

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica e Meccatronica

Tesi di Laurea

***“Formazione e abbattimento delle specie
inquinanti emesse dagli autoveicoli leggeri con
motore a combustione interna”***

Relatori: Prof. Mozzon Mirto

Laureando: Cosma Davide

Dott. Tassan Augusto

Anno Accademico: 2015/2016

Sommario

Secondo numerosi studiosi, l'incremento nell'atmosfera di sostanze inquinanti e di gas serra, in primis l'anidride carbonica, dipende fortemente dall'aumento di energia prodotta da fonti fossili, delle quali tra l'altro si paventa l'esaurimento.

In campo veicolistico molti studi sono volti perciò alla "mobilità sostenibile", ovvero a soluzioni atte a ridurre l'emissione di sostanze inquinanti e di anidride carbonica e, più in generale, il consumo dei combustibili derivati dal petrolio. I danni all'ecosistema che ne derivano, sono causati sia dal cambiamento delle concentrazioni dei gas che costituiscono l'atmosfera (tra cui appunto la CO₂), sia dall'immissione nell'ambiente di specie tossiche come gli ossidi di azoto (NO_x), il monossido di carbonio (CO) e gli idrocarburi incombusti (HC). Sempre più attuali sono inoltre i problemi derivanti dalle emissioni di particolato, con particolare riferimento alle polveri sottili (PM10). Le problematiche connesse all'inquinamento da motori a combustione interna rivestono sempre maggior importanza nella vita di ogni giorno a seguito del costante incremento del traffico urbano.

Con questa tesi si propone dunque l'intento di fornire nozioni utili alla comprensione e all'approfondimento di queste problematiche, con particolare riguardo agli sviluppi tecnici e normativi più recenti. Inizialmente sono forniti gli elementi tecnici di base sulla fenomenologia di formazione delle specie inquinanti nei motori sia ad accensione comandata (a benzina) sia ad accensione spontanea (Diesel). Viene poi fatto un esame delle normative vigenti e delle loro evoluzioni previste, ed infine sono illustrati i più attuali sistemi di abbattimento delle emissioni per autoveicoli, come i convertitori catalitici trivalenti, le trappole de-NO_x, i filtri del particolato e la nuova tecnologia SCR (Selective Catalytic Reduction).

Indice

Introduzione	1
CAPITOLO 1 - Specie inquinanti ed effetti sull'uomo e sull'ambiente	3
1.Meccanismi di formazione	3
1.1.Monossido di Carbonio (CO)	3
1.2.Idrocarburi incombusti (HC)	4
1.3.Ossidi di Azoto (NO _x)	5
1.4.Ossidi di Zolfo (SO _x).....	6
1.5.Particolato (PM)	7
1.6.Anidride Carbonica (CO ₂).....	8
2.Motori ad accensione comandata	8
2.1.Formazione delle specie inquinanti.....	9
2.2.Principali parametri influenti sulle emissioni	11
3.Motori ad accensione spontanea	13
3.1.Formazione delle specie inquinanti.....	14
3.2.Principali parametri influenti sulle emissioni	16
CAPITOLO 2 - Normative Europee sulle emissioni dei gas di scarico	19
1.La qualità dei combustibili per autotrazione	19
1.1.Il miglioramento delle proprietà dei combustibili	20
1.2.Il livello di zolfo nei combustibili.....	22
2.Normative europee sulle emissioni degli autoveicoli	23
3.Motivazioni per la richiesta di combustibili ULS sul mercato	26
4.Procedure di prova normalizzate	27
4.1.Il ciclo europeo NEDC (New European Driving Cycle)	28
4.2.Il nuovo test emissioni reali RDE.....	29
5.Strumenti di prova per valutazione delle emissioni	30
5.1.Banco dinamometrico	30
5.2.Sistema di campionamento dei gas.....	31
5.3.Analizzatori per misura degli inquinanti.....	32
CAPITOLO 3 - Abbattimento delle emissioni nei motori a combustione interna ..	33
1.Introduzione	33
2.Convertitori catalitici trivalenti per motori a ciclo Otto	35
2.1.Efficienza di un convertitore catalitico trivalente	39

2.2. Conseguenza della disuniformità del flusso	40
2.3. Light-off del convertitore catalitico	41
3. Convertitori de-NO_x per miscele magre	43
3.1. Catalizzatori avanzati	44
3.2. Accumulo e riduzione degli NO _x	45
4. Sistemi di diagnosi di bordo (EOBD)	47
5. La sonda Lambda	48
6. Catalizzatori ossidanti e filtri di particolato	51
6.1. Catalizzatori DOC	52
6.2. Filtri di particolato DPF	53
6.3. Il processo di rigenerazione dei filtri DPF e FAP	55
7. Nuova tecnologia di abbattimento NO_x per normativa Euro 6	57
7.1. Tecnologia EGR	57
7.2. Tecnologia SCR	58
Conclusioni	61
Bibliografia e Sitografia	63

Introduzione

Il rilascio di sostanze tossiche e di gas serra nei processi di combustione è un importante problema ambientale, particolarmente nelle aree urbane. Il funzionamento della grande maggioranza degli impianti fissi o mobili per generare calore e/o energia è basato sulla combustione di idrocarburi in aria. I gruppi di inquinanti emessi in quantità maggiore e limitati dalle normative sono notevoli:

- idrocarburi incombusti o parzialmente ossidati (HC), costituiti da quella parte del combustibile che non è bruciata o si è decomposta solo in parte;
- ossido di carbonio (CO), dovuto alla presenza di zone di combustione in difetto di ossigeno;
- ossidi di azoto (NO_x), derivanti da reazioni tra l'azoto e l'ossigeno dell'aria, i quali a temperatura ambiente sono del tutto trascurabili, ma che divengono importanti alle alte temperature dovute alla combustione;
- particolato (PM, Particulate Matter), il cui principale costituente è la fuliggine, materiale ad altissimo contenuto di carbonio, sulla quale vengono adsorbiti idrocarburi pesanti, tra cui gli I.P.A. (idrocarburi policiclici aromatici) e sostanze inorganiche, tra le quali i solfati provenienti dallo zolfo del combustibile;
- ossidi di zolfo (SO_x);
- anidride carbonica (CO₂, inquinante termico).

I motori a combustione interna, soprattutto nel caso dei motori Diesel e ad iniezione diretta di benzina, nei quali i tempi disponibili per la miscelazione tra l'aria e il combustibile sono estremamente ridotti, non riescono a miscelare perfettamente l'aria al combustibile prima della combustione; ciò dà luogo alla formazione di fuliggine, il principale costituente del particolato. In entrambi i casi, inoltre, il biossido di carbonio (CO₂) costituisce il principale prodotto di reazione, non nocivo come impatto diretto sulla salute, ma costituente importantissimo dei cosiddetti gas serra. Altre sostanze partecipano poi a fenomeni di inquinamento secondario (reazione degli inquinanti primari con altre specie chimiche presenti nell'ambiente sotto l'azione catalitica di un agente atmosferico), come lo smog fotochimico e le piogge acide. La principale fonte di emissione per inquinanti è costituita dai trasporti, in corrispondenza delle aree urbane, e dunque vanno adottati e previsti provvedimenti strutturali che possano consentire il rispetto dei limiti. Il contributo dei mezzi di trasporto all'inquinamento atmosferico di aree urbane mediamente industrializzate è riportato in Tabella 1.

Tabella 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

Per affrontare il problema dell'inquinamento atmosferico dovuto al traffico veicolare, la strategia dell'Unione Europea si è basata su prescrizioni concernenti le autovetture di nuova immatricolazione, i veicoli commerciali leggeri ed i veicoli pesanti, sul miglioramento dei combustibili e su una verifica più accurata delle emissioni inquinanti. Oltre all'applicazione di tecnologie motoristiche più avanzate e di dispositivi di post-trattamento dei gas di scarico, anche le specifiche ecologiche della benzina e del combustibile diesel costituiscono uno dei tanti elementi mirati al contenimento delle emissioni in atmosfera. Combustibili più puliti sono stati ottenuti nel tempo attraverso la messa al bando del piombo, la riduzione successiva dei limiti dello zolfo e del contenuto degli aromatici.

CAPITOLO 1

Specie inquinanti ed effetti sull'uomo e sull'ambiente

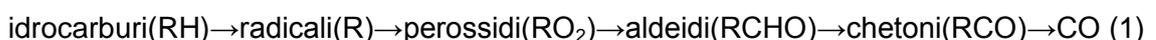
Nel seguito verranno accennate le caratteristiche delle principali specie inquinanti emesse dai motori (CO, HC, NO_x, PM, CO₂), con riferimento sia ai meccanismi di formazione e distruzione, sia all'impatto sull'ambiente e sulla salute umana.

1. Meccanismi di formazione

Conoscere in modo dettagliato i meccanismi di formazione degli inquinanti è fondamentale per determinarne poi i livelli di emissione. La formazione di alcune di queste specie è strettamente correlata con il processo di combustione, come per esempio il particolato oppure il monossido di carbonio; altre invece, si formano in funzione delle condizioni termodinamiche dell'ambiente che si crea col processo di combustione, come gli ossidi di zolfo e gli ossidi di azoto.

1.1. Monossido di Carbonio (CO)

Si forma in tutti i processi che comportano reazioni incomplete di combustione di sostanze contenenti carbonio, e dunque è un prodotto di ossidazione parziale del carbonio stesso in condizioni di difetto di ossigeno. Tuttavia, considerando i motori a combustione interna, va sottolineato che grandi quantità di questa sostanza possono essere prodotte anche in condizioni di sufficiente disponibilità d'aria. I valori di CO osservati nei gas di scarico sono minori dei massimi livelli misurati nella camera di combustione, ma allo stesso tempo maggiori dei valori di equilibrio alle condizioni dello scarico. Questo significa che le concentrazioni di questa sostanza allo scarico, sono governate da particolari cinetiche chimiche. Nelle fiamme premiscelate (idrocarburi-aria), la formazione di CO è un passaggio cardine della combustione, che può essere schematizzato dalla reazione chimica:



Il monossido di carbonio risultante viene successivamente ossidato tramite una seconda reazione:



La reazione (1) è molto rapida e comporta l'ossidazione quasi completa del carbonio. Di norma si assume che il sistema carbonio-ossigeno-idrogeno sia in condizioni di equilibrio alle alte temperature, il che consente di ottenere concentrazioni elevate di CO e OH. Queste due specie tendono poi a formare CO₂, in base alla reazione (2), man mano che la temperatura diminuisce. Va considerato però che la velocità di questa reazione diminuisce rapidamente al calare della temperatura, fino a diventare nulla al di sotto di 700 °C; di conseguenza un raffreddamento così rapido della miscela gassosa può portare al "congelamento" della reazione stessa, e dunque a prodotti che presentano elevate concentrazioni di CO non più ossidabile a CO₂, pur essendo a temperatura ambiente e in presenza di grandi quantità di ossigeno.

Per il semplice fatto che il monossido di carbonio è un gas inodore e incolore, la sua presenza nell'aria aumenta ancor di più il rischio per la salute umana, in quanto questa sostanza inquinante ha un'elevata affinità per l'emoglobina (Hb) del sangue, con conseguente formazione di carbossi-emoglobina (COHb) che, immessa nel sistema circolatorio, provoca la mancata ossigenazione delle cellule da parte del sangue.

1.2. Idrocarburi incombusti (HC)

Sono dei composti chimici derivanti da un'ossidazione incompleta di molecole contenenti idrogeno e carbonio. I gas di scarico dei motori a combustione interna contengono un'ampia varietà di HC incombusti. Nella Tabella 1.1 sono riportati i principali, relativi ad un motore a benzina con e senza convertitore catalitico.

Tabella 1.1. *Composizione dei principali idrocarburi incombusti nei motori ad accensione comandata.*

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

La composizione del combustibile può influenzare molto la composizione e l'entità degli HC, tuttavia la maggior parte di questi non si forma nella fase di combustione, ma per pirolisi, ovvero per decomposizione dei composti organici ad opera della temperatura raggiunta nel cilindro. I composti organici ossigenati presenti nei fumi di scarico, costituiti prevalentemente da fenoli e carbonili, partecipano attivamente alla formazione dello smog fotochimico, e sono anche irritanti e odoranti. I carbonili di interesse sono le aldeidi, e la formaldeide ne è il componente principale; questi costituiscono circa il 10% delle emissioni di HC nei motori Diesel ed in percentuale ancora minore nei motori a benzina, mentre i fenoli, invece, sono presenti in misura minore rispetto alle aldeidi. Va sottolineato che, l'uso di combustibili a base di alcol incrementa le emissioni di composti ossigenati, infatti queste sono più alte in un motore ad accensione comandata alimentato a metanolo rispetto allo stesso motore alimentato a benzina.

1.3.Ossidi di Azoto (NO_x)

Quando si parla di ossidi di azoto, la sigla NO_x sta ad indicare l'insieme delle emissioni costituite da monossido di azoto (NO), componente predominante (per circa il 90%), e da biossido di azoto (NO₂). Il primo viene prodotto all'interno del motore durante la fase di combustione, mentre il secondo si forma a partire da NO, attraverso reazioni che hanno luogo dopo lo scarico dei gas combusti in atmosfera. La principale fonte di NO è l'ossidazione ad alta temperatura dell'azoto molecolare (N₂) contenuto nell'aria di combustione, inoltre, se il combustibile contiene anch'esso livelli significativi di azoto, la quantità di NO prodotta sarà maggiore (benzine e gasoli contengono tracce trascurabili di questo elemento). Il meccanismo di formazione del monossido di azoto a partire dall'azoto atmosferico si basa sul modello di Zeldovich, e cioè sulle seguenti reazioni di formazione-distruzione di NO:



La formazione di questa sostanza inquinante è fortemente legata ad alcuni parametri come la temperatura (al di sotto di 1300 °C la reazione si arresta), il rapporto di dosatura aria/combustibile (che condiziona sia la massima temperatura di combustione sia la quantità di ossigeno disponibile per l'ossidazione dell'azoto), ed il processo di combustione. Infatti, nel caso di fiamme in fase premiscelata la temperatura è legata al

rapporto aria/combustibile, mentre nel caso di fiamme a diffusione tale rapporto varia nello spazio, per cui il suo valore medio non è legato alla temperatura, e ne consegue dunque che in quest'ultimo caso le concentrazioni di NO_x possono risultare molto più elevate.

Le emissioni di ossidi di azoto hanno un impatto considerevole sull'ambiente e sulla salute dell'uomo, in quanto questi possono reagire con l'acqua dando luogo ad acido nitrico (HNO_3), responsabile del fenomeno delle piogge acide assieme all'acido solforico, ed inoltre sono i principali agenti responsabili dello smog fotochimico, il quale ha origine dalla riduzione del biossido di azoto (NO_2) ad opera della radiazione solare sottoforma di energia fotonica ($h\nu$); l'ossigeno atomico così prodotto, si combina poi con l'ossigeno molecolare dell'aria dando luogo ad ozono (O_3). L'ozono è benefico nella stratosfera perché protegge dai raggi uv, ma risulta essere un potente inquinante a livello del suolo, in quanto attacca vernici, gomme e plastiche, ed è irritante per le vie aeree e gli occhi.

1.4.Ossidi di Zolfo (SO_x)

Con il termine ossidi di zolfo (SO_x) si indicano principalmente le seguenti sostanze chimiche: diossido di zolfo e triossido di zolfo. Il primo (SO_2) noto anche come anidride solforosa, è un gas incolore dal caratteristico odore empireumatico (odore usuale dello zucchero bruciato) molto solubile in acqua e, se liquefatto, può corrodere materie plastiche. Un tipico esempio di produzione industriale è la combustione di zolfo in aria:



Il secondo (SO_3) detto anche anidride solforica, è un composto corrosivo che se reagisce con acqua porta alla formazione di acido solforico:



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 e un'esposizione prolungata anche a minime concentrazioni può provocare faringiti e disturbi a carico dell'apparato sensoriale. Inoltre è stata accertata una sinergia dannosa in caso di esposizione combinata con il particolato, il quale è in grado di trasportare il biossido di zolfo nelle

parti più profonde del polmone, aumentandone quindi il danno anche in presenza di concentrazioni più ridotte.

1.5.Particolato (PM)

Con questo termine si vuole indicare l'insieme delle particelle solide e liquide che vengono generate in fase di combustione e successivamente portate in sospensione dai gas di scarico. Nei motori a benzina ci sono tre classi di emissioni di particolato: da piombo, solfati e particolato organico. Il primo deriva dai composti metallo-organici, come il piombo tetraetile o tetrametile, utilizzati come additivi delle benzine (aumentandone così il potere antidetonante), e oggi vietati dalle normative dei paesi maggiormente sviluppati. I solfati derivano dallo zolfo presente nel combustibile, anche se oramai grazie alle direttive in vigore le benzine sono quasi depurate totalmente da questo elemento. Infine il particolato organico, riguardante soprattutto i motori Diesel, è costituito per la maggior parte da particelle carboniose che hanno adsorbito superficialmente idrocarburi di vario tipo e sono emesse solo in presenza di miscele molto ricche. Se nei motori a benzina regolati correttamente il particolato totale non costituisce un grosso problema (10 mg/km), altrettanto non si può dire per i motori Diesel, dove il particolato organico è costituito per lo più da particelle carboniose ("fuliggine" o "fumo nero") su cui si sono condensati composti organici ad alto peso molecolare (aldeidi, chetoni), e le emissioni variano tra 0.05 e 0.2 g/km. La struttura base del PM emesso dai motori Diesel consiste di particelle primarie (diametro medio 10÷60 nm) aggregate a migliaia in agglomerati di diverse dimensioni chiamati appunto "particelle". Un percorso probabile della loro formazione, è quello della decomposizione termica o deidrogenazione ad alta temperatura (1000÷3000 K nelle fiamme di diffusione di un Diesel), dove le molecole del combustibile si decompongono in prodotti intermedi del tipo acetilene o poliacetilene, considerati i principali precursori dei nuclei carboniosi; questi poi crescono, per adesione superficiale con altre specie povere di idrogeno, e la maggior parte di essi sono bruciati in presenza di ossigeno, dando luogo a prodotti gassosi come CO e CO₂. Quando invece le temperature si abbassano, i nuclei carboniosi si coagulano e danno forma a particelle di dimensioni maggiori. Nella formazione del particolato hanno grande influenza la struttura delle molecole di combustibile (soprattutto gli idrocarburi a catena ramificata e gli aromatici), ma anche il rapporto aria/combustibile, il quale se è basso (zona ricca di combustibile), ne favorisce la comparsa.

Il particolato ha un diverso livello di pericolosità per la salute umana in relazione al diametro medio d_m delle particelle. Quelle più pericolose hanno diametri compresi tra

0.5÷10 µm (frazione respirabile, PM10) 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)

E' fra i principali prodotti della combustione dei composti che contengono carbonio (in particolare combustibili fossili), nonché il principale fattore che contribuisce all'effetto serra che, com'è ormai ben noto, comporta la riduzione del calore disperso per irraggiamento dal pianeta e di conseguenza l'aumento della sua temperatura media. Nell'ultimo secolo si è verificato un sensibile aumento della concentrazione di CO₂, a seguito anche della continua deforestazione, ed è difficile poterne valutare quantitativamente le conseguenze che ciò comporterà negli anni che verranno, tuttavia si prevede che il progressivo aumento della temperatura media del pianeta possa portare a lunghi periodi di siccità e a desertificazione, allo scioglimento dei ghiacciai e al conseguente aumento del livello degli oceani.

