area efficace. L'avvelenamento del catalizzatore convenzionale, dovuta allo zolfo presente nella benzina è un processo reversibile, tuttavia molte evidenze sperimentali hanno indicato che il recupero dell'efficienza di conversione del catalizzatore non risulta mai completo, anche nel caso si usano benzine a bassissimo contenuto di zolfo.

2.2 effetto della disuniformità del flusso

La conformazione del tubo di scarico è causa della variabilità del flusso, infatti il raccordo, o più propriamente meglio il cono diffusore, è responsabile di un distacco della vena che porta a "un'usura" diversa della marmitta catalitica tra la parte centrale e quella periferica, dove quest'ultima sarà investita da meno fumi di scarico. Al momento del cambio della marmitta si vedrà chiaramente la differenza tra le zone periferiche e quelle centrali del convertitore.

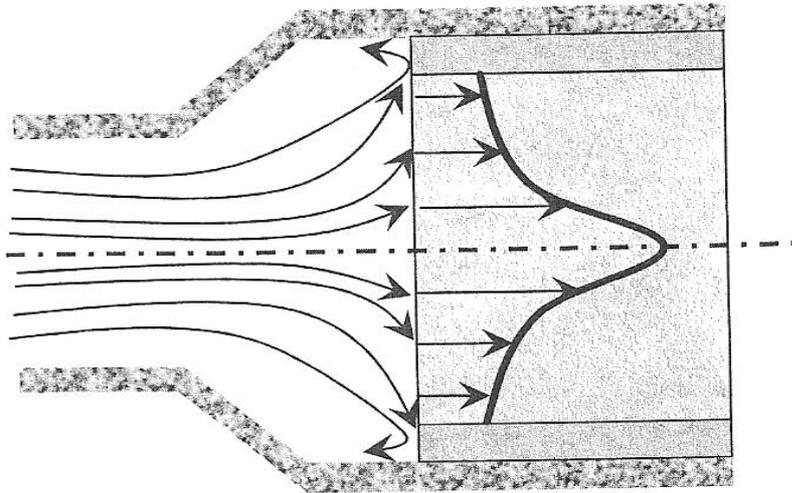
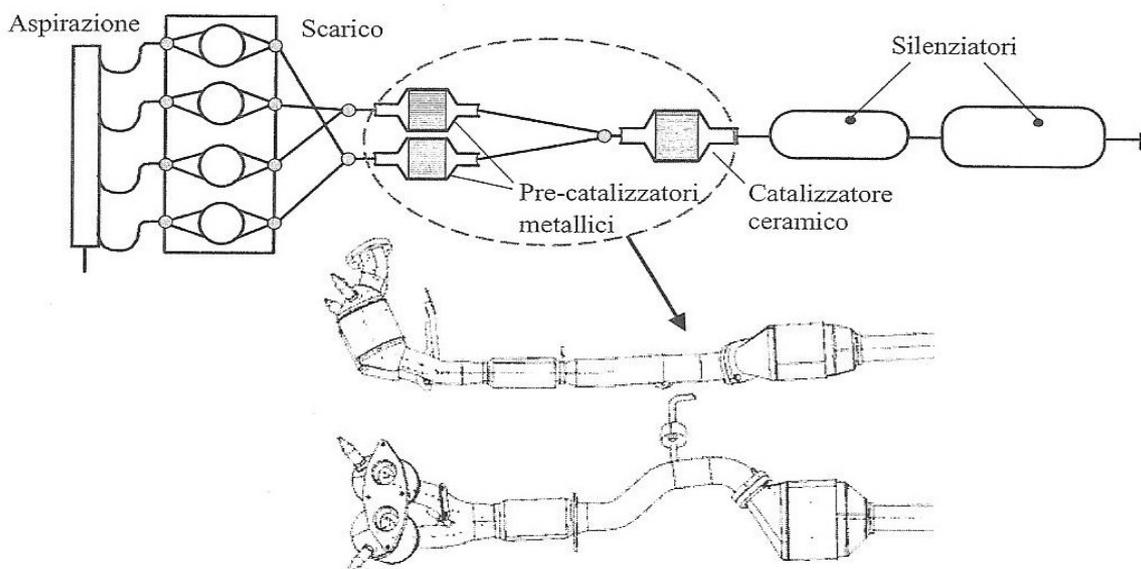


Figura 2.5 – Adattamento delle linee di flusso e distribuzione delle velocità

2.3 il Light-off del convertitore

Esiste un problema non indifferente a bassa temperatura nelle marmitte, ovvero al momento dell'accensione del motore, non avendo un adeguato calore i catalizzatori non riescono ad entrare in funzione all'accensione dell'autoveicolo.

Figura 2.6 – Schema di un motore con sistema di scarico dotato di due pre-catalizzatori



Per soddisfare le nuove normative e ridurre il tempo di entrata in funzione del sistema sono state intraprese più soluzioni come mettere un altro convertitore vicino allo scarico, che così con le alte temperature, si attiverà prima.

Altre tecniche per un miglioramento abbiamo:

- Monoliti con superfici sempre più sottili con spessori passati da 2 mm a 0.5 mm, riducendo l'inerzia termica e una maggior area libera frontale;
- Si sono sperimentati altri rivestimenti, ovvero invece di utilizzare il platino si usa il palladio, che anche se è più sensibile alla problematica dell'avvelenamento, è stabile ad elevate temperature, ha un costo più basso del platino e si attiva a gradi inferiori;
- L'utilizzo di assorbitori a base di zeoliti (silicato doppio a base di metalli alcalini e di alluminio). Questi assorbitori trattengono gli inquinanti nella fase a freddo e li rilasciano successivamente quando il convertitore si sarà attivato.

2.4 l'eliminazione degli NO_x con miscele magre

Con l'introduzione di convertitori trivalenti è stato possibile rispettare i limiti fissati dalla legge di qualche anno fa, una quantità di emissioni che rispettano i limiti di legge. Ma negli ultimi anni per ottenersi una sempre minore quantità di CO₂ di g/km, si è andato ad alimentare i motori con una miscela fortemente magra con valori di α tra i 30/40 Kg_{aria}/kg_{comb}.

Nei motori avanzati è stata sviluppata la stratificazione della carica, in pratica nelle vicinanze del getto si avrà un α stechiometrico, ma con l'allontanarsi si avrà un aumento di concentrazione di O₂. In questa situazione si hanno le condizioni favorevoli per l'avvio della combustione vicino agli elettrodi che poi continuerà nelle zone magre.

I nuovi motori a benzina (G-DI lean-burn) a miscela magra, ad iniezione diretta e stratificata hanno bassi consumi specifici, confrontabili con quelli dei motori Diesel e avendo combustioni complete, si hanno ridotte esalazioni inquinanti. E' tuttavia necessario un

sistema di post-trattamento data l'elevata presenza di NO_x . Sono stati e sono tuttora in studio sistemi che riescano a rimediare alle emissioni prodotte con miscele magre e questi convertitori prendono il nome di convertitori de- NO_x basati su due approcci:

- L'uso di catalizzatori che sfrutti la presenza di piccole percentuali di idrocarburi incombusti per ridurre gli NO_x in N_2 anche se l'ambiente è ricco di O_2 ;
- Accumulo e riduzione, accumulando di NO_x durante il funzionamento del motore, e la riduzione periodica quando il motore viene alimentato con miscele ricche per brevi tempi;
- Per autoveicoli pesanti l'uso di ammoniaca nel catalizzatore SCR.

Catalizzatori avanzati

Nella prima dei due approcci si parla di utilizzo degli idrocarburi incombusti per eseguire la riduzione, ma le modalità con cui avviene il processo sono due. La prima consiste nel passaggio dei gas di scarico in una superficie impregnata di catalizzatori, mentre la seconda nell'aggiunta di specie riducenti in un secondo momento.

