Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia

Corso di Laurea magistrale in Ingegneria del Veicolo

Modello 1D per la caratterizzazione fisica e chimica del sistema Aftertreatment di un motore benzina

Relatore:

Prof. Stefano Fontanesi

Tutor Aziendale:

Ing. Fabio Bedogni

Candidata:

Lucia Cariulo

Anno Accademico 2024/2025

Contents

Abstract **4**

1 Introduzione **5**

1.1 Inquinamento ed emissioni 5

1.1.1 Emissioni 6

1.2 Normative Euro 6 e Euro 7 11

1.2.1 Test omologativi 13

1.3 VC e VTB 16

1.4 Overview del progetto 18

2 Cenni teorici **20**

2.1 Sistema Aftertreatment 20

2.1.1 Sonda Lambda 20

2.1.2 TWC - Three Way Catalyst 22

2.1.3 cGPF – Catalyst Gasoline Particulate Filter 27

2.1.4 TOTAL PGM 28

2.2 Caratterizzazione fisica 29

2.2.1 Pressure Drop TWC 29

2.2.2 Pressure Drop GPF 32

2.3 Caratterizzazione chimica 33

2.3.1 Approccio cinetico di Langmuir-Hinshelwood 34

2.3.2 Reazioni chimiche considerate 38

3 Medodologia **45**

3.1 AVL Cruise M 45

3.2 Preparazione dei dati 46

3.3 Metodologia 48

3.3.1 Analisi di sensitività e definizione delle costanti 53

3.3.2 Refinement 53

4 Risultati **57**

4.1 Andamenti dei parametri K_i 57

4.2 Risultati Ciclo di Riferimento 59

4.3 Altri cicli 61

5 Conclusioni e sviluppi futuri **67**

Bibliografia **72**

Abstract

Questo studio presenta un modello monodimensionale del sistema Aftertreatment di un motore a benzina, comprendente un Three Way Catalyst (TWC), un catalyst Gasoline Particulate Filter (cGPF)e due Sensori Lambda che garantiscono la condizione stechiometrica ($\lambda \approx 1$).

Le Normative Euro 6 ed Euro 7 introducono dei limiti di emissioni (per NO_x, CO, HC e particolato) e evidenziano l'importanza di test dinamici effettuati in tutte le possibili condizioni in cui potrebbe trovarsi un veicolo. Di rilievo sono le prove RDE (*Real Driving Emissions*) su strada, che impiegano PEMS (*Portable Emission Measurement Systems*) e cicli di guida standardizzati.

La VC (*Virtual Calibration*) è definita come l'insieme di metodologie che permettono di calibrare i parametri di un sistema utilizzando esclusivamente modelli software, riducendo così le prove sperimentali effettuate su strada o su banco. Questo approccio ha vantaggi notevoli: diminuzione di circa il 30–50% del tempo di calibrazione e riduzione dei costi legati ai prototipi e alle prove su strada. Inoltre migliora la sicurezza permettendo test anche in condizioni estreme attraverso la simulazione.

Vengono descritte le componenti del sistema TWC + cGPF e i principali fenomeni fisico-chimici: la perdita di carico è descritta dalla legge di Darcy-Weisbach per flussi in regime turbolento o misto; mentre le cinetiche chimiche da equazioni basate sui meccanismi di Langmuir–Hinshelwood per catalisi eterogenea. Il modello per la determinazione della perdita di carico prevede un andamento parabolico $\Delta P \propto u^2$. Nel meccanismo di Langmuir–Hinshelwood i reagenti vengono adsorbiti nei siti catalitici, reagiscono tra loro sulla superficie e i prodotti desorbono liberando il sito. Tale modello è dipendente dalla tem-

peratura del Canning del componente, che segue la legge di Arrhenius, e dalla portata in ingresso nel sistema Aftertreatment; maggiore sarà la portata, maggiore sarà l'efficacia del modello.

Il modello 1D è stato implementato sul software AVL Cruise M e validato confrontando le simulazioni con dati sperimentali su banco prova motore. Il ciclo di riferimento scelto è l'RTS95 Aggressive a 0°C.

L'andamento dei parametri che caratterizzano le reazioni chimiche all'interno del catalizzatore, è stato determinato con l'aiuto dell'algoritmo di ottimizzazione genetico (GA). Questo simula meccanismi analoghi alla selezione naturale: le soluzioni con funzione obiettivo migliore, hanno maggiore probabilità di essere scelti come genitori per generare la prossima generazione di soluzioni applicando gli operatori di *crossover* e *mutazione*.

Una volta trovando l'andamento dei parametri, questi sono stati inseriti all'interno del ciclo. I risultati mostrano buona correlazione temporale delle emissioni istantanee e cumulative e nelle varie fasi del ciclo; la maggior parte degli errori puntuali si concentra nella fase di Cold Start, in cui il controllo delle emissioni è più gravoso.

Per verificare la predittività degli andamenti trovati, si sono testati su altri cicli con lo stesso identico sistema di Aftertreatment ma con condizioni ambientali differenti. I nuovi cicli sono un RTS95 a 0°C e 1007hPa e un RTS95 a 23°C e 1015hPa.

I risultati di questi non sono però risultati soddisfacenti. Come studi dimostrano, le condizioni ambientali, in particolare l'abbassamento della temperatura e l'aumentare dell'altitudine, modificano l'efficienza di conversione delle emissioni. Questo dipende sia dalle diverse condizioni in cui lavora il motore in precenza, sia dalle caratteristiche del materiale catalizzante che vengono alterate.

Gli sviluppi futuri di questo progetto prevedono quindi dal livello macro al livello micro la calibrazione del sistema considerando anche temperatura e altidudine esterni, l'integrazione del sistema nel modello Powertrain calibrato da inserire successivamente nel'Hardware in the Loop, e la caratterizzazione delle reazioni in maniera indipendente non solo da temperatura e portata ma anche dalla geometria del componente che influenza la quantità di metalli nobili presenti all'interno.