Le soluzioni per limitare l'emissione di questo inquinante sono complesse ed antieconomiche, per cui è più opportuno limitare l'impiego dei combustibili fossili, anche se possibili interventi per ridurla possono essere uno sviluppo di motori sempre più efficienti che producano meno anidride carbonica, unitamente all'impiego di combustibili ecosostenibili che ne riducano di molto la produzione, come per esempio il metano.

2. Motori ad accensione comandata

La caratteristica che distingue questi motori è il tipo di accensione che li contraddistingue, chiamata così appunto perché viene comandata dallo scoccare della scintilla della candela nella miscela aria-combustibile all'interno della camera di combustione. Di seguito verrà analizzato nel dettaglio quali sono i processi che intervengono nella formazione delle specie inquinanti ed i parametri che maggiormente ne sono coinvolti.

2.1. Formazione delle specie inquinanti

I processi di formazione delle emissioni inquinanti vengono illustrati nel dettaglio in Figura 1.1, dove viene rappresentata la camera di combustione durante le quattro fasi caratteristiche del ciclo di funzionamento del motore: compressione, combustione, espansione e scarico.

Il monossido di azoto (NO) si genera dopo lo scoccare della scintilla, dietro al fronte di fiamma che si produce, in conseguenza al fatto che non appena inizia la fase di espansione, i gas combusti si raffreddano e le reazioni di formazione-riduzione di NO si congelano, lasciandone dunque eccessive concentrazioni. Stessa cosa succede anche per il monossido di carbonio (CO), in aggiunta al fatto che questo si forma sia con miscele ricche, in quanto non vi è sufficiente ossigeno per ossidare tutto il carbonio del combustibile a CO₂, sia con miscele povere ad alta temperatura per eccesso di ossidante. Per quanto riguarda le formazioni di idrocarburi incombusti (HC), queste hanno diverse origini. Durante le fasi di compressione e combustione, il progressivo aumento di pressione costringe parte della carica fresca ad occupare piccoli interstizi presenti nel cilindro (volume compreso fra pistone, cilindro e fasce elastiche e la cavità tra testata, guarnizione e cilindro), la quale non venendo poi ad essere interessata dalla combustione primaria, durante le fasi di espansione e scarico viene rilasciata nel cilindro e va a costituire una frazione importante delle emissioni globali di HC. Altre possibili sorgenti possono essere le pareti della camera di combustione sulle quali, quando la fiamma si estingue, si forma un sottile strato di spegnimento (quenching) contenente miscela incombusta che assorbe dunque gli HC, su eventuali depositi porosi presenti, sottraendoli all'azione ossidante; oppure l'olio lubrificante presente sulle pareti che può assorbire o rilasciare idrocarburi prima e dopo la combustione, rispettivamente, permettendo così ad una frazione del combustibile di sottrarsi al processo di combustione primaria ad opera del fronte di fiamma. Un'ultima fonte di HC deriva dalla combustione incompleta dovuta allo spegnimento della fiamma, causata da una combustione lenta, perché in quel momento il motore funziona sotto carico. Nella fase di scarico, il pistone raschia lo strato limite dalle pareti, rigettando gli idrocarburi incombusti dagli interstizi e rilasciandoli inoltre dalle microporosità dei depositi e dal film di lubrificante. Il loro mescolamento nel cilindro assieme ai gas combusti ancora ad alta temperatura porta, in presenza di ossigeno, all'ossidazione di gran parte di essi, processo che può continuare nel condotto di scarico ricorrendo a catalizzatori ossidanti. Si può vedere dalla Tabella 1.2 successiva, come queste emissioni allo scarico varino in funzione delle diverse condizioni di funzionamento del motore.

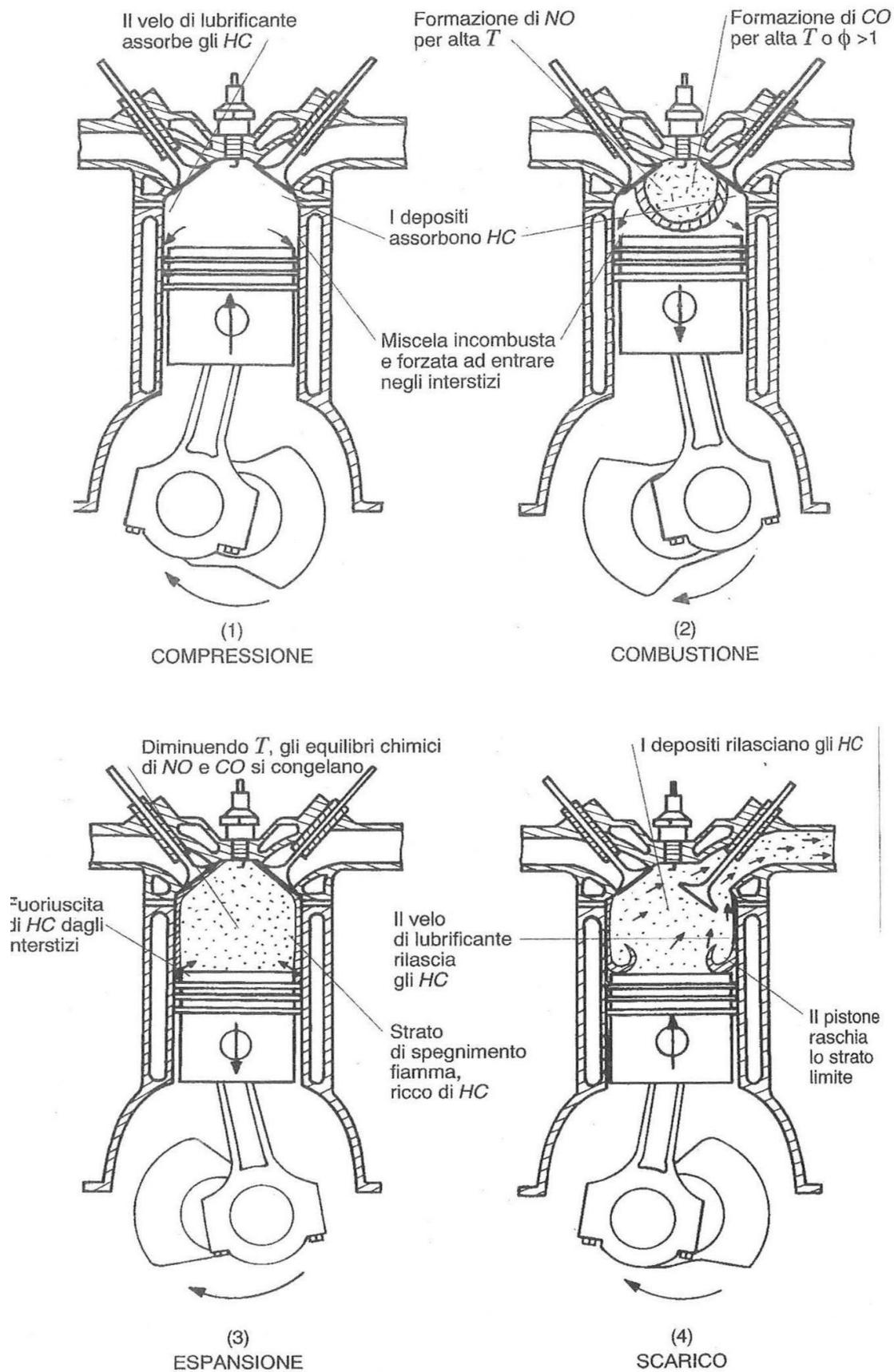


Figura 1.1. Processi di formazione di CO, HC e NO nei motori ad accensione comandata.

Tabella 1.2. Concentrazioni degli inquinanti misurati allo scarico di un motore ad accensione comandata.

Condizione di 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

2.2. Principali parametri influenti sulle emissioni

Il parametro più significativo che maggiormente influenza le emissioni è il rapporto aria/combustibile (rapporto di dosatura, α). Come si può osservare anche dalla Figura 1.2, quando questo parametro è basso (miscela ricca di combustibile), le emissioni di CO aumentano in conseguenza del difetto di ossigeno, così come per gli HC, i quali però presentano un minimo nell'intorno di $\alpha = 17$, per poi aumentare nuovamente a causa della pessima qualità della combustione a rapporti di dosatura più elevati (miscela povera di combustibile). Per quanto riguarda gli NO_x, invece, il valore delle emissioni è basso per rapporti aria/combustibile bassi, in dipendenza dal difetto di ossigeno libero, e si abbassa pure per α alti in conseguenza al rapido calo della massima temperatura di combustione, presentando comunque in ogni caso un picco di emissioni nell'intorno di $\alpha = 16$. Questa circostanza è al quanto sfavorevole, perché le esigenze di ridurre i consumi e di contenere le emissioni di CO e HC (specie parzialmente ossidate), potrebbero essere soddisfatte simultaneamente con l'impiego di miscele povere (α poco più alti dello stechiometrico, $\alpha_s = 14,7$), se questo non portasse ad un incremento inaccettabile delle emissioni di NO_x.

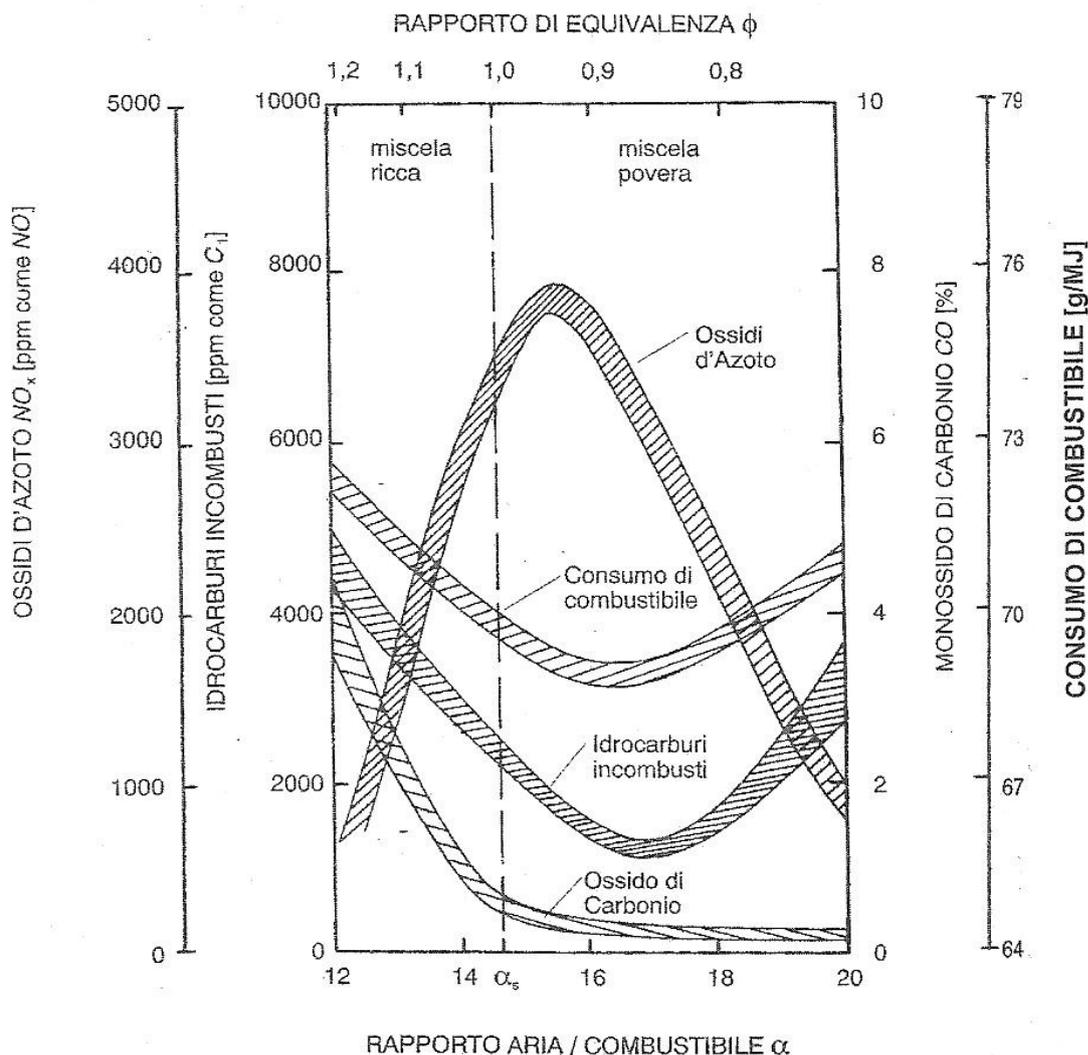


Figura 1.2. Influenza del rapporto di dosatura α sulle concentrazioni di CO, HC e NO_x allo scarico di un motore ad accensione comandata.

Ulteriore parametro influente per gli NO_x è la ricircolazione dei gas combusti all'aspirazione del motore (EGR, Exhaust Gas Recirculation), dove una frazione dei gas di scarico (fra il 5 e il 15%) viene prelevata e miscelata con l'aria in ingresso nel condotto di aspirazione. La carica fresca che alimenta il motore viene così a contenere una certa quantità di specie inerti (CO_2 , H_2O e N_2), che non partecipano alla combustione ma che assorbono parte del calore da essa generata. Ne deriva dunque una riduzione della temperatura massima dei gas combusti e di conseguenza anche una riduzione delle emissioni di NO_x .

Anche l'angolo di anticipo della manovella (parametro di taratura rispetto al PMS con il quale viene fatta scoccare la scintilla della candela) influenza le emissioni di HC e, soprattutto, di NO_x , mentre le emissioni di CO ne risentono poco. All'aumentare dell'angolo di anticipo si ha un incremento dei valori massimi di pressione e

temperatura del ciclo, per effetto della compressione della frazione di carica che brucia prima del PMS, mentre al diminuire dell'anticipo di accensione la combustione si prolunga verso l'ultima parte dell'espansione (eventualmente anche all'ingresso del collettore di scarico), portando ad un innalzamento delle temperature dei gas combusti e favorendo l'ossidazione degli HC, che proprio in quelle fasi vengono rilasciati dagli interstizi della camera e dal film di lubrificante aderente sulle pareti. Questo porta a riflettere sul fatto che man mano che l'accensione viene posticipata, una frazione sempre maggiore del calore di combustione viene rilasciata in stadi più avanzati della corsa di espansione, a cui spettano maggiori volumi della camera di combustione. Ciò riduce l'entità dei picchi di pressione e di temperatura e quindi le emissioni di NO_x .

Altro parametro da dover considerare è il regime di rotazione del motore, in quanto all'aumentare della sua velocità si incrementa il livello di turbolenza all'interno della camera di combustione e aumentano le temperature dei gas combusti. Regimi più alti riducono le emissioni di HC, sia per il ridursi dello spessore dello strato di spegnimento della fiamma, sia per il più energico mescolamento fra idrocarburi e i gas ossidanti, ma al contrario incrementano le emissioni di NO_x , essenzialmente per le più alte temperature raggiunte dai gas combusti.

3.Motori ad accensione spontanea

I motori Diesel sono chiamati anche ad accensione spontanea perché essendo alimentati a gasolio (combustibile liquido), sfruttano il principio dell'aumento di temperatura quando un gas viene compresso. Tale caratteristica viene utilizzata comprimendo all'interno del cilindro soltanto 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 ciò comporta che la formazione degli inquinanti sia fortemente influenzata dalla disomogeneità della carica. Gli attuali 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 "nebulizzare" il gasolio, riducendo il più possibile i tempi di ritardo all'accensione e di conseguenza riducendo le emissioni dovute alla disomogeneità della carica.

3.1. Formazione delle specie inquinanti

La Figura 1.3 illustra le zone di formazione di HC, CO, NO_x e PM a seguito della combustione di un getto di combustibile (spray) iniettato in aria dotata di moto turbolento tangenziale (swirl): moto asimmetrico ricreato nel cilindro tra aspirazione e scarico per aumentare la turbolenza e diminuire quindi i tempi di ritardo all'accensione.

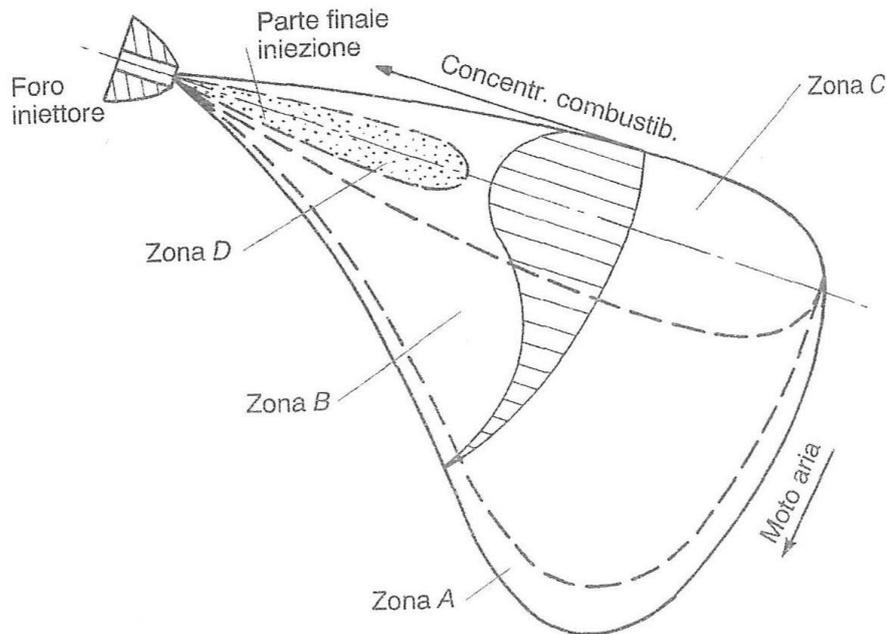


Figura 1.3. Getto di gasolio iniettato in aria dotata di un moto di swirl

Zona A: Formazione HC

Zona B: Formazione NO_x

Zona C: Formazione NO_x e PM

Zona D: Formazione HC e PM

La formazione degli ossidi di azoto NO_x, avviene secondo i processi descritti in precedenza dal meccanismo di Zeldovich (vedi pag. 5) che viene esteso anche ai motori Diesel, ma che in questo contesto risulta molto più complesso a causa della distribuzione non uniforme del combustibile nella carica. La loro produzione è legata alla disponibilità di ossigeno e azoto allo stato atomico determinata dalle alte

temperature di combustione; tali condizioni si possono verificare nelle regioni magre attorno al getto che bruciano per prime (parte periferica zona B) e in corrispondenza del nucleo centrale dello spray (zona C), dove si hanno le massime temperature ed eccesso di ossigeno ai carichi parziali. Al diminuire della temperatura durante la fase di espansione, la concentrazione di NO_x viene congelata per il rapidissimo raffreddamento dei gas (circa 100 K/ms). Questo raffreddamento è più veloce che nei motori a benzina perché all'effetto dell'espansione si aggiunge, nei Diesel, il miscelamento dei gas combusti con l'aria in eccesso, più fredda, che circonda gli sprays.