Nel primo caso si intende lo sfruttamento degli idrocarburi incombusti nei gas di scarico, ovvero nei motori, usati con una miscela magra, sono poco significanti gli HC, ma l'utilizzo di opportuni catalizzatori può far avvenire la conversione degli NO_x anche con un rapporto HC/ NO_x poco favorevole, si avrà una situazione tale che gli idrocarburi incombusti si combineranno con gli ossidi di azoto, piuttosto che con l'ossigeno. Questi catalizzatori a base di platino hanno il loro migliore impiego a una temperatura prossima ai 200/250°C.

Con l'utilizzo di catalizzatori ad elevata temperatura (al di sopra dei 350°C), si accumulano gli elementi riducenti nelle fasi di funzionamento a freddo, e successivamente quando si ha un innalzamento di temperature vengono fatti reagire con gli NO_x .

Nel secondo caso vengono aggiunte specie riducenti nei gas di scarico e per incrementarle vengono aggiunte piccole quantità di idrocarburi incombusti o nel cilindro in post-iniezione o direttamente nei gas di scarico. Tuttavia questo metodo porta ad aumento dei consumi di combustibile.

Accumulo e riduzione degli NO_x

La seconda modalità per l'eliminazione di NO_x prevede dei catalizzatori trivalenti in grado di fissare gli ossidi di azoto. Nel processo prima si ha accumulo di NO_x, generati con il funzionamento a miscela magra, per opera di metalli alcalini, in questa fase l'NO viene ossidato e poi accumulato come nitrato di metalli alcalini.

Dopo essersi depositato ci sarà un breve periodo di funzionamento nel quale il motore andrà a miscele ricche con la conseguente generazione di ossidi di carbonio e idrocarburi incombusti. Queste emissioni sono utilizzate per "estrarre" l'ossigeno degli ossidi di azoto, e quindi ridurre gli NO_x a N₂ con processo catalizzato dal rodio. Allora il processo di rigenerazione consiste nella decomposizione dei nitrati, processo attivato automaticamente attraverso l'arricchimento temporaneo della miscela aria/combustibile che provoca un innalzamento della temperatura dei gas di scarico. Tuttavia questi sistemi hanno problemi come la durata ad alte temperature, infatti sopra ai 750°C il bario riduce la sua efficacia dopo aver reagito con il materiale di supporto e non meno importante è l'avvelenamento per opera dello zolfo, infatti la presenza di questo elemento nelle benzine e nel gasolio è negativo per le trappole de-NO_x perché causa la disattivazione rapida di questi dispositivi. Infatti lo zolfo tende a formare solfati con l'ossido metallico attraverso un processo chimico. La caratteristica fondamentale consiste nel fatto che i solfati sono più stabili dei nitrati e questo implica temperature più elevate dei gas allo scarico, perché la rigenerazione avvenga. Comporta così in un aumento di consumo del combustibile e quindi una maggiore emissione di anidride carbonica. Il recupero dell'efficienza originale della trappola de-NO_x non è mai completo, anche dopo un uso prolungato di combustibile a bassissimo tenore di carbonio.

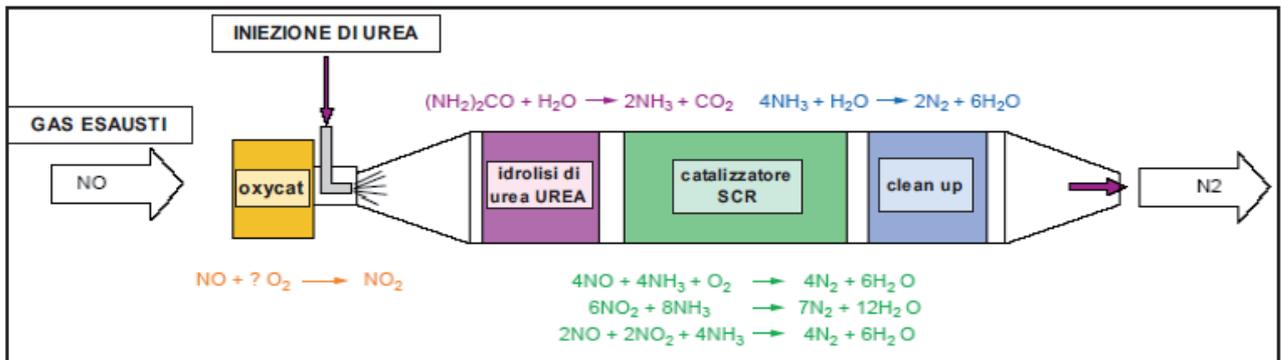
Anche se si hanno due sistemi, il metodo più utilizzato è quello ad assorbimento che ha la maggior efficienza di conversione e maggior possibilità di realizzazione in scala industriale.

catalizzatori SCR

Un altro dispositivo che abbatte efficacemente gli ossidi di azoto è noto come catalizzatore SCR (selective catalytic reduction). Questa tecnologia, che risulta strutturalmente complessa, viene utilizzata soprattutto negli autoveicoli diesel pesanti e sfrutta le proprietà

di riduzione dell'ammoniaca generata dalla decomposizione di urea in soluzione acquosa, iniettata in modo controllato nei gas tramite una centralina elettronica. L'ammoniaca reagisce con gli ossidi di azoti prodotti durante la combustione e andrà a formare azoto e acqua.

Figura 2.7 – Schema di un tipico SCR per la riduzione dell'emissione di ossidi di azoto nei Diesel



2.5 Sistemi di diagnosi di bordo

La necessità di non avere variazioni di valori significativi ha portato direttive secondo cui è necessario ogni due anni una verifica sulla qualità dei gas e imporre che il sistema di abbattimento dei fumi sia efficiente per almeno la metà della vita media di un'autovettura, anche se la possibilità che questo sistema di controllo riesca a contenerle è molto possibile.

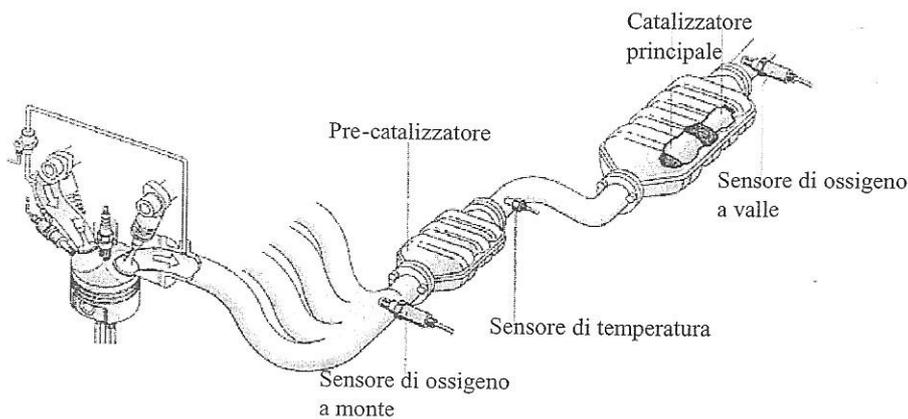
Per effettuare un controllo si usa un sistema automatico di diagnosi di bordo (EOBD) che segnala un malfunzionamento tramite una spia luminosa che impone una rapida riparazione.