Chapter 1

Introduzione

1.1 Inquinamento ed emissioni

La normativa della Comunità Europea definisce **inquinante** *qualunque sostanza immessa dall'uomo nell'ambiente che possa nuocere a salute o ambiente* (Direttiva 96/62/CE, art.2). Infatti, i principali danni all'ecosistema sono prodotti da un'immissione di particelle e specie chimiche reattive che alterano l'equilibrio atmosferico.
Inoltre, viene definita **emissione** *il rilascio nell'atmosfera di sostanze provenienti da sorgenti localizzate o disperse* (Direttiva (UE) 2016/2284, art.3) e, in particolare per l'automotive, **emissioni allo scarico** *i gas inquinanti e particolato espulsi dal tubo di scarico* (Regolamento (CE) 715/2007).
Le restrizioni sui livelli di inquinanti in uscita dai motori a combustione sono iniziate già negli anni Settanta e nel corso dei decenni sono andate via via a diventare più stringenti; le Figure 1.1 e Figure 1.2 mostrano l'andamento delle restrizioni su CO, HC e NO_x fino agli inizi degli anni Duemila, anni in cui sono nate le prime normative Euro. Queste radicali restrizioni hanno indotto le case automobilistiche ad un lavoro di ricerca che ha permesso di immettere sul mercato motori capaci di ridurre le emissioni nocive ad un terzo del loro valore iniziale, ad intervalli di tempo di circa 10 anni.

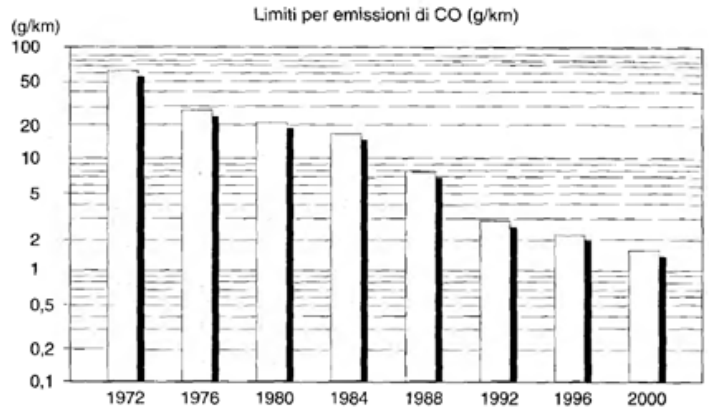


Figure 1.1: Limiti emissioni di CO [g/km]

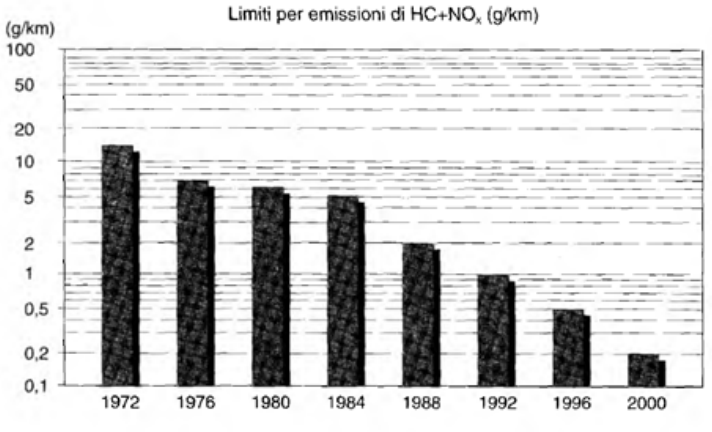


Figure 1.2: Limiti emissioni di $HC + NO_x$ [g/km]

1.1.1 Emissioni

La reazione di combustione non bilanciata di un motore a combustione interna con un generico idrocarburo HC è:

$$\mathrm{HC} + O_2 + N_2 \;\rightarrow\; HC + CO_2 + CO + NO_x + O_2 + H_2O + N_2$$

I prodotti della reazione sono le emissioni in uscita dal motore che, in assenza di un sistema di Aftertreatment, verrebbero rilasciate nell'ambiente. Le quantità in uscita dal motore sono descritte in Tabella 1.1. Nei successivi sottoparagrafi si analizzano i processi di formazione dei tre principali inquinanti, CO, HC e NO_x, e l'influenza esercitata dai parametri motoristici sulla loro produzione.

Simbolo	Nome	Quantità
CO_2	Anidride carbonica	14%
CO	Monossido di carbonio	1%
HC	Idrocarburi incombusti	0,03%
O_2	Ossigeno	1%
NO_x	Ossidi di azoto	1%
N_2	Azoto	73%
H_2O	Vapore acqueo	10%

Table 1.1: Composizione dei gas di scarico EngineOut

Ossidi di carbonio CO

Il monossido di carbonio CO ha origine nella zona di reazione come prodotto di ossidazione parziale degli idrocarburi. Successivamente, in presenza di O_2 si ossida in CO_2:

$$CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$$

Gli equilibri chimici che regolano il processo possono congelarsi per un rapido calo di temperatura, impedendo un'ulteriore ossidazione del CO.

Idrocarburi HC

Gli idrocarburi HC hanno origini diverse:

- Durante la compressione, a causa dell'elevata pressione, parte della carica fresca è forzata ad entrare negli interstizi dove il fronte di fiamma non riesce a penetrare.
- Durante la combustione il fronte di fiamma potrebbe spegnersi in prossimità delle pareti lasciando uno strato ricco di idrocarburi incombusti. Tale fenomeno è chiamato *flame quenching*.
- Può avvenire che il fronte di fiamma sia lento e si arresti prima di aver acceso tutta la carica, lasciando incombusti.

Ossidi di azoto NO_x

Gli ossidi di azoto derivano dall'ossidazione dell'N_2 atmosferico (73%) secondo il meccanismo di Zeldovich:

$$O + N_2 \rightleftharpoons NO + N$$

$$N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$$

$$N + OH \rightleftharpoons NO + H$$

Il monossido di azoto NO si trova in percentuale predominante mediamente del 98% contro un 2% del diossido di azoto NO_2. Analogamente agli ossidi di carbonio, non si raggiunge mai una condizione di equilibrio a causa dei bassi tempi a disposizione e gli elevati gradienti di temperatura.

La quantità degli inquinanti è principalmente influenzata dal rapporto aria-carburante, descritto dal parametro λ definito come:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{\text{air}}{\text{fuel}}\right)_{\text{real}}}{\left(\frac{\text{air}}{\text{fuel}}\right)_{\text{stech}}}$$

con il denominatore pari a $14,6$.

Se $\lambda = 1$ ci sarà la quantità esatta di aria necessaria per ossidare tutto il carburante. Quando il motore lavora con $\lambda < 1$, le emissioni di CO e HC sono massime, mentre gli NO_x saranno ridotti, a causa della scarsità di O_2 che non completa la combustione e causa una diminuzione della temperatura. Con $\lambda > 1$, invece, CO e HC diminuiscono essendo la combustione completa, e anche gli NO_x calano per effetto della temperatura più bassa. Questi raggiungono il picco appena al di sopra di $\lambda = 1$, perché la temperatura è massima.