Il monossido di carbonio CO, costituisce un prodotto intermedio dell'ossidazione degli idrocarburi. Se vi è sufficiente disponibilità di ossigeno, viene successivamente ossidato a CO_2 , ma la reazione può risultare incompleta a causa dei brevi tempi di residenza e/o delle basse temperature. Solitamente in un motore Diesel la disponibilità di ossigeno è elevata, perché sono di per sé caratterizzati da rapporti aria/combustibile superiori allo stechiometrico, e dunque questo garantisce una sufficiente ossidazione del CO, per cui la sua presenza allo scarico è quasi di un ordine di grandezza inferiore a quella dei motori Otto.

Anche per i motori Diesel le origini degli idrocarburi incombusti HC sono molteplici. Innanzitutto la zona esterna dello spray (zona A), dove la concentrazione di combustibile è troppo bassa per portare all'autoaccensione, 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 la parte finale dell'iniezione (zona D). Infine, un contributo importante è dato dal combustibile che viene aspirato nel cilindro dalla cavità inferiore dell'iniettore (compreso fra la sede dello spillo e i fori dell'iniezione) dopo che lo spillo si è chiuso. La riduzione del volume di questo pozzetto, o la sua eliminazione, permette di risolvere il problema.

Ultima specie in analisi, il particolato (PM): che si forma nelle regioni del getto caratterizzate da valori locali del rapporto aria/combustibile minori del valore stechiometrico, e interessate da fiamme a diffusione. In particolare, il nucleo centrale del getto (zona C) contiene gocce di combustibile di dimensioni maggiori rispetto alla zona B di premiscelazione, queste bruciano per diffusione in un ambiente che può risultare povero di ossigeno, producendo quantità rilevanti di particolato. Il processo di combustione interessa poi l'ultima parte del combustibile iniettato (zona D), che viene introdotto sotto l'azione di pressioni di iniezione relativamente modeste. In questo modo si formano gocce di grandi dimensioni che subiscono una rapida evaporazione e decomposizione termica, a causa dei gas ad alta temperatura che le circondano, senza

che queste possano avere un'adeguata penetrazione. La combustione di conseguenza porterà alla produzione di particelle carboniose, oltre che di CO e HC. La concentrazione di PM allo scarico dei Diesel è determinata, inoltre, dai fenomeni di ossidazione del particolato, che si verificano nella zona di fiamma dove le particelle carboniose vengono in 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 il 90%), cosicché le emissioni allo scarico risultano notevolmente ridotte rispetto a quelle valutabili sulla base dei soli processi di formazione. Anche per i motori Diesel, si può vedere dalla Tabella 1.3 seguente, come le emissioni allo scarico varino in funzione delle diverse condizioni di funzionamento del motore.

Tabella 1.3. Concentrazioni degli inquinanti misurati allo scarico di un motore ad accensione spontanea.

Condizione di 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

3.2. Principali parametri influenti sulle emissioni

Le emissioni di CO sono limitate nei motori Diesel e non presentano perciò un problema significativo, al contrario invece delle emissioni di HC, NO_x e PM che sono influenzate da alcuni parametri da tenere in considerazione.

- Regime di rotazione e condizione di carico: che è associato alla pressione media effettiva (pme, lavoro utile al ciclo per unità di cilindrata), essendo questa correlata alla quantità di combustibile iniettata per ciclo:
 - Gli HC tendono a crescere con la pressione media effettiva, infatti una maggiore quantità di combustibile si deposita sulle pareti della camera ed è presente nel nucleo centrale del getto. Nonostante le più alte temperature, gli HC che si formano non possono essere ossidati in fase di espansione a causa della crescente scarsità di ossigeno. Pur non

essendo molto elevata come emissione, va comunque controllata perché contiene alte concentrazioni di aldeidi;

- Gli NO_x crescono rapidamente all'aumentare del carico in quanto la temperatura di combustione aumenta progressivamente con esso. Sono la principale emissione gassosa allo scarico, essendo favorita dalla disuniforme distribuzione del combustibile nella carica, che rende disponibile ossigeno nelle zone dove la temperatura è più alta;
 - Il particolato è l'inquinante caratteristico e va controllato a causa della sua elevata pericolosità per la salute umana. La sua concentrazione aumenta con l'aumentare del carico, a causa della crescente scarsità di ossigeno che favorisce i processi di formazione nelle regioni ricche del getto.
-
- Parametri di iniezione: ovvero l'anticipo dell'iniezione che controlla sostanzialmente l'angolo di manovella al quale si avvia la combustione. Maggiori ritardi di iniezione, e quindi di combustione, comportano picchi di pressione e di temperatura più bassi e quindi minore produzione di NO_x (ma anche una riduzione della pme e del rendimento effettivo del motore). Le emissioni di HC non risentono le variazioni di questo parametro, stessa cosa non si può dire per il PM, il quale aumenta ritardando l'iniezione del combustibile, a causa delle più basse temperature e dei minori tempi disponibili per i processi di ossidazione. Va aggiunto, inoltre, che maggiori portate di iniezione determinano più elevate velocità di miscelamento fra aria e combustibile, e quindi un più rapido rilascio del calore di combustione. Questo determina minori consumi specifici ma allo stesso tempo una maggiore produzione di NO_x , per effetto delle più alte temperature raggiunte. Un miscelamento più efficace porterà ad avere minori emissioni di HC e PM.
 - Swirl: è un moto rotatorio intorno all'asse del cilindro che l'aria aspirata assume a seguito di un'opportuna configurazione del gruppo condotto-valvola di aspirazione, che genera una elevata energia cinetica turbolenta che promuove il rapido miscelamento fra combustibile e l'aria stessa nel corso dell'iniezione e della combustione. Questo parametro concorre a ridurre i tempi di combustione influenzando, quindi, anche le emissioni inquinanti, le quali aumentano nel caso degli NO_x , e diminuiscono nel caso di HC e particolato.

- Sovralimentazione: applicata ormai nella quasi totalità dei motori Diesel, viene utilizzata oltre che per aumentare la potenza specifica richiesta, con lo scopo di limitare la produzione di fumo allo scarico. Dati i più grandi eccessi d'aria disponibili, risultano ridotte le emissioni di PM, HC e CO, ma non quelle di NO_x, in quanto l'aumento considerevole delle pressioni e quindi delle temperature, ne comporta per questa sostanza inquinante effetti negativi. Il solo modo per contenerle, è la riduzione opportuna del rapporto di compressione volumetrico del motore, ritardando l'iniezione e ricorrendo alla pratica della interrefrigerazione della carica compressa, che abbassa la temperatura dell'aria aspirata.

CAPITOLO 2

Normative Europee sulle emissioni dei gas di scarico

Nel seguente capitolo, dopo una breve illustrazione delle qualità della benzina e del gasolio regolate da opportune specifiche ecologiche, e successivamente una panoramica sulle caratteristiche fondamentali delle procedure di prova per determinare le concentrazioni delle specie inquinanti, vengono esposti i principali aspetti relativi alla normativa sulle emissioni prodotte dalle autovetture. Per tale categoria di veicoli, vengono presentate le prove previste, i cicli guida o di prova, ed i valori limite delle emissioni fissati dai diversi stadi della normativa UE.

1. La qualità dei combustibili per autotrazione

L'Unione Europea ha affrontato in modo sempre più efficace il problema dell'inquinamento atmosferico determinato dal traffico veicolare. In questo ambito le specifiche ecologiche della benzina e del combustibile diesel costituiscono, unitamente all'applicazione di tecnologie motoristiche sempre più avanzate e di dispositivi di post-trattamento dei gas di scarico, uno dei principali elementi del pacchetto di misure adottate a livello comunitario e su scala nazionale per ridurre le emissioni in atmosfera di sostanze nocive legate al consumo di carburanti per autotrazione [2-5]. Particolare attenzione è stata posta sul contenuto di zolfo che in più di trent'anni è stato abbassato di circa 800 volte, non solo per limitare l'emissione dell'anidride solforosa (responsabile della formazione di piogge acide) ma soprattutto per consentire l'applicazione di nuovi dispositivi catalitici di post-trattamento dei gas combusti. Infatti, questi dispositivi sono danneggiati se nei prodotti di combustione sono presenti composti dello zolfo.

La direttiva europea 2003/17/CE [1] richiede la progressiva riduzione del contenuto di zolfo nei combustibili per autotrazione da 50 mg/kg fino a raggiungere un massimo di 10 mg/kg per tutti i combustibili commercializzati a partire dal 1 gennaio 2009. Questi sono tutt'ora denotati col termine "combustibili ULS" (Ultra Low Sulphur). Successivamente la direttiva 2009/30/CE ha modificato ulteriormente la direttiva 98/70/CE [6] (prima direttiva europea adottata il 13 ottobre 1998 che stabiliva le

specifiche tecniche ed ecologiche per i combustibili da utilizzare nei veicoli azionati da un motore a benzina o da un motore diesel), introducendo nuove misure per l'utilizzo dei biocombustibili e la riduzione dei gas serra.

1.1. Il miglioramento delle proprietà dei combustibili

A partire dagli anni novanta le norme tecniche dei combustibili furono regolamentate su base europea per uniformare la qualità della benzina e del gasolio distribuiti sul mercato comunitario, attraverso la pubblicazione di norme europee sviluppate dal CEN (Comitato Europeo di Normalizzazione): norma EN 228 [7] per la benzina e norma EN 509 [8] per il gasolio. L'aggiornamento di queste norme viene effettuato periodicamente per tenere conto non solo delle progressive modifiche delle caratteristiche dei combustibili imposte dalle direttive europee, ma anche dallo sviluppo di metodi di prova sempre più aggiornati. La prima edizione delle norme europee relative alla qualità della benzina e del gasolio era datata 1993. La successiva andò in vigore nel 1998, ma fu modificata dopo circa un anno per recepire i nuovi limiti imposti con la direttiva 98/70/CE ad alcuni parametri fisici e composizionali dei carburanti con impatto sulle emissioni inquinanti. Le restrizioni imposte da questa direttiva per la benzina riguardavano il contenuto di composti ossigenati, quello di benzene e degli idrocarburi aromatici, il contenuto di olefine, la volatilità (tensione di vapore e curva di distillazione), il contenuto di zolfo, il contenuto di piombo e il numero di ottano. Per il gasolio erano contemplati il numero di cetano, il contenuto degli idrocarburi poliaromatici, la temperatura alla quale distilla il 95% in volume del gasolio (T95), la densità e il contenuto di zolfo (Tabella 2.1). Nel corso dell'evoluzione delle norme le caratteristiche prestazionali non hanno subito modifiche rispetto ai valori inizialmente imposti, ad esclusione del contenuto di piombo nella benzina. Per il gasolio è stato necessario, invece, introdurre due nuove caratteristiche: il potere lubrificante e il contenuto di biodiesel (FAME – esteri metilici di acidi grassi). La necessità di introdurre un limite minimo al potere lubrificante del gasolio è stata determinata dall'evidenza della perdita di questa proprietà a causa della distruzione delle sostanze polari contenute nel combustibile ULS durante il processo di desolforazione in raffineria. Infatti, il potere lubrificante del gasolio è una proprietà fondamentale per proteggere dall'usura le parti meccaniche dell'apparato di iniezione del motore a contatto col combustibile, e per mantenere inalterato nel tempo il suo corretto funzionamento. La presenza di biodiesel nel gasolio si inquadra nelle misure prese dalla Commissione per introdurre progressivamente l'impiego dei bio-combustibili e per ridurre l'emissione di anidride carbonica. E' stato introdotto, quindi, un contenuto di FAME massimo del 5%

in volume, in maniera che la miscela risulti ancora intercambiabile col combustibile convenzionale per alimentare i motori diesel anche della nuova generazione.

Tabella 2.1. Evoluzione delle caratteristiche di rilevanza ambientale della benzina e del 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

Le norme tecniche EN 228 ed EN 590 consentono anche l'impiego di additivi che permettono di rispettare i limiti normativi per alcune caratteristiche, quali ad esempio la stabilità all'ossidazione, le caratteristiche di accensione, quelle di comportamento a freddo e il potere lubrificante del gasolio. In alcuni casi l'impiego di questi permette di prevenire fenomeni indesiderati quali la formazione di depositi, di aumentare la "performance" del prodotto e renderlo più competitivo sul mercato. La presenza di prodotti di conversione (prodotti di cracking ricchi di olefine) nella produzione della benzina e del gasolio, necessaria per soddisfare la forte richiesta di mercato, infatti, può determinare nel corso del tempo la formazione indesiderata di lacche e di depositi di carboniosi (coking) sugli iniettori, sulle valvole e in camera di combustione. Questi depositi, oltre a determinare un malfunzionamento del propulsore, a peggiorare l'economia nell'esercizio dell'autoveicolo e a originare fenomeni di usura meccanica del motore, sono causa di un incremento delle emissioni inquinanti. Il miglioramento delle proprietà detergenti, ottenuto trattando il combustibile con opportuni additivi, aiuta a limitare sensibilmente la formazione di depositi sugli iniettori e sulle valvole. L'uso di

additivi correttivi nei combustibili nell'appropriato dosaggio è ammesso dalle norme europee, purché sia riconosciuta l'assenza di effetti indesiderabili, quali il deterioramento progressivo della drive-ability dell'autoveicolo e il mantenimento dell'efficienza dei sistemi di alimentazione del motore.

Uno degli aspetti più dibattuti negli ultimi anni riguarda l'impiego di additivi a base metallica per migliorare le proprietà indetonanti della benzina e le proprietà di combustione del gasolio (soppressori di fumo). I costruttori sconsigliano [9] l'impiego di additivi nella benzina che portano alla formazione di ceneri, come quelli a base di MMT (metilciclopentadienil manganese tricarbonile) e di ferrocene (ferro diciclopentadienile). La presenza di questi additivi nel combustibile, infatti, determina un accumulo progressivo di cenere sui convertitori catalitici, specialmente nella parte frontale di ingresso dei gas di scarico, e sui sensori, col risultato di una diminuzione dell'efficienza di conversione e un incremento della contropressione allo scarico che, a sua volta, causa un incremento del consumo di combustibile.

1.2. Il livello di zolfo nei combustibili

Tra i parametri di qualità della benzina e del gasolio, il tenore di zolfo è quello che ha ricevuto la maggiore attenzione poiché la sua presenza nei combustibili influisce in modo indiretto sull'impatto ambientale degli autoveicoli. Lo zolfo nella benzina è stato regolamentato su base nazionale fino alla fine degli anni ottanta ed era tradizionalmente più basso di quello presente nel gasolio il cui controllo ha avuto un iter differente. La prima limitazione sul tenore di zolfo nel diesel fu imposta con una norma europea fin dal 1975, e successivamente venne aggiornata. Inizialmente l'obiettivo era la riduzione dell'emissione di anidride solforosa nell'atmosfera, in seguito, l'ulteriore riduzione di zolfo, era stata imposta soprattutto per mantenere la buona performance dei catalizzatori per gli autoveicoli Diesel. La Figura 2.1 dimostra come l'evoluzione del tenore di zolfo sia stato ridotto di 300 volte nel gasolio, e di 100 volte nella benzina, dagli inizi degli anni novanta.

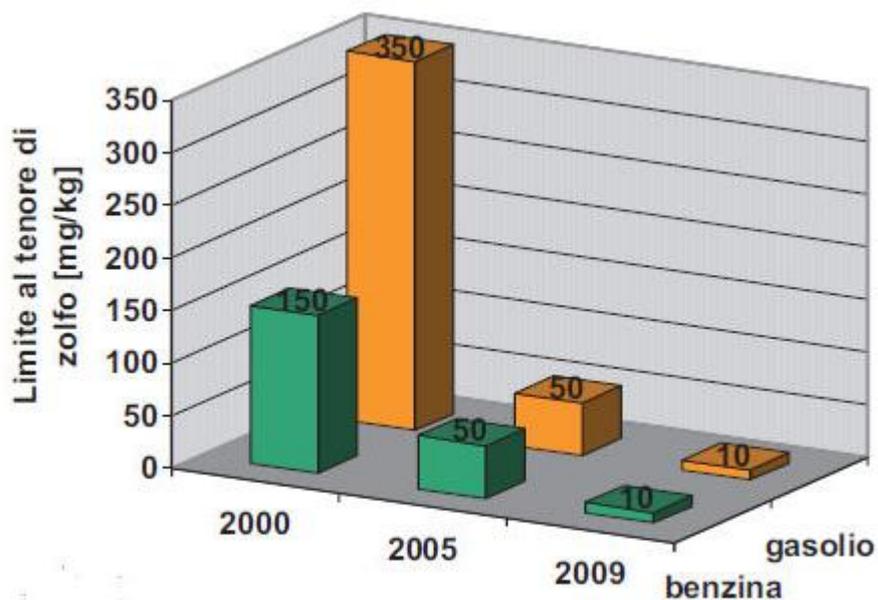


Figura 2.1. Evoluzione del tenore di zolfo nella benzina e nel gasolio

Con la direttiva 2003/17/CE, la Commissione Europea ha completato il quadro normativo sulla qualità dei combustibili. Essa stabilisce una maggiore restrizione al limite del tenore di zolfo, per tenere conto della forte influenza di questo parametro sull'efficienza dei dispositivi catalitici di nuova concezione, progettati per controllare le emissioni inquinanti nei gas di scarico. La direttiva ha imposto che l'introduzione sul mercato dei combustibili a bassissimo tenore di zolfo fosse effettuata in modo progressivo dal 2005 al 2008, per arrivare poi al 1° gennaio 2009 ad avere un contenuto di zolfo nei combustibili non superiore a 10 mg/kg.

I combustibili ULS presentano caratteristiche prestazionali superiori a quelle dei combustibili convenzionali, consentono la diffusione dei propulsori di nuova concezione e dei sistemi innovativi di post-trattamento dei gas combusti per rispettare i limiti alle emissioni inquinanti Euro 4, Euro 5 ed Euro 6, e permettono all'industria automobilistica di perseguire l'obiettivo di contenere l'emissione dell'anidride carbonica al valore di target di 130 g/km dal 2012. A partire dal 2020 il limite di emissioni medie di CO₂, secondo il regolamento (CE) n. 443/2009, deve scendere a 95 g/km.