I componenti maggiormente sensibili che costituiscono questo sistema sono:

- Il sensore di ossigeno, che rilevando la variazione di concentrazioni nello scarico, trasforma il segnale in una differenza di tensione, la differenza di pressione alimenta una centralina che regolerà la durata di apertura degli iniettori. Con l'invecchiamento della centralina si ha una minore prontezza e l'aggiunta di un'ulteriore sensore permetterà un confronto dei due segnali di uscita;

- Convertitore catalitico, la cui efficienza non deve diminuire e si può valutare il suo stato, tramite il segnale del sensore di O₂ che se misura un'elevata presenza di ossigeno nei gas di scarico significa che l'ossidazione di idrocarburi incombusti e ossido di carbonio, non è avvenuta adeguatamente;
- Candele di accensione, per un'usura o per i difetti dei componenti elettrici può causare una mancata accensione con conseguente scarico di ossido di carbonio e idrocarburi incombusti, inducendo accelerazioni angolari anomali;
- L'impianto antievaporativo, per invecchiamento può perdere la capacità di trattenere i vapori di benzina provenienti dai serbatoi.

Figura 2.8 – Schema di impianto di scarico Bosch con sistema di diagnosi di bordo



Le norme prevedono controlli periodici dei componenti dei sistemi EOBD.

2.6 La sonda Lambda

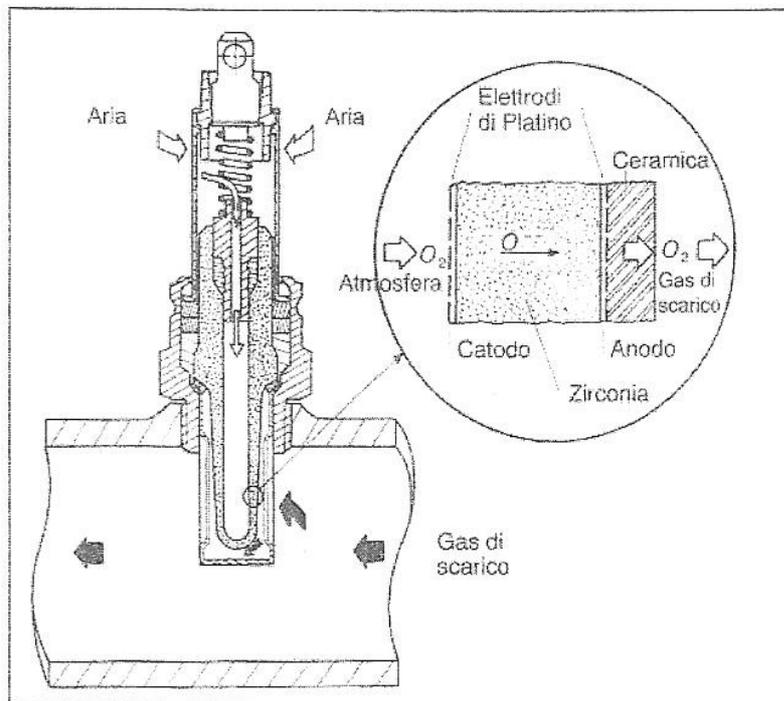
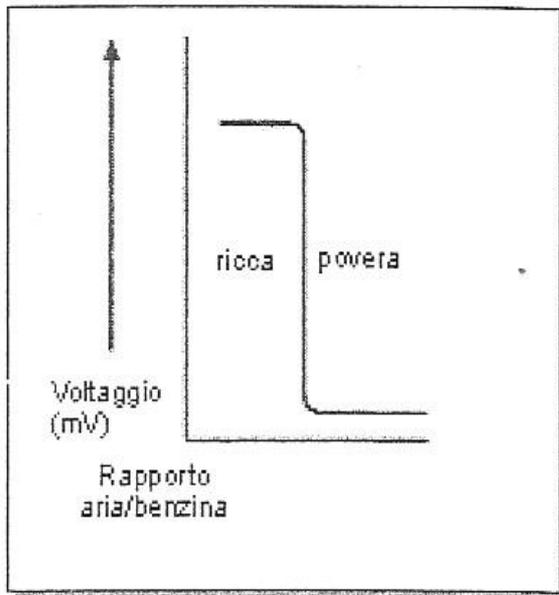


Figura 2.9 – Schema della sonda Lambda
a biossido di zirconio

La sonda Lambda è una particolare cella che dà ai gas di scarico ossigeno, nel caso non si è avuto un α stechiometrico.

Materialmente questo dispositivo è composto da due elettrodi di platino spugnoso separate da un elettrolita solido a base di biossido di zirconio. L'aria atmosferica è a contatto con l'elettrodo interno mentre i gas di scarico arrivano in contatto con quello esterno dopo aver superato quel sottile strato di protezione di materiale ceramico poroso dalle repentine variazioni di temperatura.

Tra aria atmosferica e gas di scarico avremo quelle diverse pressioni parziali che metteranno in funzione la cella facendo sì che l'ossigeno verrà trasportato sotto forma ionica fino all'elettrodo esterno. Si genera in questo modo un campo elettrico che dipende tanto più dalle differenze tra le pressioni parziali di O_2 e nel caso di un α non molto diverso dal valore stechiometrico, avremo un piccolo campo elettrico.



Con questa sonda per un rapporto aria/combustibile di valore 1, si ottiene una brusca variazione del segnale e questa permette di mantenere il motore alimentato a un valore ottimale.

Figura 2.10 - Andamento del voltaggio al variare del rapporto α

2.7 L'eliminazione del particolato nei motori Diesel

Negli ultimi anni dall'introduzione i motori Diesel, quei motori sono stati sviluppati molto, che ciò ha portato a un'ampia diffusione soprattutto come trazione dei veicoli pesanti.

I motori a ciclo Diesel si caratterizzano per quantitativi di idrocarburi incombusti e monossidi di carbonio inferiori rispetto ai motori a ciclo otto, ma da un'elevata produzione di ossidi di azoto e di particolato. Ricordando che il particolato è quell'insieme di particelle solide e liquide, derivanti da una combustione incompleta sviluppata nel cilindro e successivamente continua nella fase di espansione, che si caratterizza per essere formato principalmente dal gasolio incombusto, ma anche da una piccola percentuale dall'olio incombusto.

Con temperature superiori ai 500°C si hanno agglomerati di particelle di carbonio, a cui attaccandosi dell'idrogeno, si formano molecole di C_8H di diametro compreso tra i 15 e i 30 nm. Nel momento però che la temperatura va al di sotto di questo limite, questi gruppi assorbono composti organici ad elevato peso molecolare come idrocarburi incombusti, chetoni esteri, acidi organici e idrocarburi poliaromatici. Il tutto porta ad avere un particolato con dimensioni allo scarico tra i 10 e i 200 nm. E' necessario però dire che la tipologia di particolato dipende dalle condizioni allo scarico, dai sistemi utilizzati per raccogliere e analizzare le polveri e per la misura di massa si usano tubi di diluizione.

Il particolato è responsabile dell'annerimento degli edifici, e per gli esseri umani è causa di irritazione delle mucose e degli occhi e può portare anche a tumori visto che è cancerogeno. La pericolosità dipende dalle dimensioni: più sono piccole, maggiore è la facilità per loro di superare le narici e le difese immunitarie con la possibilità di entrare negli alveoli polmonari.