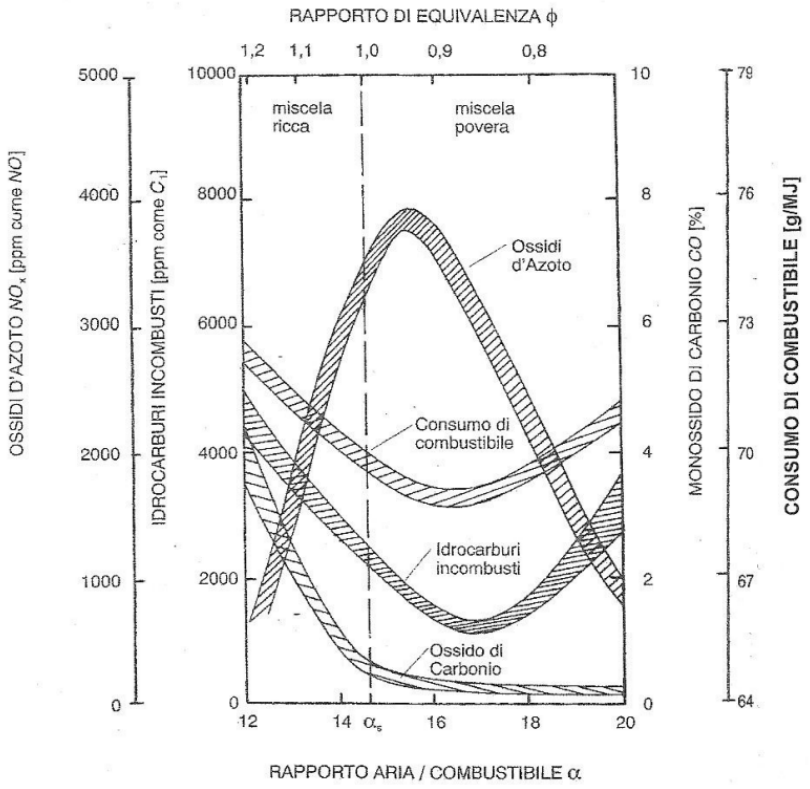


Figure 1.3: Quantità di inquinanti in funzione di λ

Particolato

Il particolato (PM) è un insieme di particelle solide e liquide sospese nell'aria ed è considerato uno degli inquinanti atmosferici più dannosi per la salute umana e per l'ambiente, nonostante sia il più diffuso all'interno delle aree urbane.
Il particolato viene di solito classificato in base alle dimensioni delle particelle. Si distingue in:

- **PM10**: particolato grossolano, con diametro inferiore ai $10\,\mu$m;
- **PM2.5**: particolato fine, con diametro inferiore ai $2.5\,\mu$m;
- **PM1**: particolato ultrafine, con diametro inferiore a $1\,\mu$m; può entrare nel flusso sanguigno e raggiungere organi vitali, formato principalmente dai residui della combustione.

A causa dell'impossibilità di determinare il diametro di particelle così piccole, l'EPA (*Environmental Protection Agency*) ha definito dei parametri geometrici relativi agli strumenti

di misura; in base a questi, il particolato viene raccolto e campionato solo come PM10 o PM2.5.

Le particelle sono caratterizzate da una velocità di deposizione al suolo che varia con le dimensioni e che raggiunge il minimo in corrispondenza di un diametro compreso tra 0.3 e 0.4 μm.

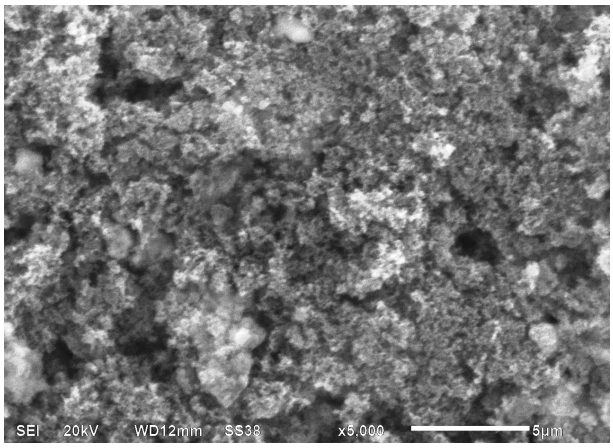


Figure 1.4: Micrografia di particolato da scarico automobilistico

La composizione chimica del particolato include:

1. Carbonio → fuliggine da combustione di carburanti fossili.
2. Solfati (SO_4^{2-}) e Nitrati (NO_3^-) → derivati dall'ossidazione di SO_2 e NO_x.
3. Ammonio (NH_4^+) → formato da reazioni tra ammoniaca e acidi atmosferici.
4. *Idrocarburi Policiclici Aromatici* (IPA) → composti organici cancerogeni prodotti da combustione.
5. Metalli pesanti (Pb, Zn, ecc.).

Il particolato è pericoloso per la salute umana e di altri esseri viventi. In particolare, l'IARC (*Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro*) e l'OMS (*Organizzazione Mondiale della Sanità*) hanno classificato il particolato come cancerogeno. L'OMS, basandosi su dati raccolti nel 2008, ha stimato che le polveri fini siano responsabili di circa 2 milioni di decessi nel mondo all'anno, diventando il secondo fattore di rischio globale dopo l'ipertensione arteriosa; nel contempo, il 99% della popolazione mondiale respira concentrazioni di contaminanti superiori alle linee guida dell'OMS.

Sul piano economico, i soli danni sanitari valgono circa 8,1 trilioni di dollari l'anno, pari al 6,1% del PIL mondiale, con un peso sproporzionato sui paesi a medio e basso reddito.

1.2 Normative Euro 6 e Euro 7

A partire dagli anni Duemila, l'Unione Europea ha introdotto una serie di normative, denominate Euro, che fissano limiti via via sempre più stringenti sulle emissioni al fine di ridurre l'impatto ambientale dei trasporti. In particolare, le più recenti normative Euro 6 e Euro 7 rappresentano due fasi innovative, caratterizzate da nuove metodologie per l'analisi delle emissioni.

Euro 6

La Euro 6 è entrata in vigore a Settembre 2014 e ha imposto, rispetto alla precedente Euro 5, limiti più severi soprattutto per i Diesel:

- NO_x abbassato da 180 mg/km a 80 mg/km; per i benzina rimase a 60 mg/km.
- Il particolato PM è rimasto a 4,5 mg/km, ma è stato aggiunto il limite del numero di particelle PN di 6×10^{11} particelle/km, rendendo obbligatorio il filtro antiparticolato.