2. Normative Europee sulle emissioni degli autoveicoli

La riduzione delle emissioni inquinanti degli autoveicoli è stata soggetta in Europa, fin dai primi anni settanta, a restrizioni imposte con la promulgazione di direttive comunitarie per l'omologazione e la conformità di produzione, basate sulle migliori tecnologie motoristiche esistenti al momento. Per ottenere l'omologazione un nuovo

modello di autovettura bisogna soddisfare, con prove di laboratorio, i limiti imposti dalla direttiva in vigore al momento per l'emissione degli inquinanti regolamentati, espressi in massa/km (autoveicolo) o in massa/kWh (motore). Con la direttiva 91/441/CEE, nota anche come "direttiva consolidata", fu introdotta per la prima volta una procedura di prova più rigorosa (ciclo di guida standard urbano associato al ciclo di guida extra-urbano) per l'omologazione degli autoveicoli leggeri sia a benzina che diesel. Inoltre, furono imposte nuove specificazioni per le apparecchiature di campionamento e limiti più restrittivi alle emissioni inquinanti (Euro 1), alle quali fu aggiunto il particolato come nuovo parametro. La direttiva imponeva per la prima volta anche un limite sulle emissioni evaporative e un test di durata per le autovetture dotate di un convertitore catalitico. Questa poi fu aggiornata nel 1994 (direttiva 94/12/CE) per fissare nuovi limiti (Euro 2) per le autovetture e nel 1996 per gli autoveicoli leggeri (direttiva 96/69/CE). Un ulteriore aggiornamento, direttiva 98/69/CE, ha introdotto per la prima volta ulteriori requisiti per il controllo delle emissioni autoveicolari, tra le quali l'impiego di un sistema di diagnostica a bordo (EOBD) per informare l'utente di un eventuale malfunzionamento dell'autoveicolo durante l'esercizio, la riduzione di un fattore 2 dei limiti di emissione degli inquinanti regolamentati nel 2000 (Euro 3) e di un'ulteriore riduzione per quelli da adottare nel 2005 (Euro 4) per i nuovi modelli. La Tabella 2.2 e la Tabella 2.3 offrono un quadro riassuntivo dei limiti alle emissioni inquinanti imposti con le direttive europee per l'omologazione degli autoveicoli leggeri dagli anni novanta e 2000 ad oggi.

Tabella 2.2. Limiti alle emissioni per l'omologazione delle autovetture in Europa

NORMATIVA	massa di ossido di carbonio (CO) [g/km]		massa di Idrocarburi (HC) [g/km]		massa di ossido di azoto (NOx) [g/km]		massa di Particolato (PM) [g/km]
	benzina	diesel	benzina	diesel	benzina	diesel	diesel
Direttiva 91/441 - 1992 (Euro 1)	2,72	2,72	0,97 ^(a)	0,97 ^(a)	0,97 ^(a)	0,97 ^(a)	0,14
Direttiva 94/12 - 1996 (Euro 2)	2,2	1,0	0,5 ^(a)	0,7 ^(a)	0,5 ^(a)	0,7 ^(a)	0,080
Direttiva 98/69 A - 2000 (Euro 3)	2,3	0,64	0,20	0,56 ^(a)	0,15	0,5	0,050
Direttiva 98/69 B - 2005 (Euro 4)	1,0	0,50	0,10	0,30 ^(a)	0,08	0,25	0,025

Nota

a) I limiti Euro 1 ed Euro 2 per tutte le motorizzazioni e i limiti Euro 3 ed Euro 4 per le sole autovetture diesel si riferiscono alla somma dei valori di emissione di HC e NO_x (emissione combinata) determinati nella prova.

Gli standard di emissione Euro 5 ed Euro 6 (benzina e diesel), invece, sono stati fissati dalla Commissione Europea e riportati nel regolamento CE N.715/2007 emesso nel 2007; i nuovi limiti ed il protocollo per l'attuazione del regolamento sono stati definiti nel 2008, per essere poi applicati nel 2009 (Euro 5) e nel 2014 (Euro 6). Il nuovo regolamento fissa prove di controllo dei sistemi di diagnostica a bordo (EOBD) dell'autoveicolo e un raddoppio del chilometraggio (160.000 km) per la verifica della funzionalità dei dispositivi catalitici adottati sul modello in omologazione. Per la prima volta viene esteso il limite dell'emissione di particolato anche alle auto a benzina con motore G-DI (motore ad iniezione diretta di benzina), e vengono fissati limiti sul numero di particelle emesse dagli autoveicoli diesel e sugli idrocarburi non metanici (NMHC). Il limite del monossido di carbonio imposto con la direttiva 98/68/CE (Euro 4 - 2005) è stato ridotto dell'82% rispetto allo standard Euro 1 (1992). Il limite del particolato emesso dagli autoveicoli diesel leggeri è stato abbassato al 36% (Euro 3 - 2000) e al 18% circa (Euro 4 - 2005) del corrispondente valore Euro 1. Va aggiunto inoltre che, a differenza del passato, con la direttiva 98/69/CE e con i nuovi regolamenti, sono stati fissati limiti separati dell'emissione degli idrocarburi incombusti e degli ossidi di azoto per le sole autovetture con motore a benzina. Il rispetto del limite Euro 5 sull'emissione del particolato, che non è modificato per lo standard Euro 6, richiede l'uso di un filtro antiparticolato idoneo per tutti i nuovi modelli.

Tabella 2.2. Limiti CE Euro 5 ed Euro 6 alle emissioni delle autovetture

EMISSIONI	Regolamento 715/2007 (Euro 5) 1° settembre 2009		Regolamento 715/2007 (Euro 6) 1° settembre 2014	
	Benzina	diesel	benzina	diesel
massa di ossido di carbonio (CO) [g/km]	1,0	0,50	1,0	0,50
Massa di idrocarburi incombusti totali (HCT) [g/km]	0,10	-	0,10	-
Massa di idrocarburi incombusti non metanici (NMHC) [g/km]	0,068	-	0,068	-
massa di ossido di azoto (NOx) [g/km]	0,060	0,180	0,060	0,080
massa combinata di HC e NOx (HC + NOx) [g/km]	-	0,230	-	0,170
massa di Particolato (PM) [g/km]	0,005 (iniezione diretta)	0,005	0,005 (iniezione diretta)	0,005

3.Motivazioni per la richiesta di combustibili ULS sul mercato

Numerose esperienze di laboratorio hanno messo in evidenza come l'efficienza dei catalizzatori e dei sensori per il controllo delle emissioni nei gas di scarico (per es. sonda lambda) si riduca notevolmente se nel combustibile e anche nel lubrificante sono presenti elementi, quali il fosforo, il silicio, lo zolfo e metalli che costituiscono i composti organometallici impiegati nella formulazione degli additivi. Lo zolfo, in particolare, è quello maggiormente preso in considerazione data la sua presenza "naturale" nei composti di origine petrolifera. Secondo quanto messo in evidenza dalle maggiori associazioni di Costruttori mondiali (ACEA, Alliance, EMA e JAMA) nel documento "World-Wide Fuel Charter" [11], l'applicazione di alcune delle nuove tecnologie di riduzione delle emissioni inquinanti non consentono di rispettare gli standard Euro 5 ed Euro 6 in presenza di livelli relativamente elevati di zolfo nel combustibile. La non conformità, può dipendere dalla sensibilità più o meno accentuata dei nuovi sistemi catalitici allo zolfo. Essa si manifesta come una perdita più o meno rapida dell'efficienza di conversione degli inquinanti (avvelenamento) nel corso della vita dell'autoveicolo. Il processo di avvelenamento è tanto più rapido quanto maggiore è la concentrazione dello zolfo nel combustibile e, spesso, è irreversibile. La rigenerazione automatica dei sistemi di abbattimento degli inquinanti, che richiede temperature dei gas di scarico più elevate ottenibili attraverso un arricchimento momentaneo della miscela aria/combustibile, diventa progressivamente sempre più frequente per la perdita di efficienza causata dalla presenza dello zolfo nel combustibile. In queste condizioni si manifesta un aumento del consumo di carburante e, di conseguenza, dell'emissione di anidride carbonica, in contrasto con l'obiettivo di contenere l'effetto serra. Lo scopo principale dunque è quello di consentire l'introduzione della tecnologia G-DI (iniezione diretta di benzina) con motore alimentato con miscele povere (lean-burn) associata con una trappola de-NO_x per rispettare gli standard di emissione Euro 5 ed Euro 6, e di adottare le tecnologie per l'abbattimento del particolato e per la riduzione degli ossidi di azoto emessi dagli autoveicoli diesel. La direttiva 2003/17/CE ha introdotto l'obbligo alle Compagnie petrolifere di rendere disponibili sul mercato combustibili desolforati, in modo progressivamente crescente, nel quadriennio 2005-2008, e ciò ha consentito ai costruttori di autoveicoli l'anticipazione sul mercato di nuovi modelli dotati dei dispositivi avanzati per ridurre le emissioni e i consumi di combustibile, adeguandosi ai nuovi standard europei.

4.Procedure di prova normalizzate

La quantità di elementi di scarico inquinanti e di conseguenza la loro concentrazione in atmosfera, è strettamente dipendente dalle condizioni di funzionamento del motore. In fase di accelerazione un motore produrrà una quantità di inquinanti di gran lunga maggiore rispetto alla fase di decelerazione. Per questo motivo è necessario analizzare le caratteristiche dei vari motori definendo alcune procedure di prova normalizzate. Tali procedure possono essere stabilite sia in relazione a prove su strada che in laboratorio, cercando di garantire alcuni requisiti fondamentali:

- significatività (rispetto al funzionamento reale);
- ripetibilità (analogia di risultati ottenuti nelle stessa struttura di prova);
- riproducibilità (analogia di risultati ottenuti in strutture di prova differenti).

Le prove su strada sono caratterizzate da scarsa ripetibilità e riproducibilità, per la presenza di parametri di disturbo come il traffico o le condizioni atmosferiche, rendendole quindi poco idonee allo sviluppo di procedure normalizzate, al contrario invece, di quelle in laboratorio. Tuttavia le prove al banco sul solo motore, risultando meno significative rispetto al comportamento su strada del veicolo, prevedono l'esecuzione in laboratorio di una serie di apparecchiature sull'intero veicolo che riproducano con buona significatività quelle reali (utilizzo di banchi dinamometrici). Su queste apparecchiature vengono eseguiti dei percorsi normalizzati detti cicli guida, riferiti a condizioni di marcia urbana od extraurbana, costituiti da sequenze tipiche di movimento del veicolo.

I cicli di guida normalizzati in Europa, chiamati "cicli modali", sono caratterizzati da una sequenza di modalità di marcia del veicolo (velocità costante, accelerazione o decelerazione costante) ed hanno una legge prefissata di utilizzazione del cambio.

Diversi sono invece quelli normalizzati in USA, detti "a profilo di velocità", che sono senza legge prefissata di utilizzazione del cambio, dovuto alla diffusione prevalente di autoveicoli con cambio automatico.

Nel caso dei veicoli pesanti, invece, per motivi di praticità, le procedure normalizzate prevedono prove al banco dinamometrico sviluppate in laboratorio solo sul motore.

4.1. Il ciclo europeo NEDC (New European Driving Cycle)

Il ciclo europeo NEDC, rappresentato in Figura 2.2, è il ciclo di marcia standard di omologazione utilizzato per i veicoli commercializzati all'interno dell'Unione Europea [10]. Esso deriva dalla combinazione di due moduli elementari: il ciclo UDC (Urban Driving Cycle) che è indicativo di un ciclo urbano con una velocità di punta pari a 50 km/h, e il ciclo EUDC (Extra Urban Driving Cycle) che è indicativo di un ciclo extraurbano con una velocità di punta pari a 120 km/h.

La prova è complessivamente composta da quattro segmenti UDC, ripetuti senza interruzione, seguiti dal segmento EUDC. I primi quattro coprono una distanza totale di 4,052 km in un tempo pari a 780 secondi, mentre l'ultimo segmento copre una distanza di 6,955 km in un tempo pari a 400 secondi. Il consumo medio è dato dall'intreccio dei valori urbani ed extraurbani.

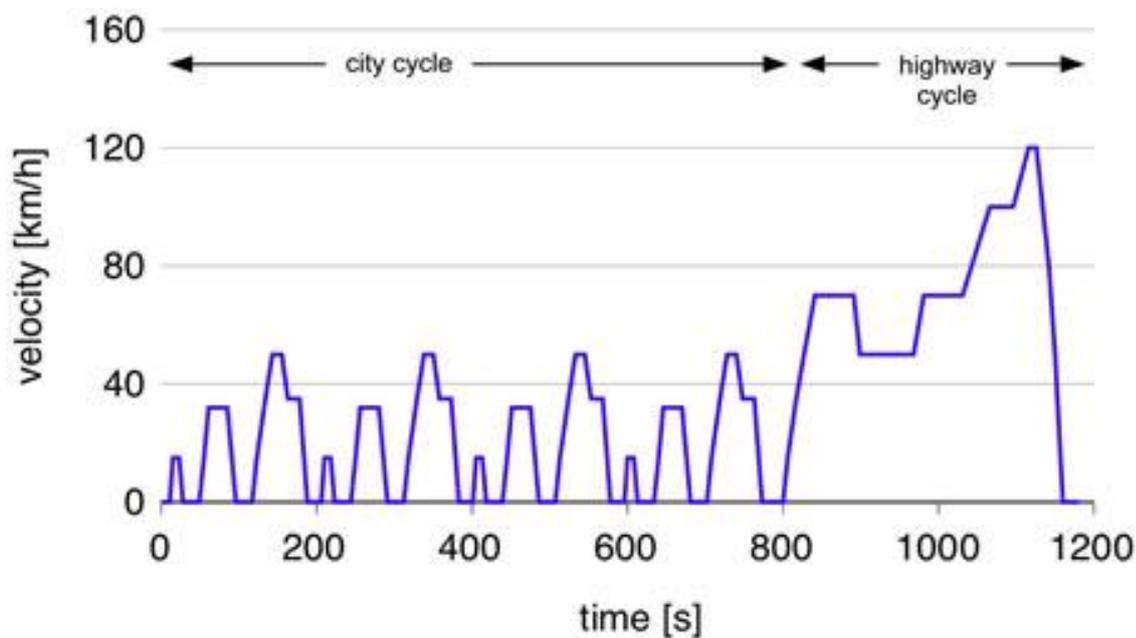


Figura 2.2. Ciclo di guida NEDC

Fonte: www.autopareri.com

La durata complessiva del ciclo è di 1180 secondi, la distanza percorsa è di 11 km circa. Il ciclo è effettuato con vettura a motore inizialmente a temperatura ambiente, questa è di circa 22 °C. I punti di cambiata sono predefiniti per vetture con cambio manuale, liberi per quelle con cambio automatico. Tuttavia il ciclo è considerato poco realistico, in quanto le accelerazioni presenti sono piuttosto blande e poco rappresentative della guida reale. Esso è piuttosto da intendersi come strumento per effettuare confronti dei consumi e delle emissioni tra diverse vetture, essendo il ciclo

normato e riproducibile. Molto presto, però, questo ciclo di prova verrà rimpiazzato da un nuovo test, denominato RDE (Real Driving Emission).

4.2. Il nuovo test emissioni reali RDE

Di recente le istituzioni europee hanno deciso di far accelerare l'entrata in vigore di cicli di omologazione più corrispondenti alla realtà. Il ciclo guida NEDC, che come si è visto viene svolto in laboratorio, non riproduce esattamente quello che succede poi nella realtà in una guida della vettura su strada, dove ci sono condizioni variabili che in una prova al banco non possono essere riprodotte. Il risultato è che oltre a consumare di più, e dunque emettere superiori quantità di CO₂, le auto in condizioni reali inquinano maggiormente anche in termini di NO_x, fino a 40 volte il valore riscontrato nei cicli di omologazione come il NEDC europeo [11]. La Commissione Europea ha pertanto stabilito che dal gennaio 2016 le emissioni dei motori Diesel e non solo, dovranno essere verificate attraverso il test RDE (Real Driving Emission), una misurazione che si affiancherà all'attuale NEDC. Si tratta sostanzialmente dell'obbligo di verificare da parte degli organismi di certificazione, se davvero il livello di emissioni inquinanti emesse da una vettura corrisponda nella guida reale, o almeno non si discosti troppo, da quanto accertato in fase di omologazione nella prova di laboratorio, e soprattutto dal limite di NO_x stabilito dalle normative europee, che attualmente è di 80 mg/km.

Tutto questo verrà eseguito semplicemente montando sulle vetture in esame i dispositivi PEMS (Portable Emission Measuring Systems), ovvero sistemi portatili di misurazione delle emissioni, un apparecchio che assomiglia ad un portabiciclette che sostiene un sensore che si inserisce nel tubo di scarico mentre l'auto viene guidata su strada.

Il Comitato Tecnico che riunisce i rappresentanti degli Stati membri ha approvato, per una prima fase, una soglia di tolleranza molto più alta di quella proposta inizialmente dalla Commissione, che permetterà ai costruttori di sfiorare fino al 110% rispetto al limite di emissioni di NO_x di 80 mg/km attualmente in vigore. Ciò significa che, a partire dal 1 settembre 2017, per ottenere l'omologazione di una vettura non sarà più necessario che le emissioni di ossidi di azoto su strada corrispondano a quelle rilevate in laboratorio, ma che queste possano arrivare a 168 mg/km, ovvero fino al 110% rispetto al tetto in vigore nella UE. La seconda fase prevede che a partire dal 2020 la differenza tra le emissioni di NO_x rilevate al banco e quelle rilevate su strada non potrà eccedere del 50%, ovvero la soglia massima del test RDE sarà di 120 mg/km per i modelli di cui verrà richiesta l'omologazione. Dal 2021, invece, ogni vettura commercializzata nell'Unione dovrà rispettare questo limite [12].

Introdurre il doppio controllo per ottenere l'omologazione porterà probabilmente ad avere vetture più efficienti, dal momento che le emissioni attualmente vengono misurate solo nelle prove al banco. Nelle intenzioni delle istituzioni comunitarie il test RDE servirà anche da stimolo per le case costruttrici verso l'adozione nel 2021 del nuovo tetto alle emissioni di CO₂ che sarà di 95 g/km, per un consumo medio di 4,1 l/100 km per le vetture a benzina e 3,6 l/100 km per quelle a gasolio.

5.Strumenti di prova per valutazione delle emissioni

Per valutare le emissioni nei gas di scarico in laboratorio gli strumenti utilizzati sono:

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

5.1.Banco dinamometrico

Il banco dinamometrico, o più comunemente banco prova, è costituito da uno o due rulli di piccolo diametro e bassa inerzia, sui quali si collocano le ruote motrici della vettura. I rulli sono collegati ad un freno dinamometrico di tipo elettrico, che simula la resistenza al moto del veicolo, e ad uno o più volani che riproducono l'inerzia del veicolo durante le fasi di accelerazione e decelerazione. In Figura 2.2 è possibile osservare l'immagine di un tipico banco dinamometrico.



Figura 2.2. Tipico banco a rulli usato per il rilevamento delle caratteristiche meccaniche dei motori

Fonte: <http://red-live.it/auto/motorpedia/>

5.2.Sistema di campionamento dei gas

Esistono tre diverse tipologie: - ad accumulo

- a diluizione variabile
- a campionamento continuo

Nella prima procedura, tipico sistema previsto dalla normativa europea fino alla fine degli anni '80, i gas di scarico sono raffreddati e raccolti in grandi sacchi nel corso della prova. Una volta conclusa, si procede alla valutazione della pressione e del volume complessivo dei gas nei sacchi, determinando quindi le concentrazioni dei diversi inquinanti. In questo modo è possibile risalire alla massa di ciascuno di essi con lo scopo di riferirne le emissioni all'unità di lunghezza percorsa (g/km) durante la prova. E' un sistema molto semplice che utilizza sacchi molto grandi, per non aumentare la contropressione allo scarico del motore, e che fornisce informazioni solo sui valori medi delle emissioni lungo il ciclo.