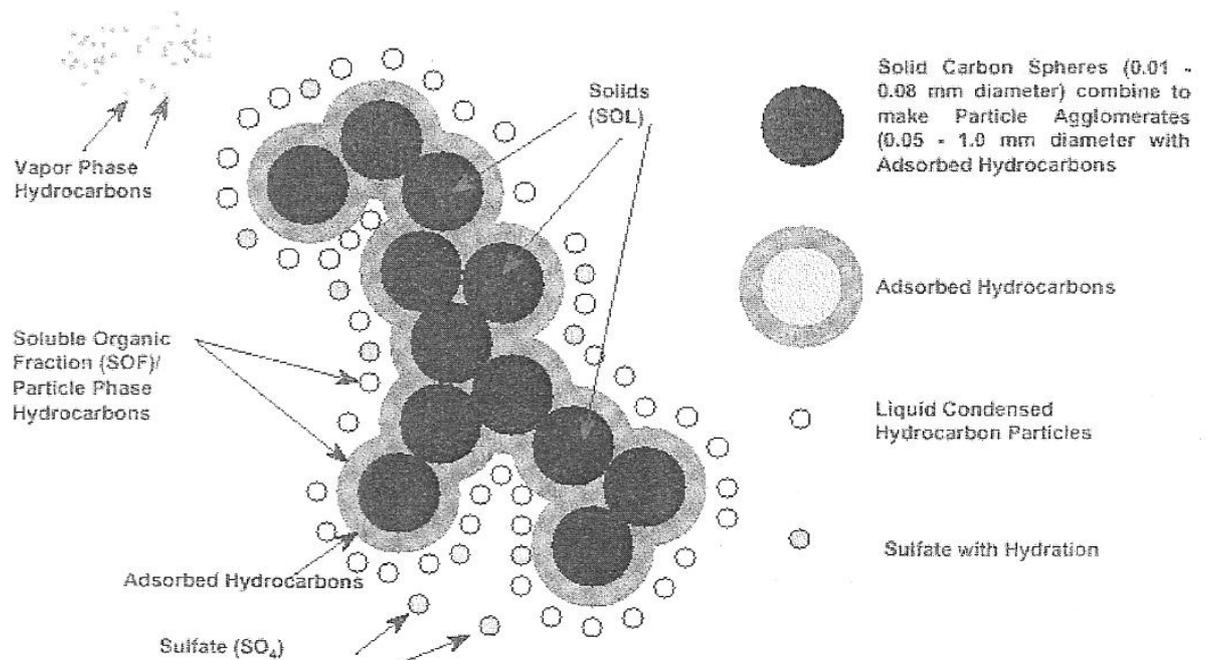


Figura 2.11 – Struttura del particolato del motore Diesel

Nei motori Diesel la zona dove si ha la concentrazione più elevata è nel cuore della nebulizzazione del combustibile dove i rapporti di equivalenza locale medi sono molto alti. La loro concentrazione sale rapidamente all'iniziare della combustione e decresce al cessare dell'iniezione. La tipologia di particolato che si origina nelle zone più vicine alle pareti del cilindro, e quindi distante dall'asse del getto, sono di piccole dimensioni. Il particolato prima dello scarico sarà quasi tutto ossidato.

2.8 I catalizzatori ossidanti e i filtri antiparticolato

Per ridurre la pericolosità dei gas di scarico si installano dispositivi come convertitori catalitici e trappole di particolato che permettono una depurazione dei gas di scarico.

Le marmitte catalitiche ossidanti riescono a togliere dal 30 al 80 % delle emissioni di idrocarburi incombusti e dal 40 al 90 % per l'ossido di carbonio, bastando da sole per soddisfare le sole normative antinquinamento. Tuttavia le DOC (Diesel Oxidation Catalysts) non riescono a creare l'ambiente riducente indispensabile per l'abbattimento degli NO_x e hanno poco effetto sulla parte carboniosa del particolato.

I DOC sono simili ai convertitori catalitici adottati nei motori a benzina con marmitta costituita da un monolita ceramico su cui è depositato il catalizzatore, come platino o palladio sistemati su un'ampia superficie per sfruttare al massimo lo scambio. Per avere un maggiore numero di celle si impiega un substrato metallico che permette di avere pareti più sottili e con una minore contropressione, e anche una maggiore resistenza meccanica.

Il degrado è causato dalla presenza di varie sostanze presenti nel lubrificante, come zinco fosforo e calcio. La vita del catalizzatore può essere allungata con l'impiego di lubrificanti a basso contenuto di impurità e installando supporti resistenti alla contaminazione, modificando però le proprietà del substrato.

Un altro problema dell'uso dei DOC è che esiste una possibilità per il biossido di zolfo di passare a triossido di zolfo: se dovesse reagire con l'acqua darebbe luogo a acido solforico, portando in questo modo i motori a non essere più conformi alle normative. Una soluzione parziale a questo problema è l'utilizzo di gasoli a basso contenuto di zolfo, oppure è l'utilizzo di altre tipologie di marmitte che riescono a ossidare gli ossidi di carbonio e gli idrocarburi incombusti, lasciando inalterati i biossidi di zolfo.

Allo stato attuale l'abbattimento delle emissioni avviene solo attraverso trappole e filtri antiparticolato (DPF = diesel particulate filter), che oggi sono diventate indispensabili per rispettare le direttive dagli euro 4 in su, riuscendo a trattenere molto del

particolato generato dalla combustione, impedendone la dispersione nell'ambiente. Il filtro consiste in un setto poroso, che ostacola il passaggio delle particelle in sospensione e le cui prestazioni sono funzione del materiale e della forma geometrica. In media questi dispositivi sono fondamentali per il filtraggio e il numero di particelle emesse da un'autovettura dotata di DFP si riduce di circa 1000/10000 volte rispetto a un modello Euro 3 non dotato di DFP.

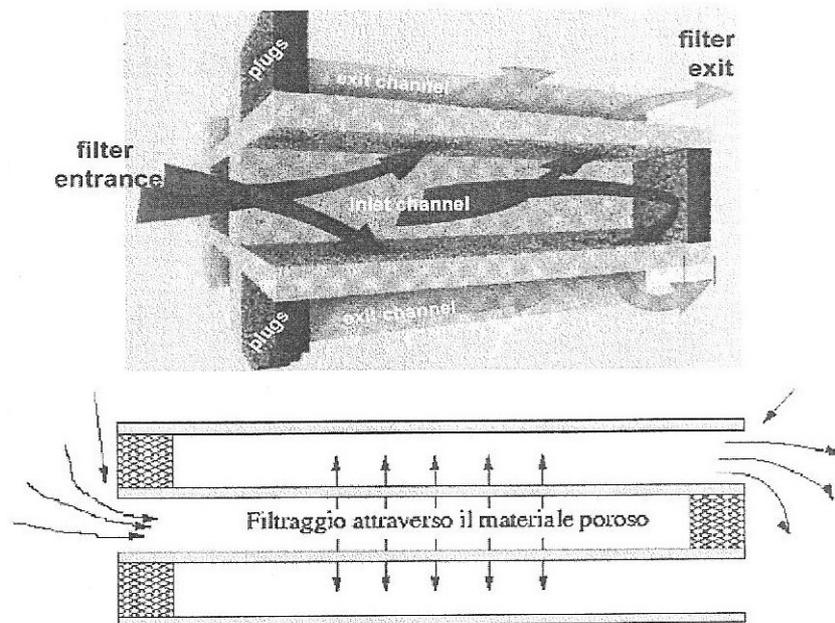


Figura 2.12 – Schema del filtro anti-particolato ceramico

La geometria di questi filtri ha un ruolo fondamentale e la configurazione adottata consiste in un involucro a nido d'ape estruso con parete filtrante. Spiegando meglio il filtro si presenta come dei canali di materiale ceramico, in grado di trattenere il particolato con un'elevata efficienza: i canali del monolito ceramico sono chiusi a un'estremità in modo alternativo così da lasciar fluire i gas di combustione attraverso le pareti porose e trattenere le particelle carboniose che andranno così ad accumularsi progressivamente sulla superficie del filtro nel tempo. Per chiudere le estremità si usa della cordierite non porosa con uno strato compreso tra i 5 e i 10mm. Questo materiale la cordierite (allumino-silicato di magnesio, che tra l'altro è utilizzato come supporto di marmitte catalitiche per motori a benzina) è caratterizzato da un basso coefficiente di dilatazione, ma meccanicamente è meno resistente di un altro possibile materiale da utilizzare in queste applicazioni, il SiC. Questo materiale, il carburo di silicio, si caratterizza per un'elevata conducibilità termica, un

basso coefficiente di dilatazione (con una buona resistenza allo shock termico che si ha con la post-combustione) e come già anticipato una buona resistenza meccanica.