La Euro 6 è stata la prima normativa ad introdurre prove sperimentali più rigorose: nei test di omologazione il ciclo NEDC (*New European Driving Cycle*) è stato sostituito con il WLTP (*Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure*), più realistico. A questo, si sono affiancate le prove su strada RDE (*Real Driving Emissions*) che, mediante le PEMS (*Portable Emissions Measurement System*), verificano le emissioni del veicolo in condizioni di guida reale.
Inizialmente, per gestire la variabilità dei risultati tra prove di laboratorio e misurazioni su strada, fu concesso un fattore di conformità, margine che allargava i margini dei limiti normativi, con l'obiettivo di ridurlo e progressivamente eliminarlo.
Esistono sottoversioni della Euro 6 che rappresentano fasi di transizione verso la Euro 7 che affinano i requisiti delle emissioni, concentrandosi soprattutto su test più rigorosi

e uniformi, controllo in tempo reale delle emissioni attraverso le centraline e verifica del consumo di carburante (*Fuel Consumption Monitoring*).

Euro 7

La normativa Euro 7, formalmente approvata nel 2024, rappresenta l'evoluzione della Euro 6, superando la distinzione tra veicoli pesanti e leggeri. Le entrate in vigore sono:

- Fine 2026 per l'omologazione di modelli;
- Fine 2027 per la vendita di veicoli leggeri;
- Fine 2028 per l'omologazione di veicoli pesanti;
- Fine 2029 per le nuove immatricolazioni.

Per i veicoli leggeri, i valori limite di Euro 7 rimangono uguali all'Euro 6 (NO_x 60 mg/km per i benzina e 80 mg/km per Diesel; PM 2,5 mg/km; PN 6×10^11 particelle/km) ma con criteri di misurazione più estesi: il valore di PM si riferisce a particelle ultrafini con diametro >10 nm.

Per i veicoli pesanti Diesel, la Euro 7 prevede limiti più stringenti: il NO_x è dimezzato da 0,46 a 0,20 g/kWh, la CO scende da 4,0 a 1,5 g/kWh, il PM da 0,01 a 0,008 g/kWh, e viene introdotto per la prima volta un limite per la N_2O a 0,20 g/kWh e di ammoniaca $NH_x \leq$ 0,06 g/kWh ammessa dall'SCR (*Selective Catalytic Reduction*).

Oltre ai limiti numerici, la Euro 7 introduce novità metodologiche per garantire il rispetto dei valori nella realtà e nel lungo termine. Per le auto, rimangono i test RDE su strada ma con condizioni ambientali e di guida più ampie e senza fattori di conformità: i veicoli saranno testati a temperature comprese tra -10°C e +45°C. L'obiettivo è che le emissioni rientrino nei limiti in ogni scenario realistico.

La normativa estende inoltre la *main lifetime*, entro cui il veicolo deve restare conforme ai limiti, da 5 anni/100.000 km a 8 anni/160.000 km; oltre questo periodo, è previsto un coefficiente di deterioramento: dopo 160.000 km le emissioni non possono superare del 20% i limiti di legge.

Infine, la Euro 7 amplia il campo di regolazione agli inquinanti non da scarico: per la

prima volta vengono fissati limiti al particolato prodotto dall'usura dei freni (7 mg/km). In prospettiva è previsto anche il monitoraggio delle emissioni da usura degli pneumatici. Le differenze tra Euro 6 ed Euro 7 non risiedono solo nell'abbassamento dei limiti emissivi, ma anche nella metodologia del controllo delle emissioni, attraverso l'estensione del monitoraggio, l'ampliamento degli inquinanti considerati e la durata di vita dei componenti.

1.2.1 Test omologativi

Con l'avanzare degli anni, e quindi delle normative Euro, i test di omologazione sono diventati sempre più realistici per ridurre le discrepanze tra le emissioni misurate in laboratorio e su strada.

Ciclo NEDC

Il NEDC, nato nel 1973, era un ciclo di prova standardizzato condotto su banco a rulli che si proponeva di rappresentare l'uso tipico di una vettura. Dal 1º settembre 2017 è stato sostituito dal WLTC, poiché considerato poco realistico a causa di accelerazioni blande e poco rappresentative della guida reale. Essendo il ciclo normato e riproducibile, è però utile come strumento per effettuare confronti dei consumi e delle emissioni tra diverse vetture.

Il ciclo NEDC, rappresentanto in Figura 1.5, era costituito dalla ripetizione di quattro cicli urbani (ECE-15) e uno extraurbano (EUDC): il primo simula le condizioni di guida urbana con molte fermate e partenze, caratterizzato quindi da basse velocità, carico e temperature; il secondo, invece, simula guida più aggressive ad alte velocità. La durata complessiva del ciclo è di 1180 s, la distanza percorsa è di 11.023 km, il motore ha una temperatura iniziale pari a 22°C, i punti di cambiata sono predefiniti per vetture con cambio manuale.

Ciclo WLTC

I cicli di prova WLTC sono test su banco a rulli destinati alla determinazione delle emissioni e fanno parte delle procedure WLTP (*WLT Procedures*). Queste comprendono di-

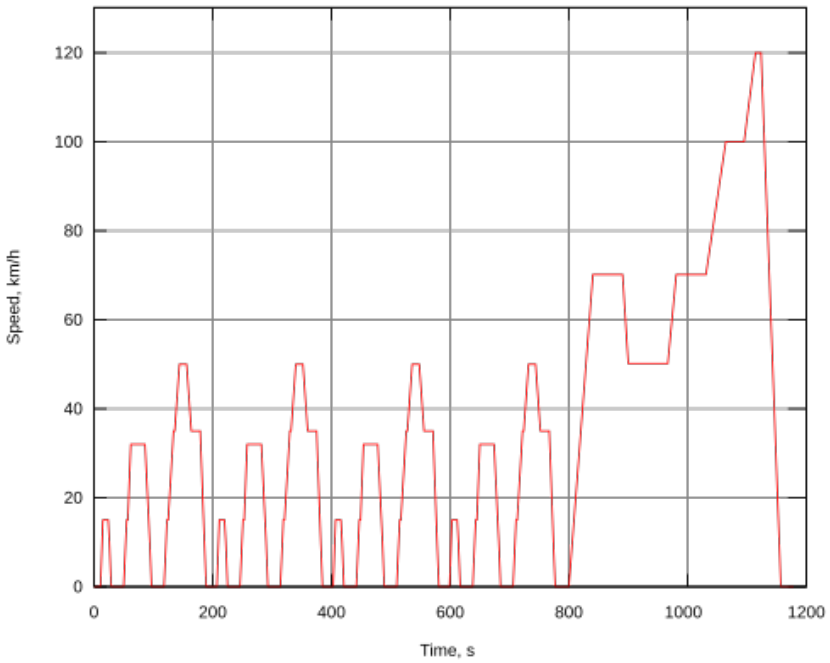


Figure 1.5: Ciclo NEDC

	EDC	**UDC**
Durata	195 s	400 s
Distanza	4 km	7 km
V media	18,7 km/h	62,6 km/h
V massima	50 km/h	120 km/h

Table 1.2: Caratteristiche dei cicli EDC e UDC

versi cicli WLTC applicabili a categorie di veicoli con differenti rapporti potenza nominale/massa (incluso il conducente), definiti dal parametro PMR (*Power-to-Mass Ratio*). La Classe 3 è la categoria con il rapporto potenza/massa più elevato ed è rappresentativa dei veicoli circolanti in Europa e Giappone.