Per quanto riguarda il dispositivo a diluizione variabile, i gas di scarico sono miscelati con aria ambiente aspirata mediante un ventilatore, simulando l'effetto reale prodotto dall'atmosfera sui gas che vi sono immessi. Un campione viene spillato con continuità e raccolto in sacchi di piccole dimensioni, per essere poi analizzato una volta finita la prova determinandone dunque le concentrazioni degli inquinanti. Allo stato attuale è il sistema più utilizzato, in quanto né è prescritto l'impiego sia dalla normativa europea che da quella USA, e consente di simulare le condizioni reali di immissione degli inquinanti nell'atmosfera.

La terza tipologia usata, il sistema a campionamento continuo, consiste nel prelievo continuo, mediante una sonda inserita nel condotto di scarico, di una frazione dei gas combusti che vengono analizzati con continuità da un banco di analizzatori. Questo ci permette di ottenere informazioni relative alle emissioni nelle differenti condizioni di funzionamento del motore, ed inoltre tale sistema può essere utilizzato anche come analizzatore a bordo del veicolo nel caso di prove su strada. 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 troppo elevate, per cui questo sistema viene utilizzato con particolari accorgimenti.

5.3. Analizzatori per misura degli inquinanti

Gli strumenti per la valutazione degli inquinanti è costituita da dispositivi a flusso continuo:

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

La normativa solitamente definisce anche la precisione richiesta per gli analizzatori, ovvero 3 ppm per concentrazioni inferiori a 100 ppm, e le caratteristiche dei gas puri e delle miscele campione che si devono utilizzare per il funzionamento e la loro taratura.

CAPITOLO 3

Abbattimento delle emissioni nei motori a combustione interna

In questo capitolo vengono descritti i principali sistemi di abbattimento delle emissioni inquinanti dei motori a combustione interna, illustrando i principi di funzionamento e le prestazioni degli attuali convertitori catalitici trivalenti per motori a benzina, delle trappole de-NO_x e dei filtri di particolato per motori Diesel.

1.Introduzione

Uno degli obiettivi principali per tutti i costruttori è contenere le emissioni, dato che le normative divengono sempre più stringenti. Ciò si può raggiungere ottimizzando la combustione (l'iniezione diretta, in tal senso, ha portato benefici consentendo di polverizzare con estrema precisione il carburante) e introducendo la tecnologia EGR (Exhaust Gas Recirculation), che consiste nel riciclare i gas di scarico reiniettandoli nelle camere di combustione così da contenere temperature interne ed eccessi d'ossigeno: principali fattori della formazione degli ossidi di azoto (NO_x).

EGR che può essere tradizionale, detta anche "ad alta pressione", se i gas vengono recuperati all'uscita dai cilindri e reiniettati direttamente nell'aspirazione miscelandoli con l'aria in entrata, oppure a "bassa pressione" se il recupero avviene più a valle, dopo il passaggio nella turbina e nel filtro anti particolato. In ogni caso comunque, l'EGR non è di per sé sufficiente a rispettare la normativa Euro 6.

Per rientrare nel più recente limite di emissioni è necessario ricorrere a dispositivi di trattamento post combustione, vale a dire dei gas di scarico. Catalizzatori e filtri antiparticolato sono così diventati una costante da due decenni. I primi sono essenzialmente dei blocchi di ceramica, solcati internamente da una miriade di canali entro i quali circolano i gas combusti; canali rivestiti con materiali "attivi" (Palladio, Platino e Rodio) che rendono possibili le reazioni chimiche capaci di trasformare gli inquinanti in sostanze meno nocive. Una soluzione che, nella maggioranza dei casi, consente ai motori a benzina ad iniezione indiretta di rientrare nei limiti anche Euro 6. Non così invece, per i Diesel, che devono ricorrere al filtro antiparticolato per poter abbattere le polveri fini. Si tratta di un vero e proprio filtro che trattiene la fuliggine e

che per questo va periodicamente rigenerato “bruciando” ad oltre 600 °C i residui, operazione questa, che le vetture moderne eseguono autonomamente.

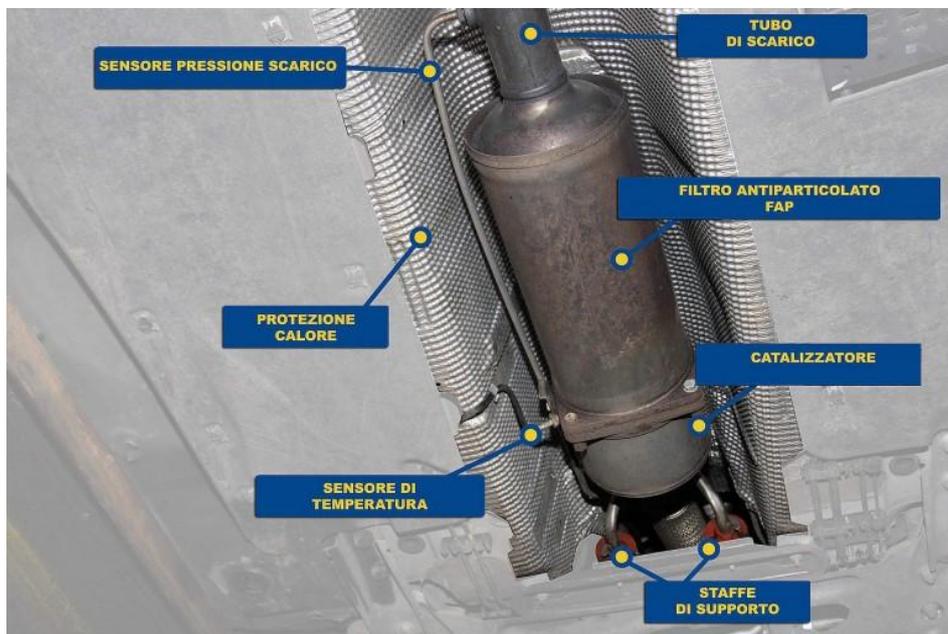


Figura 3.1. Filtro anti particolato e catalizzatore

Fonte: <http://red-live.it/auto/motorpedia>

Il vero nemico del Diesel, e in parte dei motori a benzina ad iniezione diretta, sono gli ossidi di azoto (NO_x), prodotti in grande quantità a causa della combustione magra, ricca di ossigeno. La norma Euro 6, nello specifico, prevede per i motori Diesel limiti di emissioni pari a 0,08 g/km, un valore ridottissimo (l'Euro 5 prevedeva 0,18 g/km) che impone l'adozione di un catalizzatore specifico: de- NO_x , vale a dire ad accumulo, da pulire periodicamente arricchendo l'iniezione di carburante; oppure SCR (Selective Catalytic Reduction), più tecnologico e indicato per le vetture di medio/alte prestazioni, perché consente di mantenere alte potenze specifiche nonostante le emissioni contenute. Potenze che senza questa soluzione, soprattutto per i motori Diesel, dovrebbero essere tagliate drasticamente. Quest'ultimo catalizzatore trasforma gli NO_x in vapore acqueo (H_2O) e azoto (N_2), ambedue innocui.

2. Convertitori Catalitici Trivalenti per Motori a Ciclo Otto

Se nel motore la combustione della benzina avvenisse in modo ideale, produrrebbe solo anidride carbonica (CO₂) e acqua (H₂O) secondo la reazione:



Purtroppo però la combustione reale che avviene nei cilindri del motore, è ben diversa e produce molecole inquinanti e velenose. Si verificano due tipi di problemi:

- 1) la combustione, che avviene in modo esplosivo e quindi molto rapido, non è completa, ne consegue che nei gas di scarico accanto ad H₂O e CO₂, ci sono anche prodotti di una combustione incompleta, e dunque monossido di carbonio (CO) e idrocarburi incombusti (HC)
- 2) alle alte temperature e pressioni della camera di combustione (2400 °C, 10 atm), l'ossigeno oltre a bruciare la benzina può bruciare anche l'azoto N₂ dell'aria, formando piccole quantità di ossido di azoto (NO). Questa reazione avviene in modo più accentuato nei motori Diesel, dove si raggiungono temperature e pressioni maggiori.

Per risolvere questo problema, è stata introdotta la marmitta catalitica, un piccolo reattore chimico incorporato nel sistema di scarico dell'automobile e posto tra il motore e la marmitta tradizionale (Figura 3.2) [14].

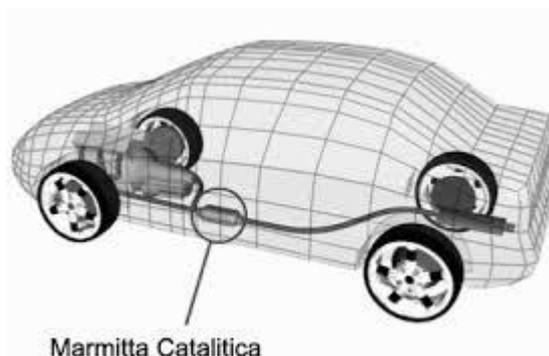


Figura 3.2. Posizione marmitta catalitica lungo il tubo di scarico

Fonte: www.pianetachimica.it

Questo apparato contiene una struttura di ceramica a nido d'ape, rivestita di una pellicola sottile di metalli catalizzatori che facilitano le reazioni chimiche, come il Palladio (Pd), il Rodio (Rh) e il Platino (Pt). Le prime marmitte catalitiche erano di tipo ossidante, cioè cercavano di completare la reazione di combustione che avviene in modo incompleto nella camera del cilindro. Per questo utilizzavano un metallo catalizzatore come il Palladio, che ha la proprietà di favorire la reazione tra idrocarburi e ossigeno facendola avvenire già a 300 °C, una temperatura molto più bassa di quella che si realizza nei cilindri del motore. In questa marmitta i composti parzialmente ossidati, HC e CO, possono completare la reazione di combustione reagendo con l'ossigeno O₂ rimasto nei gas di scarico, trasformandosi così in CO₂ ed H₂O. I motori equipaggiati con marmitta catalitica ossidante, però, non si possono definire puliti in quanto essa non è in grado di abbattere l'ossido di azoto. Per eliminarlo, non bisogna ossidare (aggiungere ossigeno), ma bisogna piuttosto ridurre, cioè togliere ossigeno. Pertanto nell'ultimo decennio, per i motori d'autovettura a ciclo Otto a carica omogenea, si è affermato l'uso di convertitori trivalenti (detti TWC, Three Way Catalysts). Essi svolgono una triplice azione sui gas di scarico derivanti da una combustione con alimentazione prossima alla stechiometrica, essendo capaci di ridurre contemporaneamente gli NO_x ad N₂ e di ossidare HC e CO a CO₂ ed H₂O. Per rendere massima la loro efficienza, occorre avere una grande area esposta al flusso dei gas: questi vengono guidati da un involucro metallico attraverso i canali di un elemento cilindrico monolitico in materiale ceramico (o anche metallico), avente forma di nido d'ape (Figura 3.3) [15].

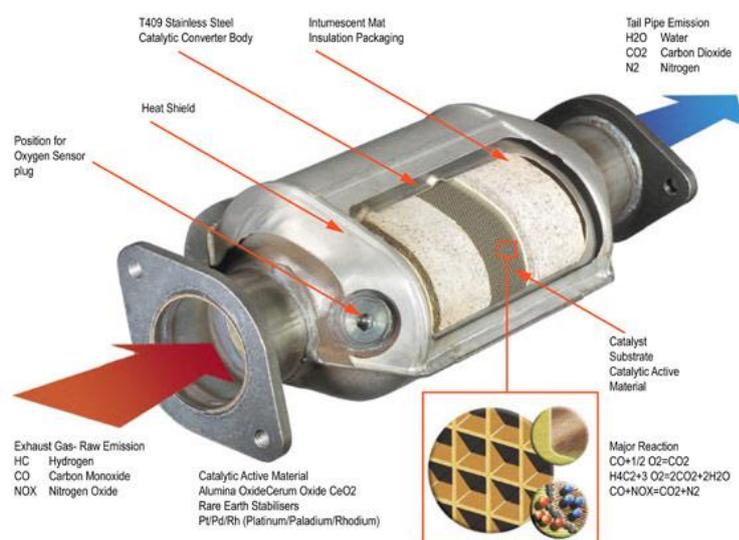


Figura 3.3. Convertitore catalitico in materiale ceramico, avente una struttura a nido d'ape

Fonte: www.sicurauto.it

Tale struttura offre il vantaggio di un'ampia superficie di contatto con i gas, piccole perdite fluidodinamiche ed una buona resistenza meccanica e termica. I canali di passaggio per i gas sono rivestiti di un sottile strato (washcoat) di gamma-allumina (Al_2O_3), materiale estremamente poroso che consente di incrementare notevolmente la superficie di contatto fra gas e solido. Lo strato è impregnato di catalizzatori, Palladio e Platino, per ottenere siti con elevata reattività per i processi di ossidazione di CO e HC, e Rodio, per produrre un ambiente riducente atto ad eliminare gli NO_x . In aggiunta a questi è presente anche il Cerio (Ce), per stabilizzare le proprietà della matrice attiva e migliorare le prestazioni del convertitore in condizioni dinamiche (Figura 3.4).

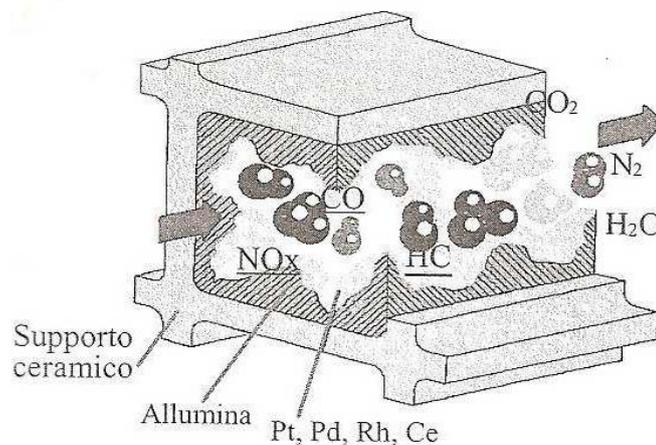


Figura 3.4. Sezione del canale di un tipico convertitore catalitico

Il catalizzatore riducente è dunque a base di Rodio (Rh) e favorisce la decomposizione degli NO_x in N_2 e O_2 , secondo la reazione di riduzione di NO [14]:



L'ossido di azoto non è una molecola molto stabile, e a temperature comprese tra 300 e 900 °C può essere trasformato in N_2 e O_2 , i quali risultano esserlo molto di più.

A valle di quello riducente, si pone il catalizzatore ossidante (Figura 3.5), 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:



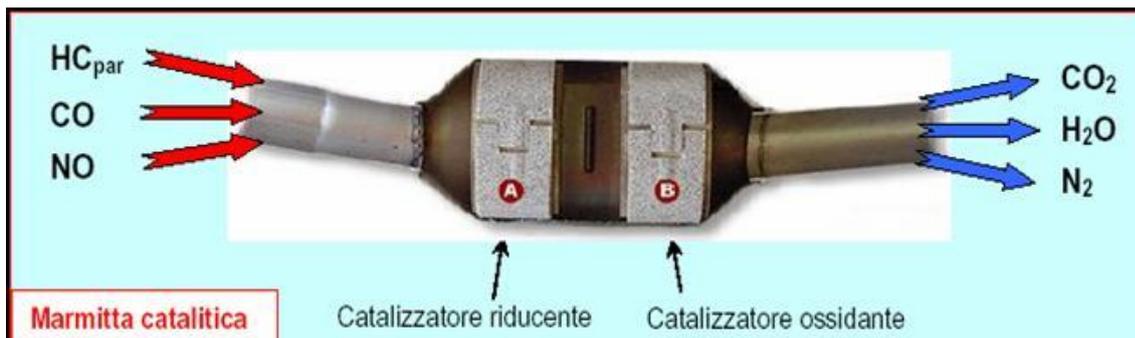


Figura 3.5. Struttura di base di una marmitta catalitica

Fonte: www.pianetachimica.it

Perché l'azione catalitica possa essere efficace, occorre che si abbia un continuo adsorbimento dei reagenti sulla superficie delle cavità attive, seguito dalle reazioni chimiche e dalla fuoriuscita dei prodotti ottenuti.

Per quanto riguarda il supporto metallico, generalmente si utilizza il cosiddetto "S-type", per la forma in cui vengono avvolti i fogli che lo costituiscono (Figura 3.6), ottenendo così una matrice monolitica che manifesta un'ottima stabilità meccanica alle alte temperature.

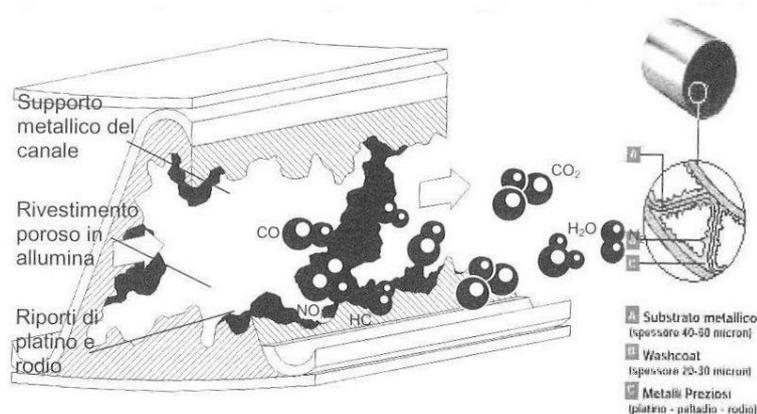


Figura 3.6. Esempio di supporto metallico S-type

Ulteriori studi hanno permesso in seguito di sviluppare nuove forme di matrici metalliche meccanicamente stabili, con lo scopo di aumentare la superficie interna di contatto tra gas e supporto, e di aumentare il trasferimento di massa dei reagenti, all'interno di ciascun canale, tra la corrente gassosa e la superficie catalitica. Qualunque sia la natura del supporto comunque (ceramico o metallico), i convertitori catalitici devono soddisfare le sempre più severe normative sulle emissioni, garantendo:

- bassi valori del gradiente di temperatura all'interno del monolita
- temperature poco elevate del guscio esterno per non danneggiare organi adiacenti
- materiali isolanti efficienti
- elevata sensibilità del corpo monolitico all'interno del guscio di acciaio
- trascurabile influenza sulla potenza effettiva del motore
- lunga durata
- basse emissioni acustiche

2.1. Efficienza di un convertitore catalitico trivalente

Affinché il convertitore catalitico svolga la sua funzione in modo altamente efficiente, è necessario che il motore venga alimentato con un rapporto di miscela molto vicino a quello stechiometrico (quello che consente l'intera reazione del combustibile iniettato con l'aria aspirata, $\alpha = 14.7$): un eccesso di O_2 nel gas combusto rende difficile la riduzione degli NO_x , mentre un suo difetto comporta una minor probabilità di ossidazione di CO ed HC. Come si può vedere in modo più chiaro nella Figura 3.7, l'efficienza di conversione di tutti e tre gli inquinanti nel convertitore catalitico si mantiene sopra l'80%, solamente se il motore viene alimentato con un rapporto aria/combustibile in un ristretto campo di valori (nell'intorno di quello stechiometrico), avente un'ampiezza di circa $0.1 \text{ kg}_{\text{aria}}/\text{kg}_{\text{combustibile}}$, equivalente ad una variazione massima dello 0.7%.