Questo passaggio porta ad un accumulo nelle microcavità e presto risulteranno intasate, portando in questo modo una perdita del controllo delle emissioni, a causa della contropressione che si genera nei tubi di scarico, impedendo così il funzionamento regolare della motore. E' quindi indispensabile accoppiare un sistema di controllo elettrico del motore che attivi automaticamente il processo di rigenerazione del supporto, al fine di rendere nuovamente operativi i filtri. In condizione di progressivo accumulo sul filtro può innescarsi la combustione incontrollata provocando un danno irreversibile al sistema per l'eccessivo surriscaldamento del materiale ceramico con cui è stato costruito.

La rigenerazione del filtro

Solamente una trappola riesce ad accumulare fino a 20 grammi di particolato e se si considera che un'autovettura disperde 0.05 g/km deve esserci un modo per smaltire questo particolato.

I metodi possibili per eliminarlo sono due, quello a rigenerazione periodica (C-DFP), noto anche con la sigla FAP (filtre a' particules) per le autovetture diesel, e quello a rigenerazione continua (CR-DFP) noto con il marchio CRT (continuously regenerating trap) per autoveicoli pesanti.

Il particolato nei Diesel brucia tra una temperatura compresa tra i 550 e i 600 gradi, quindi è necessario che il filtro raggiunga questo intervallo; per ottenere questo si utilizza il calore dei gas in uscita dai cilindri che bastano per la combustione del particolato e rigenerare così il filtro.

Tuttavia normalmente i gas di scarico impiegano un po' di tempo per raggiungere questa temperatura che è compresa in un range tra i 150 e i 350°C. E' quindi necessario aggiungere calore esterno, generato di solito da un riscaldatore elettrico o da una post iniezione di gasolio nel motore successiva all'iniezione principale, accoppiato a un delicata centralina elettronica che segna quando il filtro è intasato che comanda o interrompe la rigenerazione.

L'uso di additivi a base metallica nel combustibile, però porta a un accumulo progressivo di ceneri nelle pareti del monolito, causando una decadenza del rendimento. L'effetto è stato ridotto con sistemi di filtraggio più recenti che richiedono dosaggi di componente attivo minori.

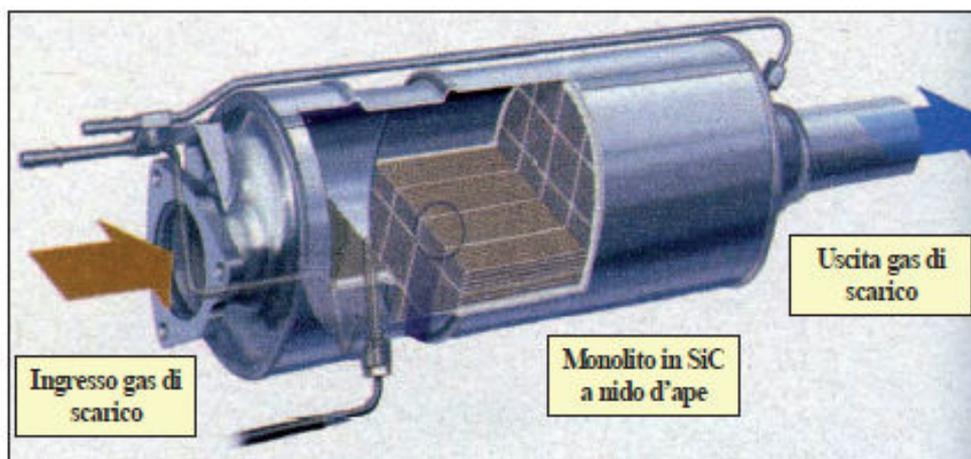


Figura 2.12 – Schema di un tipico sistema filtrante C-DPF

Un inconveniente è la possibile rottura del supporto filtrante dovuto a stress termici o indotti, che possono portare a fusione il materiale ceramico del filtro, infatti il supporto è sottoposto ad una variazione locale di temperatura locale tra i 200 e i 1200°C in poco tempo. Per risolvere si utilizzano catalizzatori posti sul supporto per abbassare la temperatura di combustione del particolato a circa 400°C riducendo così gli stress termici e anticipando ovviamente l'innesco della rigenerazione. Gli additivi maggiormente usati sono a base di manganese, che riduce a 370°C la temperatura di inizio però la tossicità non lo rende utilizzabile e efficace, e come secondo gli ossidi di cerio, i quali sono più accettabile. Il cerio è contenuto in un particolare serbatoio supplementare e viene iniettato nello stesso momento del gasolio. Sebbene il cerio risolva il problema del soot, un una piccola percentuale si accumulano altri sali e per eliminare questi ogni 100000 km circa si deve smontare la trappola e rigenerarla con del vapore.

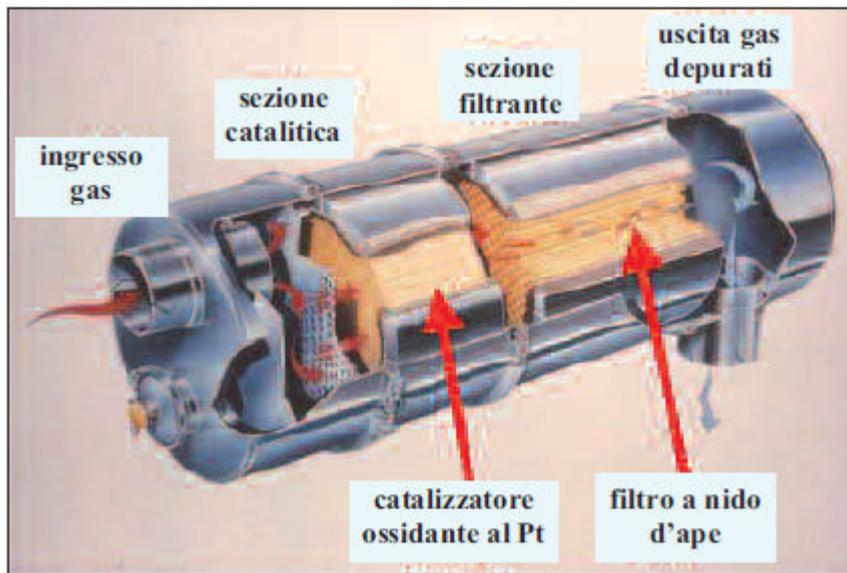


Figura 2.13 – Schema di un filtro a generazione continuo (CRT)

Un altro modo per risolvere il problema di questi sali è stato posto da Matthey Johnson che viene denominato Continuously Regeneratory Trap, il quale consiste che le particelle carboniose disperse nei gas di scarico vengono ossidate in modo continuo utilizzando come agente ossidante l'ossido di azoto al posto dell'ossigeno dell'aria. Questa reazione si caratterizza per avere basse temperature di attivazione ($\approx 250/300^{\circ}\text{C}$) rispetto all'ossidazione con ossigeno. Siccome la quantità di biossido è bassa per avviare il processo, viene anteposto un catalizzatore ossidante a base di platino, perché converta il monossido di azoto in biossido di azoto.

A differenza del filtro precedente, questo viene impiegato nei motori pesanti e in California e a New York esperienze di campo di lunga durata su flotte di autobus urbani e autocarri dotati di CRT, alimentati con gasolio a basso tenore di zolfo ($<50\text{mg/kg}$) hanno evidenziato il buon funzionamento di questi dispositivi. Si è poi riscontrato la lunga efficienza nel tempo, senza interventi di manutenzione straordinaria, anche se sono stati percorsi diverse decine di migliaia di chilometri.