Il ciclo di test, rappresentato in Figura 1.6, è suddiviso in 4 fasi, che simulano maggiori condizioni di guida: urbana, sub-urbana, extra urbana e autostrada.

Il WLTP risulta più rigido, in quanto simula una gamma più ampia di scenari di guida, rendendo i risultati più affidabili. Essendo anche esso normato ed avendo una più ampia caratterizzazione dei veicoli, si ha la possibilità di un miglior confronto considerando il peso effettivo del mezzo. Uno dei limiti di questo ciclo è che non considera le variazioni estreme di temperatura e le condizioni del traffico, essendo comunque simulato su banco a rulli, fattori che possono influenzare significativamente le emissioni.

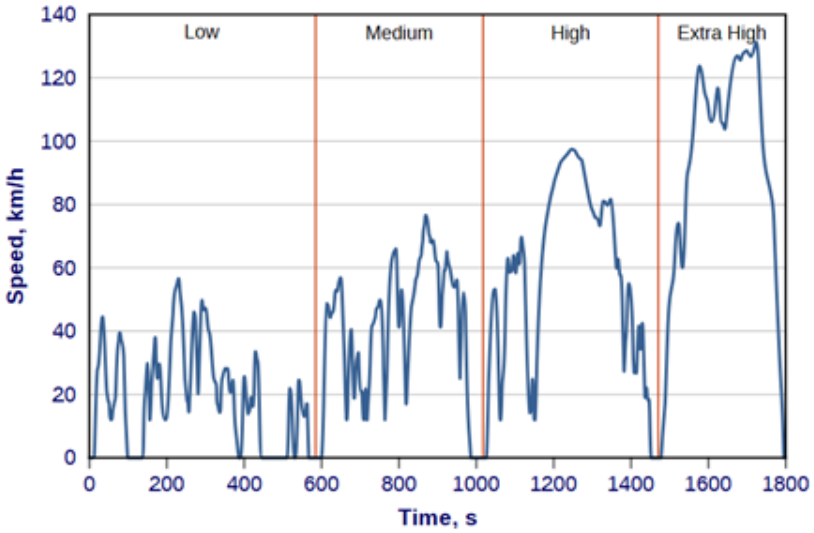


Figure 1.6: Ciclo WLTC

	NEDC	**WLTC**
Durata	20 min	30 min
Distanza	23 km	23 km
V massima	120 km/h	131 km/h
Temperatura	20–30 °C	14–23 °C

Table 1.3: Confronto tra cicli NEDC e WLTC

Per colmare queste lacune, è stato introdotto il test RDE.

Test RDE

Il test RDE è una procedura introdotta nel 2017 per misurare le emissioni dei veicoli durante la guida reale. Il suo obiettivo principale è verificare che le emissioni di inquinanti rispettino i limiti normativi anche su strada. Si basa sull'utilizzo della PEMS, sistema di misurazione inquinanti portatile che analizza le emissioni in tempo reale.

Come il ciclo WLTC include fasi urbane, extraurbane e autostrada, ed essendo su strada può essere eseguito con temperature comprese tra -7°C e +35°C.

Il test misura anche la risposta dinamica del motore, controllando eventuali eccessi di emissioni dovuti ad accelerazioni improvvise o al malfunzionamento del sistema Aftertreatment.



Figure 1.7: AVL PEMS

1.3 VC e VTB

La *Virtual Calibration* indica l'insieme di metodologie che permettono di calibrare i parametri di controllo di un sistema utilizzando esclusivamente modelli software e simulazioni. Nello sviluppo di Powertrain, questo approccio si è affermato progressivamente come complemento alla calibrazione tradizionale su banco prova.

Inizialmente la calibrazione avveniva attraverso prove sperimentali ma, con l'aumentare della complessità dei sistemi Powertrain, il numero di parametri calibrabili è cresciuto esponenzialmente e sono nati i primi approcci di calibrazione *model-based*. L'idea era di costruire modelli matematici accurati tali da predire il comportamento reale e usarli per esplorare diverse configurazioni di calibrazione. Con il miglioramento dei software di simulazione, si è consolidata la *VC* attraverso ambienti di simulazione *Software/Model-in-the-Loop* (SIL/MIL) e *Hardware-in-the-Loop* (HIL).

Ad oggi i software per la *VC* in campo automotive sono molteplici:

- **MATLAB/Simulink**: strumento cardine per sviluppare modelli dinamici.
- **AVL CRUISE/BOOST, GT-Power**: software 0D/1D per la simulazione termo-fluidodinamica del motore, consentono di modellare cicli termici, flussi di aria e combustibile, combustione e sistemi di aspirazione/scarico.
- **dSpace, National Instruments**: logiche di controllo che permettono di accoppiare

i modelli in ambienti HIL. Questi permettono di eseguire il codice della centralina in tempo reale interfacciato con il modello del motore/veicolo.

- **Vector CANoe/VT System, ETAS INCA**: strumenti utilizzati per connettere e calibrare i parametri della ECU, similmente a quanto avviene su un veicolo reale.
- **AVL CAMEO, ETAS ASCMO**: software specializzati nella calibrazione ottimizzata automatizzando la generazione di punti di prova virtuali e l'elaborazione dei risultati.