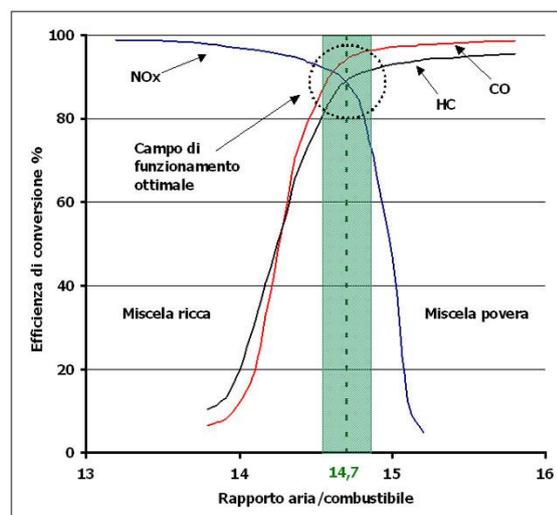


Figura 3.7. Andamento dell'efficienza di conversione dei tre principali inquinanti in un convertitore catalitico trivalente in funzione del rapporto di dosatura della miscela

Una tale precisione è stata raggiunta grazie soltanto a gruppi d'iniezione dotati di un sistema di controllo retroattivo, che usano come segnale di retroazione quello fornito da un sensore dell'O₂ presente nei gas di scarico.

La centralina elettronica riceve il segnale dalla sonda Lambda, che indica se il motore sta funzionando con miscela ricca o magra; questo poi viene integrato con i dati forniti in tempo reale dagli altri sensori, e l'unità di controllo provvede di conseguenza ad iniettare la giusta quantità di combustibile.

Altri fattori molto importanti per l'efficienza di conversione sono il tempo di permanenza dei gas nel convertitore e la sua temperatura di funzionamento. Il primo, dipende dal valore assunto dal rapporto tra la portata volumetrica dei gas di scarico ed il volume del convertitore (detto velocità spaziale). Fissato il suo valore massimo (20÷40 s⁻¹), si ricava il volume necessario ed il tempo minimo di residenza dei gas nella marmitta catalitica. Per mantenere un'elevata efficienza per un lungo periodo di tempo, il convertitore dovrebbe sempre funzionare in un intervallo ottimale di temperatura tra 300 ed 800 °C: questo induce a collocare la marmitta catalitica a monte dei silenziatori e ad una distanza opportuna dalle valvole di scarico dei cilindri.

La degradazione del catalizzatore nel tempo è poi dovuta, oltre ai fenomeni di sinterizzazione dei metalli nobili con il substrato per effetto termico, all'avvelenamento dei suoi siti attivi ad opera di:

- composti antidetonanti a base di piombo (eliminati dalle benzine per questo motivo)
- anidride solforosa, dovuta all'ossidazione dello zolfo presente anche in piccole quantità nelle benzine
- additivi al fosforo usati nei lubrificanti

L'interazione di questi veleni con i metalli nobili porta ad una riduzione dell'area efficace attiva del convertitore, secondo processi quasi mai reversibili.

2.2. Conseguenza della disuniformità del flusso

La presenza di un cono diffusore a monte del monolita, provoca distacco di vena sulle pareti del divergente, con conseguente disuniformità del flusso dei gas di scarico che si concentra sostanzialmente nella parte centrale del convertitore stesso, causandone un aumento localizzato di temperatura (Figura 3.8). Tale zona è talmente esposta a condizioni di funzionamento severe che, nel momento in cui questa è completamente

deattivata, avendo comunque una zona periferica ancora in ottime condizioni, l'intero dispositivo va cambiato per soddisfare le normative vigenti.

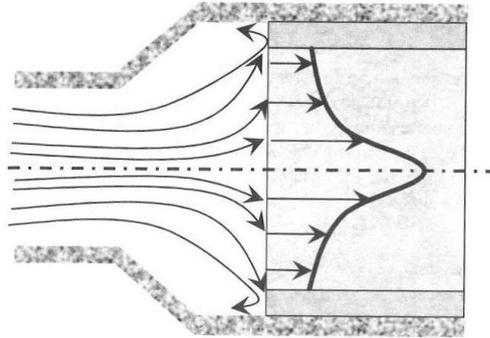


Figura 3.8. Andamento delle linee di flusso dei gas di scarico all'ingresso del monolita

2.3.Light-off del convertitore catalitico

La constatazione che gran parte degli inquinanti è emessa nel primo periodo di un ciclo di prova, il problema dell'avviamento a freddo (dove è scarsa l'efficienza di conversione alle basse temperature), ed il continuo inasprimento delle normative, hanno indotto i progettisti a cercare di ridurre il più possibile il tempo di light-off del convertitore: ossia l'intervallo di tempo trascorso per raggiungere la temperatura di innesco del sistema. Tra le varie soluzioni sperimentate (riscaldamento elettrico, ravvicinamento al motore), è apparsa promettente l'aggiunta di uno o più convertitori (pre-catalizzatori) a monte del principale (solitamente posto sotto il pianale della vettura, underfloor catalyst) e molto vicini agli scarichi, cosicchè possano essere rapidamente attivi grazie alla temperatura elevata dei gas combusti subito a valle delle valvole di scarico. A titolo di esempio, la Figura 3.9 rappresenta lo schema di un motore a ciclo Otto di una vettura Fiat - Alfa Romeo, dotato di due pre-catalizzatori a matrice metallica, prossimi alle valvole di scarico, e di un catalizzatore principale a matrice ceramica subito prima dei silenziatori.

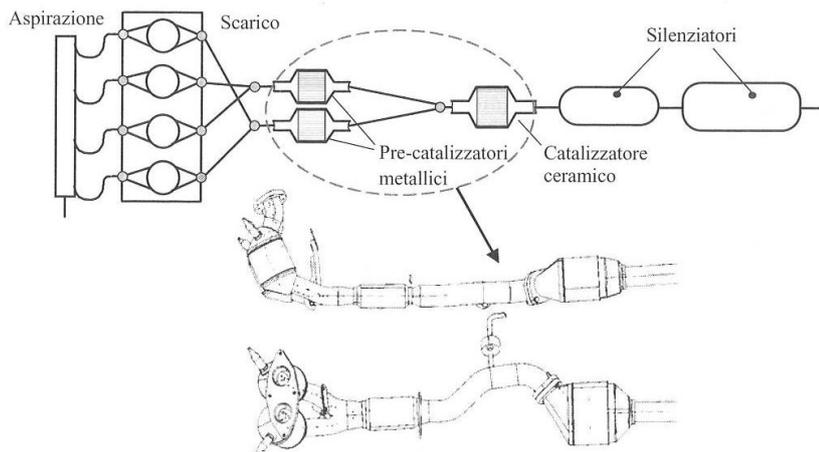


Figura 3.9. Schema di un motore Fiat - AlfaRomeo a quattro cilindri, 2.0 JTS (Jet Thrust Stoichiometric, ovvero iniezione diretta stechiometrica, funzionante prevalentemente con carica omogenea)

Tra i rapidi progressi fatti successivamente che riguardano i convertitori trivalenti, di seguito vengono riportati i più significativi:

1. realizzazione di monoliti con supporti ceramici a pareti più sottili (dai 2 mm iniziali fino ai 0.5 mm): in questo modo si ottiene una minore inerzia termica del convertitore, raggiungendo così più alte temperature di innesco, una maggiore area libera frontale (minori perdite di carico) ed un più alto numero di celle ($50 \div 200$ celle/cm²), consentendo una più estesa superficie di contatto tra gas di scarico e catalizzatori;
2. rivestimenti catalizzanti più efficienti: 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 maggiore stabilità alle alte temperature (caratteristica importante per il suo uso nei catalizzatori), un costo inferiore ed una più bassa temperatura d'innesco dell'azione ossidante. Nascono dunque i rivestimenti trimetallici, costituiti da una miscela di Pd, Pt e Rh con una percentuale tale da ottimizzare gli effetti sinergici dei tre catalizzatori;
3. introduzione di assorbitori o trappole a base di zeoliti (silicati doppi di metalli alcalini e di alluminio) che sono in grado di trattenere gli inquinanti (principalmente HC) durante la parte fredda del ciclo di prova, quando a causa della temperatura troppo bassa, i catalizzatori sono ancora non attivi. Dal momento in cui gli zeoliti si scaldano, rilasciano gli inquinanti accumulati, che possono allora essere convertiti dai catalizzatori che nel frattempo hanno raggiunto la propria temperatura d'innesco.

3. Convertitori de-NO_x per Miscele Magre

L'impiego di convertitori catalitici trivalenti ha consentito certamente il rispetto dei limiti delle emissioni inquinanti previsti, imponendo però ai motori a benzina di utilizzare una miscela con rapporto di dosatura tendente a quello stechiometrico ($\alpha \approx 14.7$), per avere allo stesso tempo un'elevata efficienza di conversione di CO, HC, NO_x. Negli ultimi anni dunque, c'è stata una forte tendenza ad andare verso un'alimentazione fortemente magra, per abbattere non solo le emissioni di inquinanti (CO₂ compresa), ma anche i consumi specifici, che sono prossimi a quelli dei motori Diesel. Per garantire una combustione efficiente di miscele molto magre, i motori GDI (Gasoline Direct Injection) ricorrono alla stratificazione della carica nel cilindro, con valori stechiometrici nell'intorno degli elettrodi della candela, e poi via via crescenti fino a valori magri (soltanto aria) nelle zone più limitrofe della camera di combustione. Nonostante la migliore qualità dei gas combusti scaricati, più "puliti" rispetto a quelli di un motore a carica omogenea, è comunque necessario il post-trattamento dei gas mediante opportuni convertitori catalitici per soddisfare i limiti imposti dalle direttive. In questo caso i convertitori trivalenti risultano inadeguati, data l'elevata concentrazione di O₂ presente nei gas, di convertire con elevata efficienza gli NO_x; e dunque è nata una nuova generazione di convertitori catalitici, capaci di pulire anche gas derivanti da una combustione di miscela molto magra, in cui non è difficile ossidare eventuali prodotti di combustione incompleta (CO e HC) e nemmeno eliminare gli NO_x in presenza di abbondante O₂. Tali convertitori sono denominati convertitori de-NO_x, e si basano su uno dei due seguenti approcci:

1. impiego di catalizzatori avanzati: in grado di generare un microclima locale, che permette ai pochi HC presenti nei gas di ridurre per catalisi gli NO_x in N₂ anche con eccesso di ossigeno;
2. accumulo e riduzione di NO_x: processo che consente di fissare gli ossidi di azoto nel convertitore durante le condizioni di funzionamento del motore con miscele magre, e rilasciarli poi 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 questo approccio, le tecnologie studiate si possono suddividere 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, H₂ (catalisi attiva).

Per eliminare gli NO_x in catalisi passiva, come riducenti vengono utilizzati soltanto gli HC presenti nei gas di scarico. Affinché la riduzione sia efficace, è necessario perciò disporre di un elevato rapporto tra il numero di moli di HC e quello di NO_x (≈ 6÷10). La quantità di HC disponibile in ogni istante, in realtà, dipende dalle condizioni di funzionamento del motore, e generalmente è bassa (perché l'ambiente è ossidante) proprio quando la quantità di NO_x è alta, e viceversa. L'uso di opportune sostanze catalizzanti, tuttavia, può favorire la conversione degli ossidi di azoto anche con un rapporto HC/NO_x poco favorevole. Solitamente questi catalizzatori si possono suddividere in due gruppi: a bassa temperatura e ad alta temperatura.

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

I secondi presentano un picco nella conversione degli NO_x a temperature al di sopra dei 350 °C, ed in genere sono costituiti da una base di ossidi metallici (platino, rame, irridio) con l'aggiunta di zeoliti o altri supporti acidi. La particolare struttura degli zeoliti permette di trattenere gli elementi riducenti (gli HC incombusti) durante le parti più ricche o più fredde del ciclo di prova, caratterizzate da una bassa produzione di NO_x, e di renderli disponibili per reagire con gli ossidi di azoto che si formano nelle altre parti del ciclo guida.

Per quanto riguarda la catalisi attiva, invece, non ci si limita a sfruttare l'azione dei catalizzatori, ma si introducono anche specie riducenti addizionali nei gas di scarico. Si prova pertanto ad incrementare attivamente la quantità di HC incombusti nei gas di scarico, iniettando combustibile o nel cilindro (post-iniezione) o direttamente nel flusso di gas a monte del catalizzatore. Tali interventi contribuiscono ad accrescere il rapporto HC/NO_x, favorendo quindi la conversione degli NO_x, ma allo stesso tempo comportano un aumento del consumo di combustibile e talvolta anche delle emissioni di HC allo

scarico. I catalizzatori attivi offrono un'efficienza di conversione che è quasi doppia rispetto a quella dei passivi.

3.2. Accumulo e riduzione degli NO_x

Uno dei sistemi più promettenti per la riduzione degli NO_x allo scarico dei motori a combustione interna, funzionanti con miscela magra, è il cosiddetto "NO_x-storage catalyst", anche detto Lean NO_x Trap, o più comunemente trappola de-NO_x [16]. Il sistema in questione, al contrario di un catalizzatore trivalente, opera in maniera discontinua; esso è costituito da una struttura monolitica rivestita di materiali che servono sia per la fase di accumulo degli NO_x (metalli alcalini, Ba, K, Na, Mg, Ca), sia per l'azione catalizzante di ossidazione e riduzione (metalli nobili rispettivamente Pt e Rh). In condizioni di miscela magra, la trappola de-NO_x rimuove gli ossidi di azoto dal gas di scarico e li accumula sotto forma di Nitrati (Ba(NO₃)₂): sarebbe auspicabile, prima della fase sopra citata, far avvenire l'ossidazione di NO in NO₂ sui siti di Platino che funge dunque da catalizzatore ossidante, essendo l'NO₂ più facilmente accumulabile nella trappola rispetto ad NO. Poiché la capacità di accumulo delle NO_x Trap risulta essere limitata, sono necessarie rigenerazioni periodiche per evitare che ci siano fuoriuscite di NO_x dalla trappola. Tali rigenerazioni avvengono tramite escursioni temporanee (pochi secondi) del funzionamento del motore in condizioni di miscela ricca tipicamente attraverso due strategie:

1. nel collettore di scarico con l'adozione di un iniettore aggiuntivo, a monte del catalizzatore NO_x
2. direttamente nel cilindro, iniettando una ulteriore quantità di combustibile variando i tempi di iniezione, ed agendo sull'EGR (Exhaust Gas Recirculation)

Gli ulteriori idrocarburi iniettati nelle escursioni menzionate hanno il compito di eliminare l'ossigeno in eccesso e di ridurre i nitrati in N₂. Come si può vedere anche dalla Figura 3.10, in condizioni di miscela ricca i nitrati sono desorbiti e successivamente ridotti da CO, H₂ ed HC sul catalizzatore riducente (Rodio, Rh), secondo le seguenti reazioni:



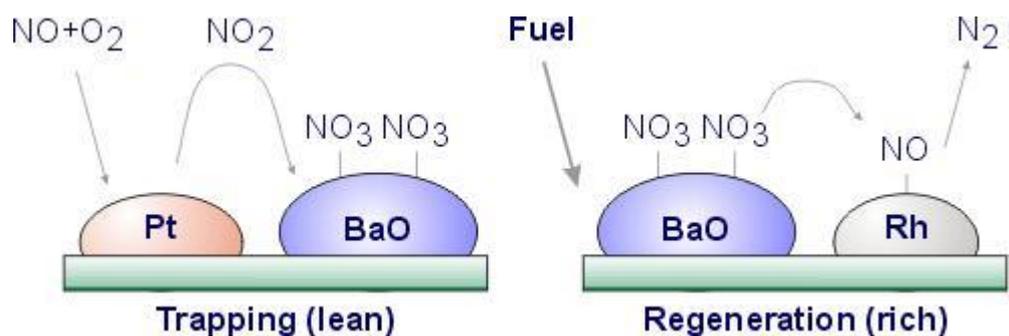


Figura 3.10. Schematizzazione del principio di funzionamento dei convertitori ad accumulo e riduzione degli NO_x

Fonte: www.docenti.unina.it

La riduzione in N₂ e la rigenerazione della trappola de-NO_x richiedono un ambiente riducente e quindi un livello pressoché nullo di ossigeno. Ciò si può ottenere aumentando i livelli di EGR (Exhaust Gas Recirculation) ed iniettando ulteriore combustibile all'interno dei cilindri per portare il rapporto aria/combustibile sino al valore stechiometrico o leggermente al di sotto. Di contro, queste operazioni comportano elevati livelli di fumo e di soot (polveri) che sono altamente nocive per la durata del motore.

Le trappole de-NO_x sono funzionanti in un range di temperature abbastanza esteso che va dai 200°C ai 450÷500°C. Il limite inferiore di temperatura dipende dalla bassa cinetica di ossidazione di NO in NO₂ alle basse temperature, mentre quello superiore è determinato dall'instabilità dei nitrati, i quali, persino in condizioni di miscela magra, si possono decomporre alle elevate temperature.

Questi convertitori, inoltre, hanno problemi di durata alle alte temperature: infatti sopra i 750°C il bario interagisce con il materiale di supporto, con riduzione della sua capacità di assorbimento. Va aggiunto anche che in passato lo zolfo presente nel combustibile avvelenava gli elementi assorbenti (l'SO₂ interagisce con essi in modo analogo all'NO₂), formando solfati termodinamicamente più stabili dei nitrati con conseguente avvelenamento da zolfo più difficile da eliminare. La riduzione del contenuto di zolfo nelle benzine europee ha facilitato lo sviluppo di questi sistemi e la loro applicazione sullo scarico degli avanzati motori ad iniezione diretta di benzina a carica stratificata.

4. Sistemi di Diagnosi di Bordo (EOBD)

Affinché nel tempo venga garantita la capacità di soddisfare le norme antinquinamento dei veicoli, i legislatori hanno innanzitutto imposto che le verifiche sulla qualità dei gas scaricati dal motore siano effettuate biennialmente (direttiva 92/55), con una tolleranza pari allo 0.5% dei limiti fissati; inoltre il sistema di abbattimento delle emissioni deve garantire un corretto funzionamento per almeno 160.000 km (EURO 6), cioè durante la vita media dell'autovettura. Resta però il rischio che in alcuni casi il sempre più complesso sistema di controllo delle emissioni perda col tempo la capacità di contenerle entro i limiti di legge. Attualmente viene pertanto prescritta dalle norme (direttiva 98/69/CE) la presenza sulle autovetture di un sistema automatico di diagnosi di bordo (EOBD, European On Board Diagnostic) in grado di segnalare l'eventuale malfunzionamento di qualche componente con l'accensione di una spia luminosa. Il proprietario ha l'obbligo di far riparare rapidamente il guasto, poiché il computer di bordo memorizza la distanza percorsa dal momento della sua segnalazione e sono previste delle sanzioni. I componenti da tenere monitorati sono:

- il sensore di ossigeno, che rileva continuamente i rapidi mutamenti di ricchezza dell'alimentazione del motore, emettendo segnali di tensione variabili nel tempo, permettendo, in base ad essi, alla centralina elettronica di regolare la durata di apertura degli iniettori. Con l'aggiunta poi di un secondo sensore a valle del convertitore catalitico (Figura 3.11) è possibile effettuare un confronto tra i segnali di uscita dei due sensori ed individuare eventuali malfunzionamenti;
- i convertitori catalitici, la cui efficienza non deve diminuire fino al punto di compromettere la qualità dei gas scaricati. Il deterioramento può essere segnalato per mezzo dell'analisi del segnale proveniente dal sensore di ossigeno posto a valle del convertitore catalitico (Figura 3.11). Se la conversione degli inquinanti avviene in modo corretto, l'O₂ libero nei gas viene completamente consumato nelle reazioni di ossidazione di CO ed HC, portando dunque il segnale del sensore ad essere basso e più o meno costante; se, invece, l'efficienza di conversione si riduce, l'O₂ a valle della marmitta catalitica cresce di conseguenza, comportando un segnale più intenso e variabile;
- le candele di accensione, che per usura o difetti ai collegamenti elettrici possono causare mancate accensioni, con conseguente scarico di CO ed HC dai cilindri, inducendo accelerazioni angolari anomale dell'albero motore;

- l'impianto antievaporativo, che per invecchiamento può perdere la capacità di trattenere i vapori di benzina provenienti dal serbatoio.