Esistono anche altri sistemi per eseguire la rigenerazione come l'uso di una griglia elettrica in ingresso del filtro, usata per scaldare il particolato però come tutte le termoresistenze elettriche si hanno elevati dissipazioni di potenze comprese tra 1000/1500 W e quindi non è la strada migliore da seguire visto che in un motore di un autoveicolo non può consumare un quantitativo di potenza così elevata.

In generale comunque i tempi impiegati per la rigenerazione dipendono dalla tipologia di sistema utilizzata.

Capitolo 3 – Normative vigenti

Nonostante siano stati raggiunti parecchi progressi tecnologici per rendere sempre più efficiente e meno inquinanti i gas di scarico, il traffico automobilistico è una delle principali cause delle sostanze tossiche e nocive nell'aria, soprattutto nei grandi centri urbani. Le strategie per risolvere queste tematiche non riguardano solo il miglioramento tecnologico dell'autoveicolo, e dei suoi dispositivi di post-trattamento dei gas di scarico, ma anche attraverso la periodica revisione dei combustibili convenzionali e lo sviluppo di carburanti alternativi a quei già noti. Si è perciò concentrata l'attenzione sulle proprietà del gasolio e delle benzine, che vanno ad agire sull'ambiente; questo ulteriore sviluppo è fondamentale in quanto si ritiene che questi combustibili continueranno ad essere predominanti anche nei prossimi decenni per alimentare le automobili.

3.1 Leggi relative ai carburanti e allo zolfo

La commissione europea con due importanti direttive ha stabilito i requisiti minimi di qualità per benzina e gasolio, che hanno portato delle differenze sui prodotti di scarico, e delle innovazioni a livello motoristico per adeguarli ai nuovi combustibili, dopo esser stati sperimentati programmi nel corso degli anni novanta.

L'industria petrolifera europea si è già attivata da qualche anno a questa parte per sviluppare nuove formulazioni di benzina e diesel a bassissimo contenuto di zolfo, necessarie ad alimentare autobus, autoveicoli commerciali e automobili in genere nei prossimi anni. Già nel 2005 si è potuto trovare questi nelle stazioni di rifornimento, al fine di aumentare i benefici per l'ambiente, visto i risultati derivanti dai trasporti.

L'evoluzione della qualità della benzina e del gasolio non è servito solo per il miglioramento delle caratteristiche prestazionali per ottimizzare il funzionamento del motore, ma anche per rientrare in quel margine di qualità che hanno un effetto determinante sul controllo delle emissioni; essendo che le emissioni allo scarico dipendono dalle caratteristiche del carburante e dal decadimento di efficienza dei dispositivi catalitici.

A partire dagli anni 90 le proprietà di benzina e diesel convenzionali sul mercato europeo sono state regolamentate dalla CEN (comitato europeo di normazione) nella norma EN 228 per la benzina mentre la EN 590 per il gasolio.

		proprietà		livello	1993	2000 ⁽¹⁾	2005 ⁽¹⁾	2009 ⁽²⁾
BENZINA – EN 228	TVR	kPa	min - max		35 - 70 ⁽⁴⁾	- 60 ⁽⁴⁾	- 60 ⁽⁴⁾	- 60 ⁽⁴⁾
	E100	% vol	min - max		40 - 65 ⁽⁴⁾	- 46 ⁽⁴⁾	- 46 ⁽⁴⁾	- 46 ⁽⁴⁾
	E150	% vol	max		-	75 ⁽⁴⁾	75 ⁽⁴⁾	75 ⁽⁴⁾
	olefine	% vol	max		-	18,0	18,0	18,0
	aromatici	% vol	max		-	42,0	35,0	35,0
	benzene	% vol	max		5,0	1,0	1,0	1,0
	ossigeno	% m	max		2,5 ⁽³⁾	2,7	2,7	2,7*
	zolfo	mg/kg	max		500	150	50	10
GASOLIO – EN590	numero di cetano		min		49,0	51,0	51,0	51,0
	densità	kg/m ³	min - max		820 - 860	820 - 845	- 845	- 845
	poliaromatici	% m	max		-	11	11	11*
	T95	°C	max		370	360	360	360
	zolfo	mg/kg	max		2000	350	50	10

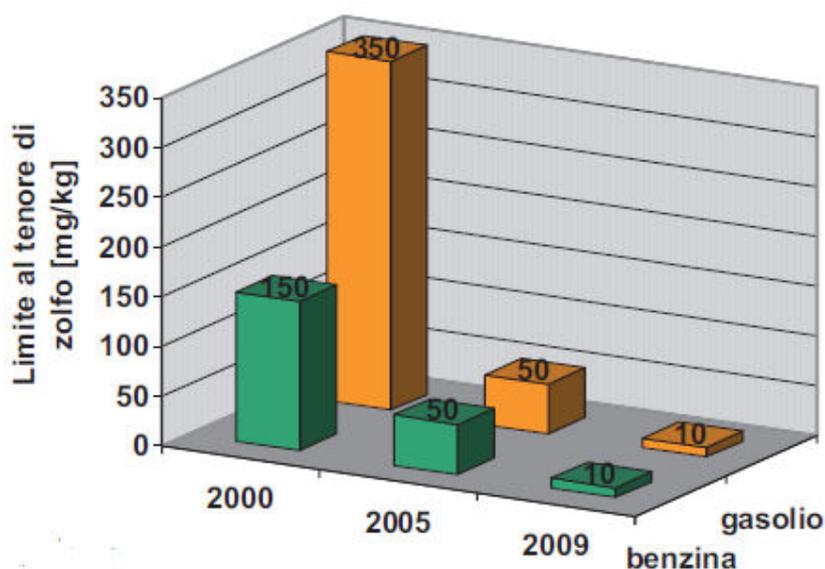
(¹) Dir. 98/70/CE (²) Dir. 2003/17/CE (³) Dir. 85/536/CEE (⁴) tipo estivo

Tabella 3.1: evoluzione delle caratteristiche di rilevanza ambientale della benzina e del gasolio

Queste normative sono interessate da periodici aggiornamenti che tengono conto del progresso scientifico e tecnologico, ridefinendo i limiti di qualità imposti per la salvaguardia dell'ambiente. L'ultima edizione delle normative europee, che ha riguardato i paesi membri dell'UE, ha tenuto conto di due normative: la direttiva 98/70/CE e la direttiva 2003/17/CE. Queste hanno riguardato le caratteristiche chimico/fisiche dei due combustibili principali, che influenzano le emissioni delle specie inquinanti e tossiche allo scarico e delle emissioni evaporative.

Le proprietà discusse per la benzina sono il contenuto di benzene, quello degli idrocarburi aromatici e olefinici, le caratteristiche di volatilità e il contenuto di piombo. Per il gasolio è d'interesse la quantità di idrocarburi aromatici, il numero di cetano (parametro che indica la qualità di accensione di un diesel) e il contenuto delle componenti volatili. Ma soprattutto per entrambi i combustibili è stata limitata la percentuale di zolfo. Nella tabella seguente si è evidenziato l'evoluzione dei limiti imposti dalle direttive europee con il passare degli anni. Si può però notare che il numero di ottano, considerato anch'esso tra i parametri non è stato più modificato dal 2000 in poi.

Figura 3.1 - Evoluzione del tenore di zolfo e benzina di produzione europea negli anni 2000



Tra i parametri di qualità, quello più oggetto a modifiche è sicuramente quello della percentuale di zolfo, perché la presenza di questo elemento influisce in modo diretto e indiretto sulla natura e sull'ambiente.