I vantaggi della *VC* rispetto a quella tradizionale sono molteplici. L'uso di modelli consente di ridurre il numero di iterazioni su banco e su strada con riduzioni del 30–50% del tempo grazie anche alla possibilità di eseguire test virtuali in parallelo. Inoltre, si ha una riduzione anche dei costi per diminuzione dei prototipi e di ore sul banco prova, sia dalla riduzione dei consumi di carburante. Inoltre, migliora la sicurezza del processo consentendo di testare in condizioni estreme in un ambiente controllato senza esporre fisicamente persone o mezzi a situazioni pericolose.
La *VC* però presenta anche delle criticità soprattutto nella validazione dei modelli: i risultati ottenuti sono affidabili solo se i modelli matematici riproducono il comportamento reale del sistema. Questo implica un lavoro preliminare di taratura dei modelli stessi utilizzando dati sperimentali: ad esempio, i parametri di un modello di combustione devono essere identificati testando il motore in condizioni note. Se il modello non è accurato si stanno ottimizzando parametri su una rappresentazione semplificata che diverge dalla realtà. Un'ulteriore criticità è il costo computazionale in quanto i modelli possono richiedere tempi di calcolo elevati, vanificando parte dei vantaggi in tempo.
Le prospettive future della *VC* vedono lo sviluppo di un gemello digitale per ogni veicolo, attraverso la **Virtual Test Bench**, permettendo di effettuare calibrazioni in modo predittivo.
Per *VTB* si intende un ambiente di test interamente simulativo che replica il funzionamento di un banco prova motore reale mediante i modelli matematici trovati con la *VC*.



Figure 1.8: AVL Engine Test Bench

1.4 Overview del progetto

Il progetto complessivo in cui si innesta questo lavoro riguarda lo sviluppo della Virtual Test Bench di tutto il Powertrain rappresentato in Figura 1.9, a partire dall'aspirazione fino allo scarico, includendo quindi il motore e l'Aftertratment, generalmente integrati per catturare le importanti interazioni tra combustione ed emissioni.

Il presente progetto di focalizza sulla sola calibrazione del sistema Aftertratment; l'obiettivo successivo sarà di collegare tale sistema all'interno dell'intero Powertrain.

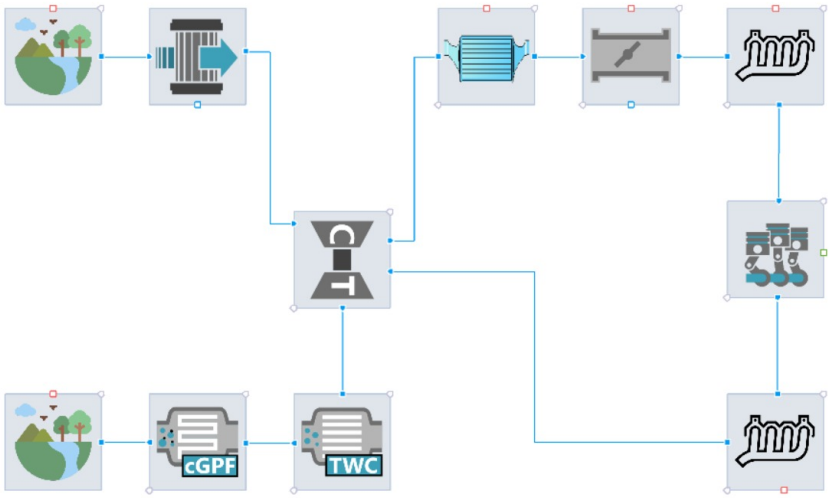


Figure 1.9: Modello Powertrain

Ciclo RTS95

Il ciclo considerato per l'analisi del comportamento del sistema Afterteatment è il ciclo RTS95 con un veicolo che conta 16,000 km considerato ancora nuovo.
L'RTS95 Aggressive è un ciclo di prova su banco a rulli che rappresenta una guida aggressiva, comprendente tratti urbani, rurali e autostradali.

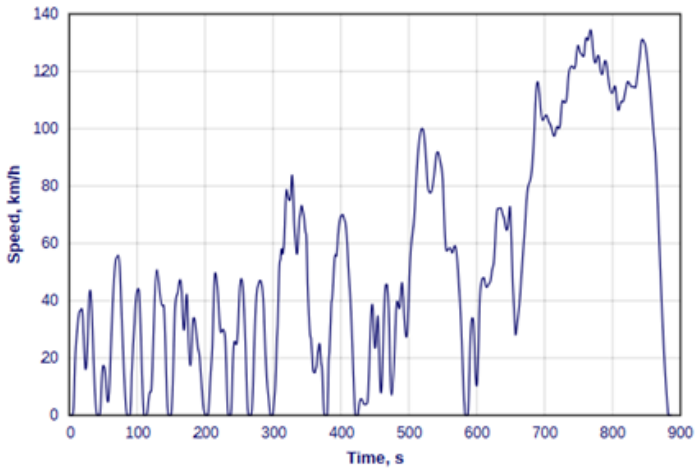


Figure 1.10: Velocità del veicolo ciclo RTS 95

Il ciclo è stato sviluppato a partire da un sottoinsieme del database WLTP con il *Random Cycle Generator* con l'obiettivo di enfatizzare punti di funzionamento ad alta velocità e carico stimando emissioni e consumi in scenari dinamici estremi.
Il ciclo RTS95 è stato utilizzato nell'ambito dello sviluppo europeo delle RDE da diversi produttori di veicoli e componenti. Il test può essere considerato un'approssimazione del limite superiore per la guida altamente dinamica e rappresenta il caso peggiore in termini di emissioni durante le prove RDE.

Distanza	13,927 km/h
Tempo	886 s
Velocità massima	134,45 km/h
Velocità media	52,52 km/h
Velocità media (senza stop)	56,68 km/h
Accelerazione massima	2,68 m/s^2
Accelerazione media	0,73 m/s^2

Table 1.4: Caratteristiche del ciclo RTS95

Chapter 2

Cenni teorici

2.1 Sistema Aftertreatment

Il sistema Aftertreatment è composto da un *Three Way Catalyst Converter* (TWCC), un *Catalyst Gasoline Particulate Filter* (cGPF) e da due Sonde Lambda.

2.1.1 Sonda Lambda

La Sonda Lambda è un sensore fondamentale nei motori a benzina per il corretto funzionamento del TWC. La sua funzione principale è misurare la quantità di O_2 nei gas di scarico e, inviando un segnale alla centralina, regola la miscela air/fuel per ottimizzare la combustione ($\lambda = 1$) e l'efficienza del catalizzatore.
I sensori lambda possono essere:

- **Sensori UEGO**: misurano linearmente la λ dalla quale è possibile ricavare la quantità di aria presente, garantendo così una lettura continua e precisa del rapporto air/fuel.

- **Sensori HEGO**: sensori On-Off che indicano solo se la miscela è magra o ricca, non forniscono un segnale continuo come i sensori UEGO. La differenza di concentrazione di O_2 tra il gas di scarico e l'aria esterna genera una differenza di potenziale elettrico che varia tra 0,9 V e 0,1 V. La centralina motore (ECU) legge la tensione e regola l'iniezione di carburante per mantenere $\lambda = 1$.