Le norme prevedono che le verifiche sull'efficacia dei sistemi EOBD vengano eseguite insieme ai test sulla qualità dei gas combusti, simulando il malfunzionamento dei vari componenti.

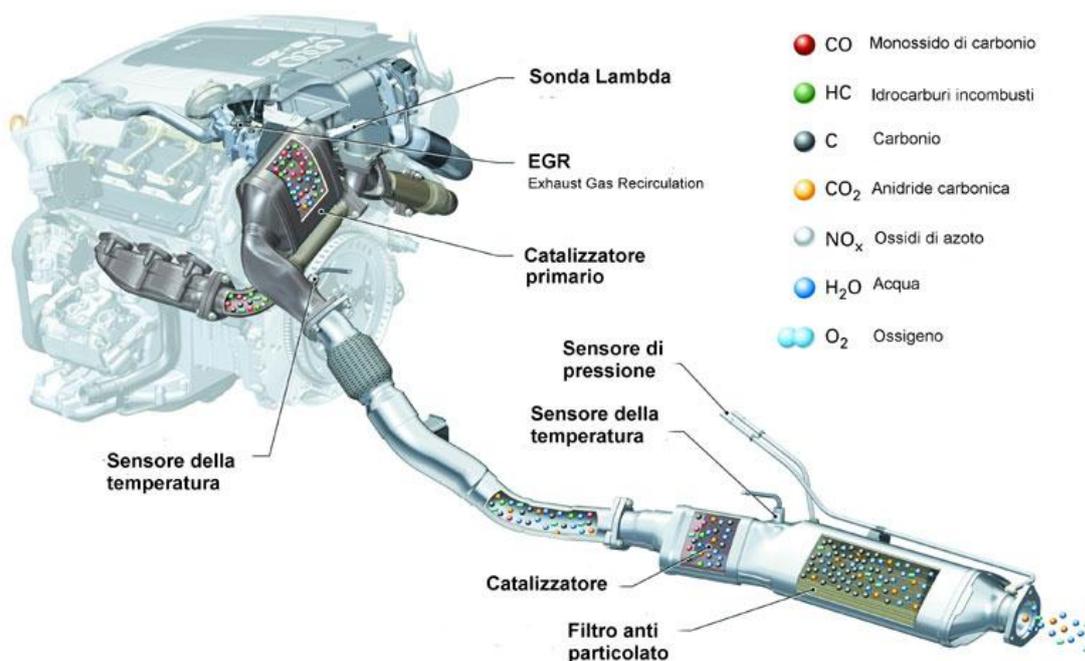


Figura 3.11. Schema di impianto di scarico con sistema di diagnosi di bordo EOBD per motore (GDI) ad iniezione diretta

Fonte: www.ammirati.org

5.La Sonda Lambda

La sonda lambda è il sensore che informa istantaneamente la centralina elettronica qual'è la concentrazione di ossigeno nei gas di scarico. Con tale segnale, la centralina corregge il dosaggio di combustibile in termini di rapporto stechiometrico riducendo quindi le emissioni inquinanti, permettendo alla marmitta catalitica di lavorare con maggiore efficienza. In Figura 3.12 è riportato lo schema della sonda lambda, che è inserita nel condotto da dove escono direttamente i gas di scarico [17]. Questo particolare sensore non è altro che una cella ad elettrolita (a base di zirconio) che separa due elettrodi di platino spugnoso, con una sola estremità chiusa.

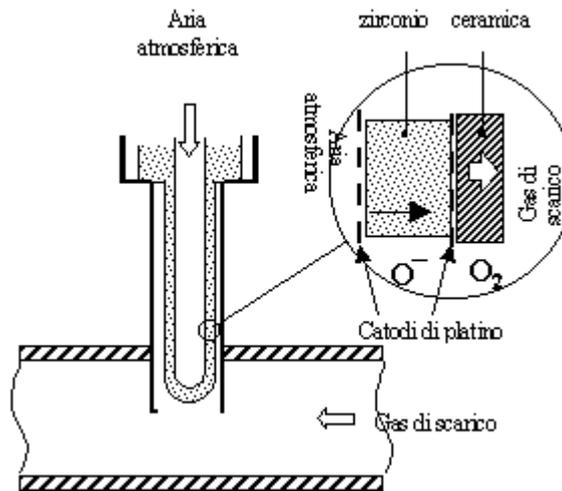


Figura 3.12. Sonda lambda a biossido di zirconio

Fonte: www.geocities.ws

L'estremità aperta consente all'aria atmosferica di entrare e venire a contatto con l'elettrodo interno. Quello esterno è rivestito di un sottile strato di ceramica, per proteggere il sensore dall'aggressività termica e chimica dei gas di scarico.

Quando lo strato ceramico raggiunge una temperatura di circa 350°C, diventa poroso consentendo all'ossigeno molecolare dei gas di raggiungere l'elettrodo interno. Se le pressioni parziali dell'ossigeno presente rispettivamente nell'aria e nei gas di scarico sono diverse, l'ossigeno con maggiore pressione parziale (quindi sicuramente quello dell'aria atmosferica), a contatto con l'elettrodo di platino, si riduce in ioni O^- che attraversano lo strato di zirconio, per cui tra gli elettrodi si stabilisce una differenza di potenziale che è funzione inversa della pressione parziale di ossigeno presente nei gas di scarico.

Se i gas di scarico sono poveri di ossigeno, per effetto di una miscela troppo ricca, c'è il rischio che si formi monossido di carbonio, altamente tossico, allora la centralina reagisce riducendo la durata dell'iniezione ottenendo una miscela più povera. I tempi di risposta sono di circa 50 ms. In Figura 3.13 è riportato l'andamento della tensione ai capi della sonda lambda in funzione della concentrazione di ossigeno.

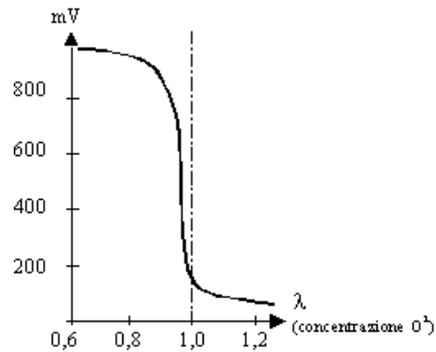


Figura 3.13. Andamento della tensione ai capi della sonda lambda al variare della concentrazione di ossigeno nei gas di scarico

Fonte: www.geocities.ws

Questo sensore può quindi essere usato come segnale di retroazione in un circuito di controllo ad anello chiuso, in grado di mantenere l'alimentazione del motore intorno al rapporto di miscela stechiometrico, con tolleranza sufficientemente stretta perché il convertitore trivalente allo scarico operi con elevata efficienza (Figura 3.14).

Circuito di regolazione

- 1 Aria aspirata
- 2 Alimentazione combustibile
- 3 Iniettore
- 4 Centralina elettronica
- 5 Sensore di controllo (a monte del catalizzatore)
- 6 Catalizzatore
- 7 Gas di scarico
- 8 Sensore di diagnostica (a valle del catalizzatore)

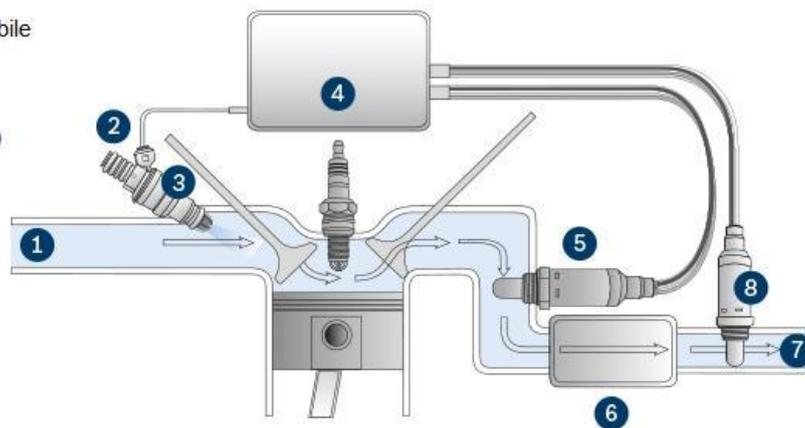


Figura 3.14. Schema del sistema di controllo ad anello chiuso con sonda Lambda

Fonte: it.bosch-automotive.com

6. Catalizzatori Ossidanti e Filtri di Particolato

I motori Diesel si caratterizzano per quantitativi di idrocarburi incombusti e monossidi di carbonio inferiori rispetto ai motori a benzina, ma da un'elevata produzione di ossidi di azoto e particolato. Come già analizzato in precedenza, il particolato (soot) è quell'insieme di particelle solide e liquide, derivanti da un combustione incompleta sviluppata nel cilindro e che successivamente continua nella fase di espansione, che si caratterizza per essere formato principalmente dal gasolio incombusto, ma anche per una piccola percentuale dall'olio lubrificante combusto. Per temperature superiori ai 500°C le singole particelle sono costituite per lo più da grappoli di numerose sfere di carbonio, con una piccola parte di idrogeno, di diametro compreso tra i 15 e 30 nm. 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 come idrocarburi incombusti, idrocarburi ossigenati e idrocarburi poliaromatici. Il tutto porta ad avere un particolato allo scarico con dimensioni tra i 10 e 200 nm (Figura 3.15). Generalmente le particelle con dimensioni maggiori danno il maggiore contributo in termini di massa totale, mentre quelle con diametro minore (nanoparticelle) sono le più numerose e le responsabili dei danni alla salute umana.

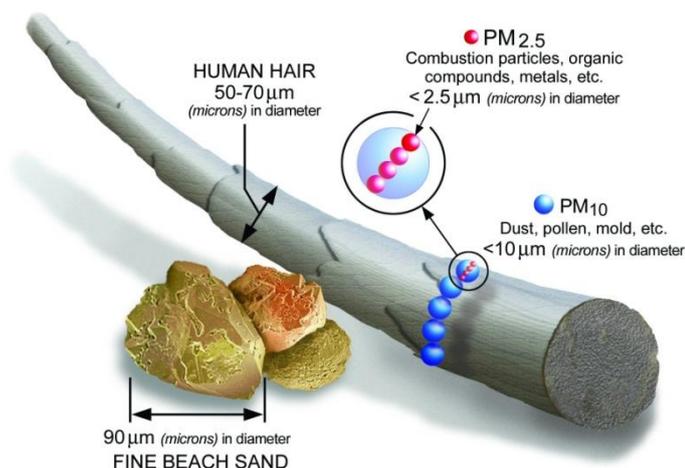


Figura 3.15. Dimensioni del particolato

Fonte: www.gruppoacquistoauto.it

Questa è la classificazione completa delle varie “famiglie” di particolato [19]:

- Particolato grossolano: particolato sedimentabile di dimensioni superiori ai 10 μm , non in grado di penetrare nel tratto respiratorio superando la laringe, se non in piccola parte.
- PM10: particolato formato da particelle inferiori a 10 μm (cioè inferiori ad un centesimo di millimetro), è una polvere inalabile, ovvero in grado di penetrare nel tratto respiratorio superiore (naso e laringe). Le particelle fra 5 e 2,5 μm si depositano prima dei bronchioli.
- PM2,5: particolato fine, con diametro inferiore a 2,5 μm (un quarto di centesimo di millimetro), è una polvere “toracica”, cioè in grado di penetrare profondamente nei polmoni, specie durante la respirazione dalla bocca; per dimensioni ancora inferiori (particolato “ultrafine”) si parla di polvere respirabile, cioè in grado di penetrare profondamente nei polmoni fino agli alveoli.
- PM1: con diametro inferiore a 1 μm .
- PM0,1: con diametro inferiore a 0,1 μm .
- Nanopolveri: con diametro dell'ordine di grandezza dei nanometri (PM 0,001).

6.1.Catalizzatori DOC

Le emissioni nei motori Diesel possono essere ridotte con l'impiego di 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. Tuttavia le DOC non riescono a creare l'ambiente riducente indispensabile per abbattere gli NO_x , ed inoltre, hanno poco effetto sulla parte carboniosa del particolato (soot secco), dove la riduzione dal 30 al 50% di esso è dovuta sostanzialmente all'ossidazione degli idrocarburi contenuti allo stato gassoso ad alta temperatura nei gas di scarico, sottraendoli alla successiva condensazione intorno ai nuclei solidi di carbonio. Questa marmitta, come nei convertitori catalitici adottati per i motori a benzina, è costituita da un monolita ceramico su cui è depositato il catalizzatore (platino o palladio, o entrambi) disperso su un'ampia superficie in modo da massimizzare il contatto con le emissioni liquide e gassose. Il degrado del DOC è causato dalla presenza nello scarico di eventuali sostanze, quali additivi incombustibili presenti nell'olio lubrificante come lo zinco, il fosforo, l'antimonio, il calcio, il magnesio. Un altro problema connesso al suo uso, è la possibilità che esso converta anche il biossido di zolfo (SO_2) in triossido di zolfo (SO_3) che in presenza di vapor d'acqua può

formare gocce di acido solforico e particelle di solfati solidi, le quali poi si potrebbero aggiungere al particolato emesso, portando il motore al di fuori delle normative.

Un consistente abbattimento quindi delle emissioni di particolato può essere ottenuto solo con l'aggiunta al DOC del filtro particolato (DPF, Diesel Particulate Filter), Figura 3.16.

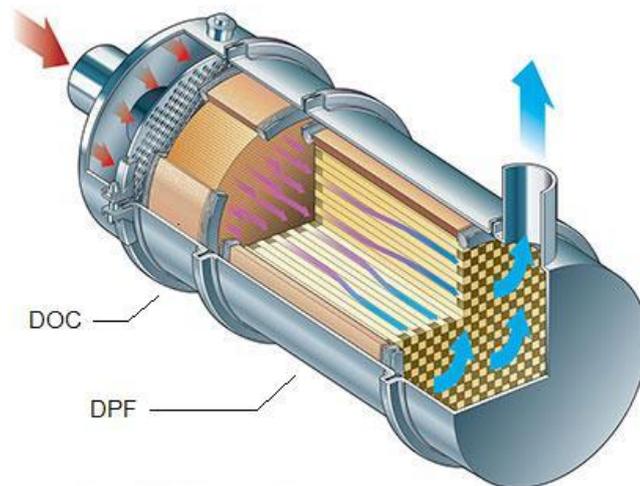


Figura 3.16. Sistema dotato di catalizzatore DOC e filtro di particolato DPF

6.2.Filtri di Particolato DPF

L'utilizzo del filtro di particolato (DPF), in sostituzione al filtro anti-particolato (FAP), è diventato indispensabile al fine di rispettare la normativa Euro 4, tratteneo gran parte del PM emesso, impedendone la dispersione nell'ambiente. Questa particolare trappola è sostanzialmente un setto poroso in grado di ostacolare il passaggio delle particelle in sospensione (Figura 3.17).



Figura 3.17. Struttura di un filtro di particolato

Le trappole sono elementi filtranti di diversa natura che trattengono fisicamente il particolato, evitando che questo venga rilasciato nell'ambiente. A seguito di questo trattamento, la trappola viene presto ad intasarsi, provocando un aumento intollerabile della contropressione allo scarico che causa un aumento dei consumi e compromette il buon funzionamento del motore. E' necessario quindi accoppiare alle trappole un dispositivo che, in maniera automatica, sia in grado di rigenerare il supporto filtrante, eliminando il particolato accumulato (processo di rigenerazione).

Le prestazioni di questi filtri vengono valutate in termini di costo, efficienza del filtraggio, possibilità di rigenerazione, resistenza a sollecitazioni termiche e cadute di pressione, e queste sono funzione della tipologia di materiali impiegati e dalle geometrie adottate. Per quanto riguarda i materiali, vengono realizzati filtri metallici, metalli sinterizzati o schiume metalliche, e ceramici, cordierite o carburo di silicio; i più diffusi sono quest'ultimi, in quanto presentano valori di porosità inferiori rispetto ai filtri in cordierite, ma offrono una migliore resistenza termica (fino a 2000°C) senza alterare le loro caratteristiche meccaniche. Questo li rende particolarmente adatti alla rigenerazione, perché la reazione di ossidazione del soot, estremamente esotermica, necessita di materiali resistenti alle alte temperature.

La configurazione geometrica più comune è quella con monolita estruso a nido d'ape a parete filtrante, la quale 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 varia dai 5 ai 10 mm (Figura 3.18).

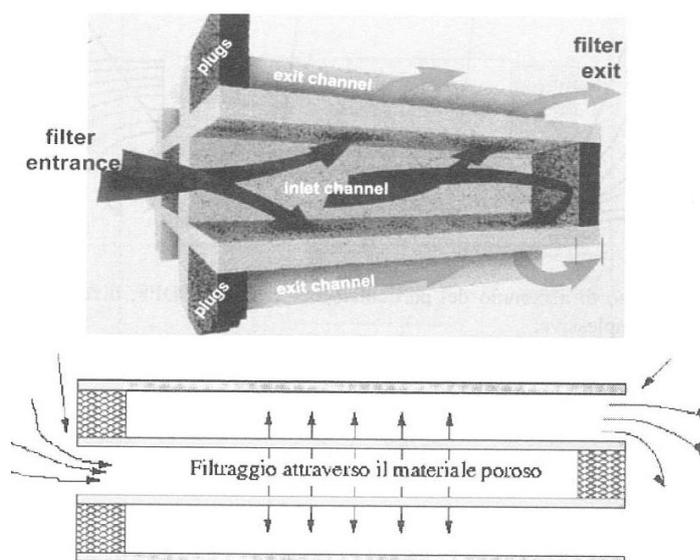


Figura 3.18. Particolari di un filtro ceramico in cordierite

Grazie a questa 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 momento all'interno delle micro-cavità del materiale, sino a costituire un deposito (cake) che col passare del tempo andrà ad ostruire la sezione passante. A questo punto è necessario dunque effettuare l'operazione di rigenerazione per pulire il filtro e renderlo nuovamente operativo.