La sua concentrazione nei combustibili per autotrazione è stata ridotta di circa 300 volte nel diesel e 100 volte nella benzina, e a partire dal 2000 benzina e gasolio dovevano avere un tenore massimo rispettivamente di 150 mg/kg e di 350 mg/kg. Applicando la direttiva 2003/17/CE, rielaborata in Italia con il decreto legislativo 21 marzo 2005 n.66 si è andati a diminuire il tenore massimo di zolfo nei combustibili per autotrazione.

I punti fondamentali della normativa sono:

- Dal 2005 al 2008 i combustibili a bassissimo tenore di carbonio devono essere introdotti sul mercato in modo progressivo;

- Nell'intervallo tra il 1 gennaio 2005 e il 31 dicembre 2008 il tenore massimo di zolfo ammesso è di 50 mg/kg;
- Al 1 gennaio 2009 tutta la benzina e tutto il gasolio da autotrazione deve avere un tenore massimo di 10 mg/kg e a questi combustibili si chiameranno "combustibili a basso tenore di zolfo" o con l'acronimo ULS (ultra low sulphur);
- Nessuna modifica potrà essere apportata alle normative già stabilite;
- Dovranno essere stabilite sanzioni amministrative nel caso in cui siano accertata la non conformità agli standard di qualità della benzina e del gasolio;
- La commissione europea deve promuovere l'uso dei combustibili alternativi, tra cui i biocombustibili e di controllare l'effettivo risultato dell'utilizzo di additivi metallici.

Per garantire che la qualità dei combustibili sia conforme le due direttive obbligano gli stati a istituire a livello dello stato un sistema di monitoraggio denominato FQMS (fuel quality monitoring system), e in Italia il sistema di monitoraggio è stato istituito con D.M. del 3 febbraio 2005 che prevede un controllo periodico della qualità dei combustibili, con l'analisi in laboratori specifici di 200 campioni sia di gasolio che di benzina, prese in diverse stazioni di servizio.

Sono state le numerose indagini e i loro risultati, svolte nei paesi industrializzati, che hanno spinto gli organi legislatori a promuovere regolamentazioni per arrivare a combustibili innovativi di maggiore qualità, visto che allo scarico la qualità non dipende solamente dalle tecnologie impiegate, ma anche da quanto il carburante è stato raffinato.

Nel corso degli anni 90 sono stati eseguiti programmi sperimentali in Europa e nel mondo industrializzato sull'effetto dei combustibili sulle emissioni, per avere dati sperimentali al fine di impostare al meglio le normative degli anni 2000. I dati ricavati sono stati utili per individuare quali fossero i punti e le modifiche da apportare ai combustibili, in relazione ai dispositivi tecnologici presenti al momento. In Europa è iniziato la revisione dei carburanti in circolo con l'attuazione delle due direttive e della 2003/30/CE che regola l'uso di

combustibili ossigenati (eteri, alcoli), visto che la benzina e il gasolio a bassissimo tenore di carbonio portano a ridurre l'impatto ambientale.

Tabella 3.2 - Compatibilità delle tecnologie di trattamento dei gas di scarico per la conformità ai limiti di emissione Euro 5 e Euro 6

MOTORI A BENZINA			
Tecnologia	Sensibilità a zolfo	Consumo combustibile	Note
Convenzionale + TWC *	B	–	
G-DI + TWC *	B	–	
Lean-burn + Trappola de-NOx	A	↓	
MOTORI DIESEL			
Tecnologia	Sensibilità a zolfo	Consumo combustibile	Note
Catalizzatore ossidante	B	–	
EGR **	N	↑	raffreddato e non
SCR (+ urea)	A	–	
Catalizzatore de-NOx attivo	A	↑	
Catalizzatore de-NOx passivo	A	–	
Filtro per particolato	B	↑	può richiedere uso di additivo a base metallica
Filtro a rigenerazione continua	A	↑	

* TWC *Three Way Catalyst*

** EGR *Exhaust Gas Recirculation*

Legenda:

sensibilità allo zolfo B = bassa N = nessuna A = alta
 consumo combustibile ↓ = riduzione – = nessuno ↑ = incremento

3.2 I benefici dei ULS

L'impiego di combustibili a bassissimo contenuto di zolfo porta alle seguenti benefici:

- Per autovetture esistenti non ci sono immediati miglioramenti, visto che non sono sensibili alla riduzione da 50 a 10 mg/kg, ma si riscontrano a lungo termine visto che si conserva più a lungo l'efficienza dei catalizzatori trivalenti. Ricordiamo che il palladio presente sui siti, è soggetto all'avvelenamento da parte dello zolfo;

- Parecchi saranno i miglioramenti per i motori di nuova concezione a iniezione diretta e a combustione magra, che eviterà di avvelenare le delicate trappole de-NO_x per ridurre gli ossidi di azoto;
- La riduzione del contenuto di zolfo a livelli bassissimi ne consegue una forte diminuzione di particolato nei gas di scarico, infatti è stato dimostrato che i solfati favoriscono la nucleazione delle particelle carboniose, inoltre con l'uso delle ULS diminuisce fortemente l'emissione di anidride solforosa e acido solforico, sostanze che verrebbero emesse da un motore tradizionale con filtro antiparticolato, perché riuscirebbero attraversarlo facilmente;
- L'eliminazione quasi totale di zolfo nel gasolio si notano, anche nei motori muniti di FAP, portando alla diminuzione di quelle polveri fine (<2.5µm) e ultrafine (<100nm) del particolato, ovvero quelle particelle che vanno a incidere fortemente sull'apparato respiratorio;
- Come per i motori a benzina, la riduzione del tenore di zolfo porta a un'efficienza più duratura dei dispositivi catalitici convenzionali che di prossima generazione. Questi saranno impiegati per ridurre ulteriormente gli inquinanti tipici dei motori Diesel;
- Un altro beneficio dell'uso degli ULS è dato dalla loro composizione, infatti questi combustibili possono contenere additivi detergenti, che riescono a tenere pulita la camera di combustione, mantenendo così elevata l'efficienza del motore, e quindi contenere il progressivo consumo di combustibile che si ha con l'invecchiamento dell'autoveicolo.