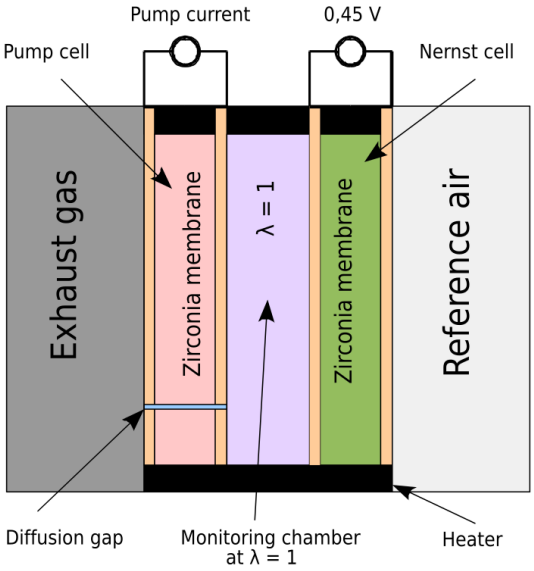


Figure 2.1: Sonda HEGO

Le normative richiedono che, all'interno di un sistema di Aftertreatment, siano presenti entrambe le sonde. Solitamente la Sonda UEGO è posizionata prima del TWC e ha in compito di regolare la miscela air/fuel, mentre la Sonda HEGO è posizionata dopo il TWC e controlla l'efficienza del catalizzatore.

In caso di miscela ricca ($\lambda < 1$), nei gas di scarico ci sarà carenza di O_2, allora la Sonda Lambda genera una tensione vicina a 0,9 V. La centralina motore (ECU) riduce la quantità di carburante iniettata per riportare la miscela verso $\lambda = 1$. Nel caso contrario di miscela magra ($\lambda > 1$), nei gas di scarico ci sarà eccesso di O_2, la Sonda Lambda genera una tensione vicina a 0,1 V. L'ECU aumenta la quantità di carburante iniettata per arricchire la miscela e riportare $\lambda = 1$.

Un malfunzionamento della Sonda Lambda può portare a miscele sbilanciate, riducendo l'efficacia del catalizzatore e aumentando le emissioni inquinanti.

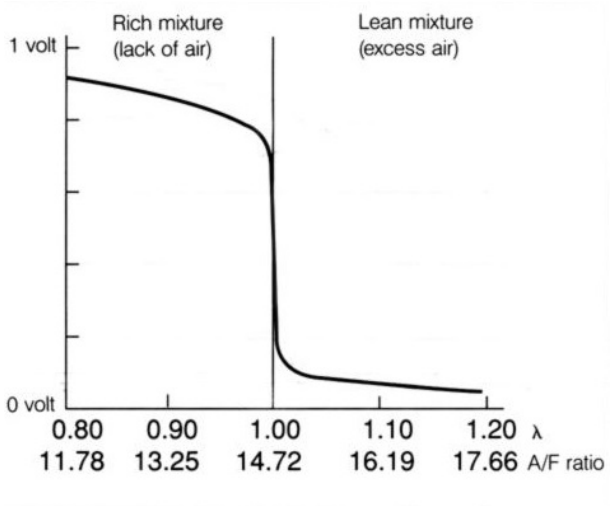


Figure 2.2: Segnale Sonda HEGO in funzione del λ

2.1.2 TWC - Three Way Catalyst

Il TWC è il principale dispositivo di abbattimento delle emissioni nei veicoli a propulsione; il suo nome deriva dal fatto che è in grado di gestire tre reazioni chimiche in contemporanea. Il suo compito è quello di convertire i gas di scarico nocivi, come monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO_x) e idrocarburi incombusti (HC), in sostanze meno dannose come anidride carbonica (CO_2), azoto (N_2) e vapore acqueo (H_2O).

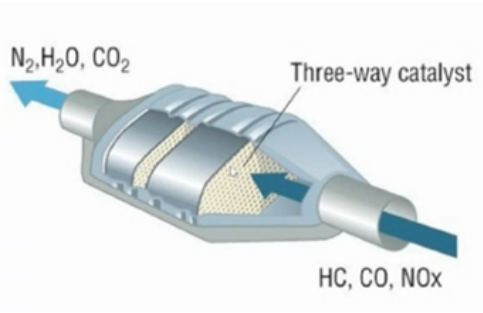


Figure 2.3: Struttura interna del TWC

Storia

Negli anni Settanta, in concomitanza con le prime restrizioni imposte per la riduzione degli inquinanti in uscita, fanno la loro comparsa sul mercato i primi catalizzatori.
Ai catalizzatori di prima generazione (1976-1979) era solo richiesto di ossidare CO e HC, mentre per gli NO_x era necessario solo l'EGR; erano quindi formati da Platino (Pl) e

Palladio (Pd).

A partire dagli anni Ottanta si sviluppano i catalizzatori di seconda generazione (1979-1986) che avevano anche l'obiettivo di ridurre gli NO_x. Quindi, all'interno dei catalizzatori venne aggiunto anche il Rodio (Rh): nasce così il primo TWC. Inoltre ci si rese conto che, riuscendo a mantenere $\lambda = 1$, si riuscivano a convertire simultaneamente NO_x, CO e HC: nascono quindi le prime Sonde Lambda.

Tuttavia, durante il normale funzionamento del motore, a causa del ritardo di acquisizione delle informazioni dalla sonda e delle oscillazioni del rapporto air/fuel, il catalizzatore si trovava alternativamente in condizioni ricche e magre. Venne quindi aggiunto anche un sistema di accumulo di O_2 (OSC), capace di assorbire o rilasciare O_2 durante le oscillazioni del rapporto A/F. Il CeO_2 è risultato il materiale con la migliore risposta redox ed è oggi il più utilizzato nei TWC moderni. .

$$\text{Rich condition: } \mathrm{CeO_2 + CO \longrightarrow Ce_2O_3 + CO_2}$$

$$\text{Lean condition: } \mathrm{Ce_2O_3 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CeO_2}$$

Durante gli anni Ottanta nascono i catalizzatori di terza generazione (1986-1992), sviluppati con l'esigenza di ridurre il consumo di carburante. Questo obiettivo è stato raggiunto grazie ad un sistema che prevedeva l'interruzione dell'iniezione durante le fasi di decellerazione. Inoltre, viste le elevate prestazioni che riuscivano a raggiungere i motori, i catalizzatori erano sottoposti a temperature decisamente più elevate rispetto a quelli di vecchia generazione.