6.3. Il processo di rigenerazione dei filtri DPF e FAP

La rigenerazione è definibile come il processo di combustione del particolato presente all'interno del filtro, che avviene in media ogni 800/1000 km, oppure anche attorno ai 400 km per utilizzi particolarmente gravosi del veicolo. Le due tipologie di sistema filtro particolato (FAP e DPF) si distinguono principalmente per la loro diversa strategia di rigenerazione.

Nel caso del filtro FAP (Figura 3.19), quando i canali si intasano di particelle di PM10, generando quindi una differenza di pressione tra ingresso ed uscita del filtro, questa viene captata dalla centralina dell'auto che attiva dunque la fase di rigenerazione. Il sistema d'iniezione, durante tale fase, attiva un'iniezione supplementare per portare la temperatura iniziale dei gas di scarico da circa 150°C (temperatura normale nella circolazione in città) a 450°C all'entrata nel catalizzatore. La temperatura raggiunta però non è sufficiente ad innescare la combustione del PM, che avviene a 550°C, necessaria per la rigenerazione del filtro; quindi, per abbassare la soglia di rigenerazione, il carburante è additivato con la cerina (prodotto a base di ossido di Cerio) che riduce la temperatura di combustione del particolato fino a 450°C. Il sistema FAP prevede l'impiego di un serbatoio di cerina da 5 litri (nelle prime versioni sufficiente per 80.000 km), dal quale l'additivo viene prelevato e miscelato al gasolio attraverso un elettroiniettore pilotato dalla apposita centralina. Il particolato, raggiunta la temperatura corretta, reagisce con l'ossigeno e il biossido di azoto NO₂ (ottenuto tramite un catalizzatore posto a monte del filtro), ossidandosi e producendo anidride carbonica e monossido di azoto (NO). L'intero sistema di controllo è affidato alla centralina d'iniezione, la quale, interpretando i parametri provenienti da alcuni sensori specifici, attua la rigenerazione.

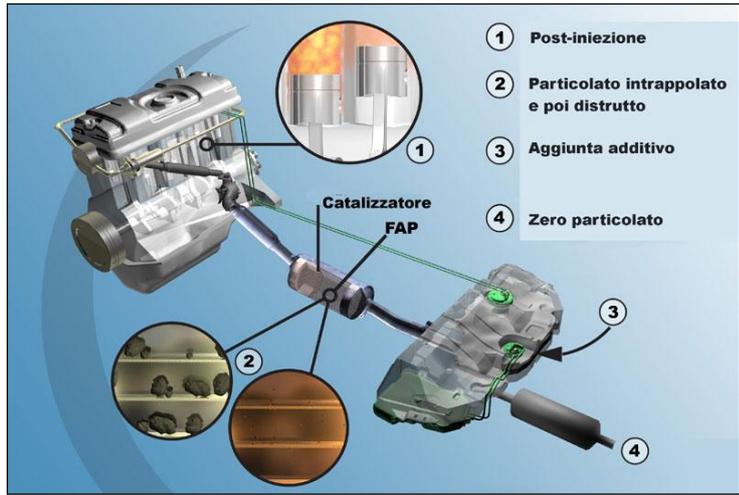


Figura 3.19. Esempio di rigenerazione con additivo

Il filtro di particolato DPF (Figura 3.20), invece, non utilizza l'additivo in quanto innalza maggiormente la temperatura dei gas di scarico (fino a 600°C), attraverso due post-iniezioni con due conseguenti post-combustioni (di cui l'ultima avviene nei collettori di scarico), in modo tale che questa sia sufficientemente alta da bruciare completamente il particolato accumulato nel filtro [20]. Tuttavia, in condizioni normali di utilizzo del motore, il gas di scarico non è molto caldo, pertanto è necessario introdurre calore dall'esterno. Tale calore può essere fornito da un riscaldatore elettrico o da un bruciatore per gasolio posti davanti al filtro. Questo sistema ha il vantaggio di non richiedere rifornimento della cerina che, oltre ad essere un prodotto pericoloso per la salute umana, è anche piuttosto costoso.

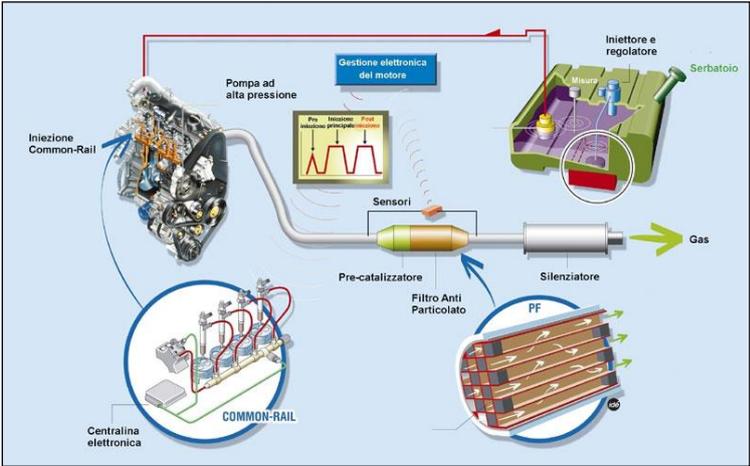


Figura 3.20. Esempio di rigenerazione senza additivo

In tutti e due i tipi di filtro avvengono in realtà due tipi di rigenerazione: una passiva e l'altra attiva. La prima avviene continuamente quando il veicolo viene guidato ad alta velocità con la temperatura del filtro di circa 250°C. La seconda viene invece comandata dalla centralina di gestione motore con la singola o la doppia post-iniezione. Sia in un tipo, sia nell'altro, l'efficienza di filtraggio raggiunge il 95% d'eliminazione del particolato prodotto che permette alle auto Diesel di rispettare i più severi limiti sulle emissioni inquinanti.

7.Nuova Tecnologia di Abbattimento NO_x per Normativa Euro 6

Come si è visto, il vero nemico del Diesel, e in parte dei motori a benzina ad iniezione diretta, sono gli ossidi di azoto (NO_x), prodotti in quantità a causa della combustione magra, ricca di ossigeno. La norma Euro 6, nello specifico, prevede emissioni non superiori a 0,08 g/km di questa specie inquinante, un valore ridottissimo rispetto al limite di 0,18 g/km per i precedenti Euro 5. La norma attuale dunque impone l'adozione di più avanzate tecnologie per consentire il rispetto di questi limiti.

7.1.Tecnologia EGR

L'EGR [13] (Exhaust Gas Recirculation) è una tecnologia utilizzata per ridurre le emissioni inquinanti, consistente nel riciclare i gas di scarico reiniettandoli nelle camere di combustione così da contenere temperature interne ed eccesso d'ossigeno: principali fattori della formazione di NO_x. Nel caso dell'EGR tradizionale, detta anche "ad alta pressione", i gas vengono recuperati all'uscita dai cilindri e reiniettati direttamente nell'aspirazione, miscelandoli con l'aria in entrata. In tal modo viene limitata la formazione degli ossidi di azoto durante la combustione, ma l'incremento delle temperature in fase d'aspirazione e la limitazione della pressione di sovralimentazione influiscono negativamente sul rendimento del motore.

L'EGR "a bassa pressione" (Figura 3.21) si basa invece sul recupero dei gas di scarico più a valle, ovvero dopo il passaggio nella turbina e nel filtro anti-particolato. I flussi vengono quindi raffreddati all'interno di uno scambiatore di calore e nuovamente veicolati nel turbo, miscelandoli con l'aria aspirata così da ottenere un aumento di pressione di sovralimentazione. Quindi subiscono un ulteriore processo di refrigerazione nell'intercooler e contribuiscono una seconda volta alla combustione. Questo circuito, detto anche "a freddo", consente di aumentare il tasso di ricircolo tenendo sotto controllo temperatura e aspirazione. Gli ossidi d'azoto vengono

contrastati più efficacemente che affidandosi all'EGR tradizionale e si ottiene, contestualmente, un superiore rendimento del motore dovuto alla combustione più efficiente (tutto ciò limita anche la formazione di CO₂).

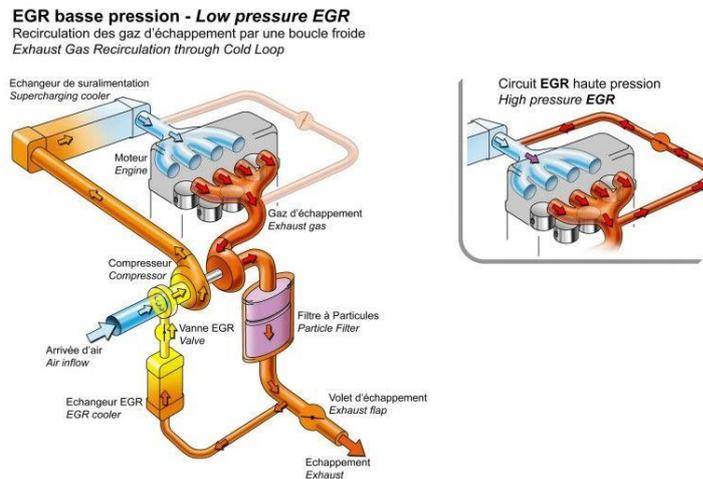


Figura 3.21. Schema funzionamento tecnologia EGR “a bassa pressione”

Fonte: <http://red-live.it>

L'EGR a bassa pressione implica un'architettura del motore che minimizzi la distanza tra il gruppo catalizzatore-filtro anti particolato e il circuito d'aspirazione. Si parla per questo di sistema di post trattamento “sotto turbo”. La prossimità consente di portare catalizzatori e filtro a temperature più elevate rispetto alla norma, favorendone l'efficacia.

7.2.Tecnologia SCR

La tecnologia BlueHDI di Citroën [13], simile concettualmente al sistema BlueTec appannaggio di Mercedes-Benz, è una delle soluzioni tecniche più avanzate per far rientrare i motori Diesel nella normativa Euro 6, e mira all'abbattimento delle emissioni inquinanti sfruttando la combinazione tra catalizzatore ossidante, filtro anti-particolato e additivo AdBlue, ovvero una soluzione acquosa di urea (contenuta in un serbatoio dedicato) iniettata nel flusso dei gas di scarico. Un processo che favorisce l'immissione di ammoniaca nel catalizzatore così da trasformare sino all'80% degli ossidi di azoto in innocui azoto e vapore acqueo.

Nel dettaglio, il catalizzatore ossidante, collocato all'uscita della tubazione di scarico, permette di trattare gli idrocarburi incombusti (HC) e il monossido di carbonio (CO), ma

non gli ossidi di azoto (NO_x). Per l'abbattimento di questi ultimi, si è optato per la tecnologia SCR (Selective Catalytic Reduction), che consiste appunto nell'aggiunta di un catalizzatore supplementare, a monte del filtro antiparticolato (Figura 3.22). Questo catalizzatore, composto da un supporto in ceramica, trasforma costantemente gli NO_x in vapore acqueo (H_2O) e azoto (N_2). La reazione chimica si ottiene iniettando un liquido, il citato AdBlue, composto da una miscela di acqua (67,5%) ed urea (32,5%). L'iniezione a monte dell'SCR, a contatto con i gas di scarico ad alta temperatura, trasforma l'AdBlue in ammoniaca (NH_3), che funge da riduttore trasformando gli ossidi di azoto nei prodotti sopra citati.

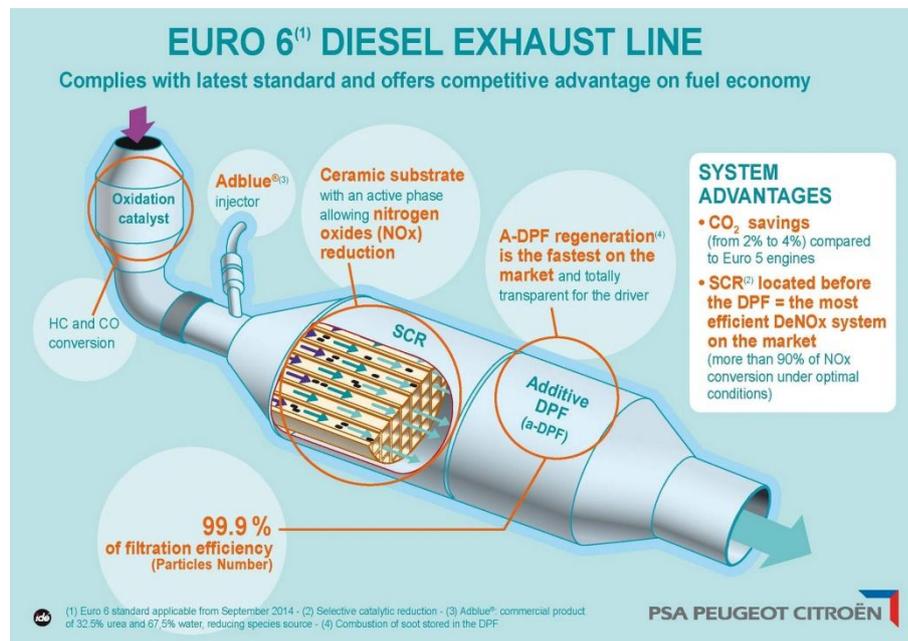


Figura 3.22. Tecnologia SCR ad iniezione di AdBlue

Fonte: <http://red-live.it>

Va aggiunto inoltre che l'AdBlue costituisce un costo supplementare, sia in sede progettuale sia per il mantenimento della vettura. E' infatti necessario prevedere un serbatoio dedicato, un sistema dosatore ed acquistare periodicamente il liquido. L'SCR, inoltre, non è bypassabile: a 1.000 km dall'esaurimento dell'urea, il motore taglia le prestazioni sino ad arrivare, dopo un numero contenuto di accensioni, all'arresto forzato.

Conclusioni

Con questa tesi si è voluto affrontare un argomento che da decenni è fonte di dibattito a livello globale, ovvero l'inquinamento atmosferico prodotto dai mezzi di trasporto, di rilevante importanza anche ai fini della salute dell'uomo: numerosi infatti sono gli studi epidemiologici che correlano il grado di inquinamento con l'insorgere di diverse patologie.

Con il Congresso sul clima tenutosi a Parigi dal 30\11\2015 al 11\12\2015, 195 Paesi hanno discusso un nuovo accordo per ridurre le emissioni, in modo da rallentare il riscaldamento globale: il rialzo della temperatura media globale va contenuto al di sotto di 2 °C. Dal 2020 le emissioni dovranno diminuire non solo in Europa, ma anche in Cina, India e USA.

La continua ricerca di soluzioni differenti ai combustibili fossili è un'esigenza fondamentale, perché le riserve di petrolio sono realmente in via di esaurimento, e dunque attualmente le alternative più plausibili restano il motore elettrico, alimentato a batterie chimiche oppure con celle a combustibile: le prime, avendo accumulatori con piombo e acido solforico, presentano ancora problemi relativi all'autonomia, ricarica e smaltimento, non offrendo al momento la soluzione giusta; le seconde, sono ancora in fase di miglioramento per cercare di incrementare l'efficienza delle celle.

Va detto che esistono comunque già molti esempi di vetture ibride, spinte da motopropulsori che abbinano un motore elettrico con uno a combustione interna, offrendo dunque un buono spunto all'auto oltre che più bassi consumi ed emissioni. Le auto elettriche giocheranno dunque un ruolo sempre più importante nella riduzione della CO₂, dando la possibilità di arrivare ad un target di emissioni di 70 g/km entro il 2025 attraverso l'ibridizzazione, in aggiunta ad una limitata proporzione di veicoli elettrici.

Nel frattempo, vanno perciò previsti e adottati provvedimenti strutturali che, per la fonte traffico, ci possano consentire il rispetto dei limiti delle emissioni che al giorno d'oggi sono imposti, come piani del traffico o campagne "bollino blu". Sicuramente un grosso aiuto l'avremo dal progredire della tecnica in materia di carburanti, nuovi sistemi di abbattimento e di motori catalizzati con emissioni via via ridotte.

Questo tema dunque è costantemente di estrema attualità: non solo chi amministra il territorio ma anche il mondo della scienza, con le sue conoscenze e capacità di ricerca, deve proseguire ad individuare sistemi di trasporto con emissioni sempre più contenute e a costi accessibili, cercando di servirsi maggiormente, in un futuro non troppo

lontano, di tecnologie più “pulite” e di fonti di energia rinnovabili. La collettività, da parte sua, dovrà responsabilizzarsi maggiormente, evitando sprechi ed usi impropri, ai quali oggi talvolta assistiamo.

Tutto ciò potrà garantire un futuro migliore a noi, ma soprattutto alle prossime generazioni, cercando di preservare il più possibile il pianeta su cui viviamo.

Bibliografia

- [1] Direttiva europea 2003/17/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 3 marzo 2003, che modifica la direttiva 98/70/CE relativa alla qualità della benzina e del combustibile diesel (2003)
- [2] M. CAMARSA, M.HUBLIN, R.MACKINVEN – *Impact of EPEFE Data on the European Auto-Oil Process* – SAE Technical Paper N. 961076 (1996)
- [3] K.L. KOHEL, J.D. BENSON, V. BURNS, R.A. GORSE, A.M. HOCHHAUSER, R.M. REUTER – *Effect of Gasoline Composition and Properties on Vehicle Emissions: A Review of Prior Studies, Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program* – SAE Technical Paper N. 912321 (1991)
- [4] K. ODA, K. HOSONO, T. ISODA, H. AIHARA, K. KOJIMA, G. SHIBATA – *Effect of Gasoline Composition on Engine Performance* – SAE Technical Paper N.930375 (1993)
- [5] J.S. MCARRAGHER, R.F. BECKER, P.J. BENNETT, G. CLAUS, J. GRAHAM, G. LANG, C.J. VAN LEEUWEN, D. RICKEARD, F. SCHUERMAN – *Fuel Quality, Vehicle Technology and Their Interactions* – CONCAWE Report N. 99/55 (1999)
- [6] Direttiva 98/70/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 13 ottobre 1998, relativa alla qualità della benzina e del combustibile diesel e recante modificazione della Direttiva 93/12/CE del Consiglio (1998)
- [7] Norma EN 228-04 – *Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods* (2004)
- [8] Norma EN 590-04 – *Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods* (2004)
- [9] ACEA, ALLIANCE, EMA, JAMA – *World-Wide Fuel Charter* – quarta edizione (settembre 2006)

Piero Pinamonti, “Motori, Traffico e Ambiente”, CISM, Udine, 2004

Sitografia

- [10] www.dieselnet.com
- [11] <http://www.automoto.it/news/emissioni-truccate-dal-2016-arriva-il-test-rde-la-prova-che-render-impossibile-barare.html>, 4 novembre 2015
- [12] <http://www.automoto.it/news/ue-test-emissioni-reali-rde-la-soglia-di-tolleranza-sale-al-110.html>, 4 novembre 2015
- [13] <http://red-live.it/auto/motorpedia/euro-6-tutto-quello-che-ce-da-sapere>

- [14] <http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Marmitta%20catalitica>
- [15] www.sicurauto.it
- [16] www.docenti.unina.it, DPF e sistemi de-NO_x
- [17] www.geocities.ws/manavita/IniezioneElettronica
- [18] it.bosch-automotive.com
- [19] <http://www.gruppoacquistoauto.it/approfondimenti>
- [20] <http://www.mtsspa.net/it/prodotti/filtri-fap-dpf>