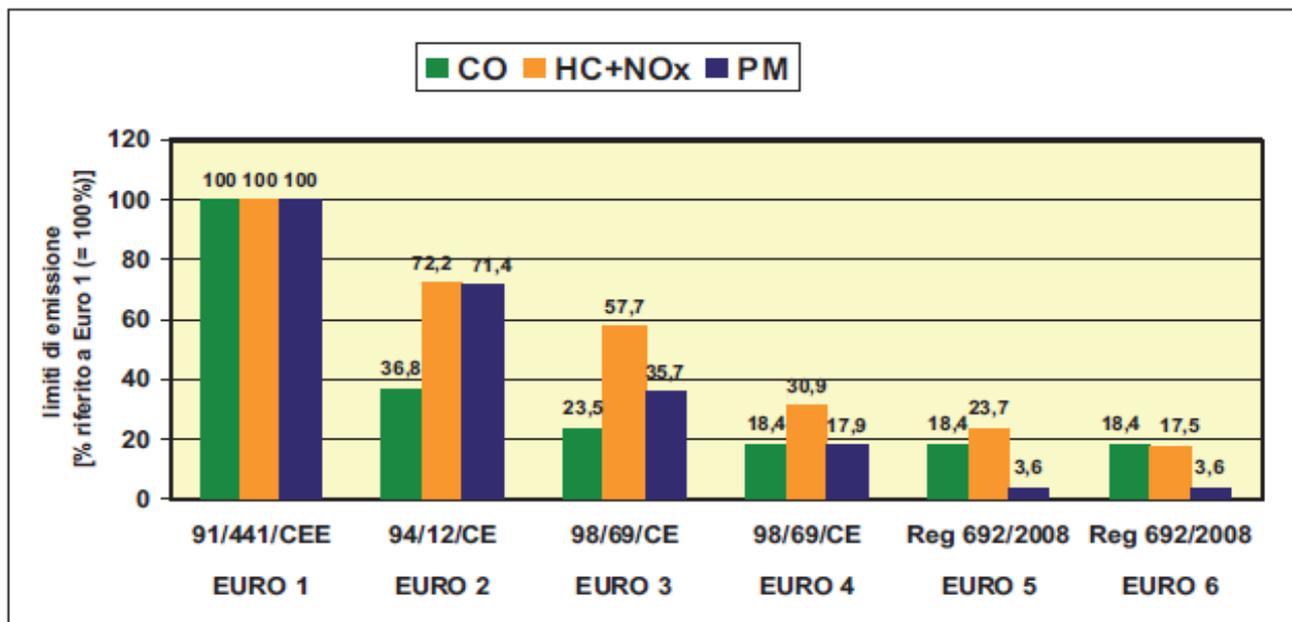
3.3 Le normative europee

Inizialmente si era partiti con l'Air Pollution Control Act del 1955 negli Stati Uniti d'America che fu il primo decreto che la storia ricordi che coinvolge l'inquinamento atmosferico. In Europa l'episodio di concentrazioni di smog a Londra nel 1952 portò all'emanazione del primo Clean Air Act nel 1956. Dal 1991 la comunità europea emanò una serie di direttive per regolare le emissioni inquinanti, denominate Direttive anti-inquinamento. Le normative introdotte in materia legato allo zolfo, è una delle diverse azioni legislative presenti da

alcune decine di anni in Europa per contenere l'impatto del traffico sull'ambiente. I limiti sulle emissioni di ossidi di azoto, ossidi di carbonio, ecc. , sono state via via rese più severe negli anni. Rispetto ai primi anni 90 (Euro 1), con l'arrivo dei precedenti (Euro 4) risultano relativamente molto bassi. Gli standard Euro 5 e Euro 6 sono ancora più restrittivi, i primi sono in vigore dal 1° settembre del 2009 mentre le future normative Euro 6 entreranno in vigore dal 1° settembre 2014. A parte sono le normative per le emissioni di veicoli pesanti, infatti per loro le normative Euro 5 sono entrate in vigore quasi un anno prima, dal 1° ottobre 2008. Negli autoveicoli, per adeguarsi alla legge, è stato perfezionato e soprattutto resi più efficienti e duraturi i dispositivi all'azione chimica, alle sollecitazioni meccaniche e ai stress termici.

Un altro obiettivo è la riduzione dell'anidride carbonica per adempiere al Protocollo di Kyoto, ottenibile attraverso la riduzione di consumi di combustibili. A riguardo di ciò la comunità europea ha fatto una proposta di legge per passare da 160 g/km a 130 g/km per gli autoveicoli prodotti da inizio 2012, inoltre si spera ad una riduzione di altri 10 g/km con il prossimo utilizzo di biocombustibili.

Figura 3.3 – Evoluzione dei limiti di emissione degli autoveicoli leggeri in Europa



Una delle soluzioni che si stanno sviluppando è anche il “down-sizing” che consiste nell’aumento della potenza specifica erogata dal motore a parità di cilindrata, tuttavia questa strada è stata perseguita da diverso tempo, ma da sola non riesce a soddisfare l’obiettivo delle tecnologie.

Per i motori a benzina l’utilizzo di miscele magre (lean-burn) consente quasi di raggiungere lo scopo; è però necessario in questi motori utilizzare convertitori de-NO_x per rispettare le normative Euro 5.

Delle soluzioni sviluppate solo alcune saranno adottate in produzione per realizzare veicoli che soddisfino le normative Euro 5 e 6, e per far ciò è richiesta l’elevata efficienza di conversione, la facilità di gestione e di controllo che si realizza con centraline, e non meno importante, la lunga durata.

Verrà ora stilata una classifica delle auto meno inquinanti presenti sul mercato di oggi.

Tabella 3.1 – Classifica delle automobili meno inquinanti

La classifica delle auto più ecologiche sul mercato Italiano

MODELLO AUTO	MOTORE	VALORE DI CO2
Smart Cdi	Diesel	86 g/km
Lexus CT 200h	Benzina - elettrico	87 g/km
Toyota Auris 1.8 HSD	Benzina - elettrico	89 g/km
Toyota Prius Hybrid 1.8 HSD	Benzina - elettrico	89 g/km
Volkswagen Polo 1.2 Tdi BlueMotion	Diesel	89 g/km
Seat Ibiza 1.2 Tdi Ecomotive	Diesel	89 g/km

MODELLO AUTO	MOTORE	VALORE DI CO2
Skoda Fabia 1.2 TDI Greenline	Diesel	89 g/km
Suzuki Alto 1.0 Gpl	Benzina - Gpl	93 g/km
Citroen C3 1.6 e-HDI Seduction	Diesel	93 g/km
Opel Corsa 1.3 CDTI Stop/Start 3p	Diesel	94 g/km
Renault Twingo 1.5 dCI	Diesel	94 g/km
Kia Rio 1.1 CRD	Diesel	94 g/km
Renault Clio 1.5 dCI 94gr. 5p	Diesel	94 g/km
Fiat 500 0.9 TwinAir	Benzina	95 g/km
Fiat Punto Evo 1.3 16V MJ Eco	Diesel	95 g/km
Volkswagen Polo 1.6 Tdi BlueMotion	Diesel	96 g/km
Nissan Pixio 1.0 Gpl	Benzina - Gpl	96 g/km

Conclusioni

Nonostante siano state adottate molte iniziative per ridurre l'inquinamento atmosferico e altre siano per essere messe in pratica, allo scopo di minimizzare l'impatto sul benessere e sulla qualità della vita degli esseri umani e quindi sulla salute, e nonostante le politiche siano sempre più dirette verso la sensibilizzazione e la salvaguardia dell'ambiente, il veloce sviluppo economico ha purtroppo inevitabilmente causato una situazione fuori controllo.

Oggi, non solo esistono città nel mondo che non hanno ancora provveduto ad un efficiente abbattimento delle emissioni, ma nonostante in molti casi siano stati effettuati e portati a termine molteplici progetti, molte iniziative e numerosi studi, non è ancora stata stabilita appieno la comprensione dei motivi per cui l'inquinamento abbia così un gran effetto sulla salute pubblica e soprattutto il problema è ben lungi dall'esser determinato.

E' per questo necessario conoscere queste nozioni base per sapere le tipologie di emissioni del tipico motore a combustione interna, per continuare poi uno sviluppo nelle aziende specializzate. Le tecnologie attualmente in commercio sono molto avanzate, ma è necessario farle progredire ulteriormente visto che il numero di autovetture leggere e pesanti con l'industrializzazione anche dei paesi emergenti sarà destinato ad aumentare.

Le prossime/attuali ricerche delle case automobilistiche, come ultimamente si può vedere, saranno sicuramente al fine di limitare il consumo di combustibile. Questo è un punto molto fondamentale visto gli effetti dell'anidride carbonica con l'effetto serra, e visto il possibile esaurimento delle risorse petrolifere.

Bibliografia:

- Piero Pinamonti 2004, "Motori, Traffico e Ambiente", casa editrice CISM, Udine
- Dispensa del prof. Bernardo Enrico

Sitografia:

- <http://www.trendmotori.com/auto-ecologiche.htm>
- http://www.ssc.it/pdf/2010/la_rivista_dei_combustibili/2010/Rivista_combustibili_3_2010.pdf#page=23
- http://preventiontoday.ispesl.it/documenti_catalogo/Fogli_contributi_4.pdf#page=99