Nel corso dello sviluppo dei catalizzatori automobilistici, il costo nettamente inferiore del Pd rispetto agli altri metalli, ha permesso la sua sostituzione con Pt e/o Rh. Negli anni Novanta, fù riconosciuta la sua efficacia nella riduzione degli idrocarburi e iniziarono le prime applicazioni Pd/Rh per usi commerciali: nascono i catalizzatori di quarta generazione (1993-oggi).

I catalizzatori monolitici, in materiale ceramico o metallico, sono strutture con una con-

figurazione a nido d'ape a canali paralleli; i canali possono avere sezione quadrata, triangolare, esagonale o circolare.
Un catalizzatore è costituito da un substrato, un supporto di ossidi di metalli che aumenta l'area superficiale e infine uno strato di metalli nobili (*washcoat*).
Essendo metalli molto preziosi e costosi, questi vengono riciclati una volta che il catalizzatore è esausto o usurato. Il riciclo può avvenire attraverso due metodologie:

- **Metodo idrometallurgico**: il catalizzatore viene frantumato e trattato con un acido che scioglie il substrato lasciando intatti i metalli nobili che verranno ulteriormente purificati.
- **Metodo pirometallurgico**: il catalizzatore viene fuso lasciando il materiale del substrato in superficie e i metalli nobili sul fondo che verranno ulteriormente purificati.

Substrato

Il substrato nei catalizzatori può essere ceramico o metallico.
I monoliti ceramici sono i più diffusi in ambito automobilistico nei motori benzina. Sono caratterizzati da pori ampi che permettono un maggiore adsorbimento dei gas di scarico in ingresso. Uno svantaggio è che il tempo necessario per raggiungere la temperatura di *LightOff* è maggiore rispetto ai catalizzatori metallici, e vi è il rischio di rottura in seguito a forti sbalzi termici. Nonostante ciò, il catalizzatore a substrato ceramico può resistere a temperature elevate (fino a 1000°C).
I monoliti metallici sono caratterizzati da una maggiore resistenza termica e capacità di disperdere calore. Grazie alla maggiore conducibilità termica del metallo, riescono a raggiungere la temperatura di *Light Off* più rapidamente rispetto ai ceramici, migliorando l'efficienza durante il *Cold Start*.
Lo spessore delle pareti di un substrato metallico può essere circa il 25% in meno rispetto al ceramico (0,004 cm contro 0,015 cm); l'area frontale aperta è circa 90% nei metallici contro il 70% dei ceramici. Questo consente una densità di cella più elevata e una minore perdita di carico, ma rende i metallici molto costosi. Il principale svantaggio del substrato

metallico è infatti il costo, oltre a limitazioni termiche che ne riducono l'impiego.

Supporto

Un supporto è caratterizzato da un'elevata area superficiale contenente una struttura porosa dove vengono depositati i materiali catalitici. Può essere costituito da:

- Allumina Al_2O_3: la più utilizzata.
- Silice SiO_2: inerte agli ossigenati di zolfo (SO_x) presenti nei gas di scarico.
- Titania TiO_2: possiede un'inerzia alla formazione di solfati, adatta nella riduzione degli NO_x da fonti stazionarie, dove la presenza di zolfo è frequente.
- Zeoliti: materiali alluminosilicati in cui Al_2O_3 e SiO_2 sono legati; caratterizzati da pori molto piccoli, tanto da essere chiamati setacci molecolari.
- Ceria CeO_2: le reazioni di accumulo e rilascio di ossigeno avvengono in maniera rapida, consentendo una modulazione della conversione nei punti stechiometrici; contribuisce inoltre alla reazione di *Steam Reforming*.

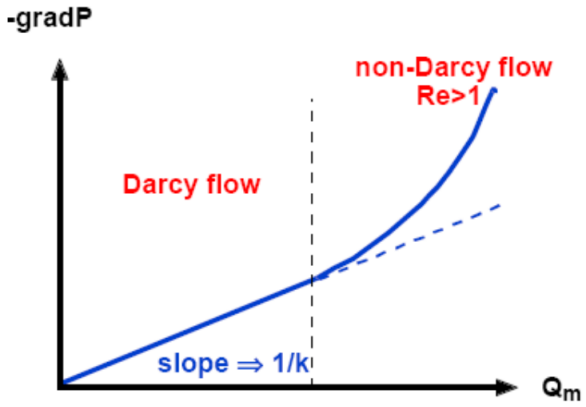


Figure 2.4: Substrato e washcoat

Efficienza di conversione

L'efficienza della conversione dipende dalla temperatura del *Canning* del monolite:

- A 200–250°C, l'efficienza di conversione è nulla; in questa fase, la curva di input coincide con quella di output. A livello sperimentale, la fase termina quando gli inquinanti iniziano a tendere a zero, il che significa che il catalizzatore inizia a convertire.
- A 350–600°C, si ha la massima efficienza di conversione (>90%).
- Sopra gli 800°C, il catalizzatore può deteriorarsi a causa della sinterizzazione dei metalli preziosi.

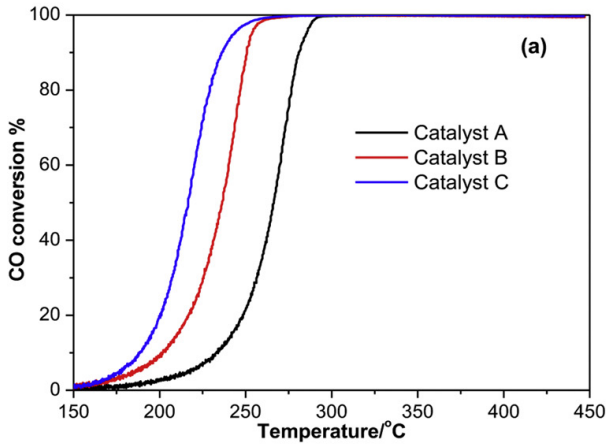


Figure 2.5: Andamento efficienza di conversione

In Figura 2.5 si può vedere il tipico andamento dell'efficienza di conversione in funzione della temperatura. Tale immagine è tratta da uno studio che paragona l'efficienza di conversione di tre catalizzatori equidimensionali ma con solo Pd (A), Pd/Rh (B), solo Rh (C).

Avvelenamento

I fattori che possono compromettere il funzionamento di un catalizzatore sono:

- Avvelenamento attraverso l'uso di carburanti o oli con additivi contenenti Pb o S, che contaminano i metalli nobili.
- Intasamento dei canali da residui di combustione, che riduce il flusso dei gas.
- Surriscaldamento, che danneggia la struttura ceramica e il rivestimento catalitico.

- Danneggiamenti fisici: un impatto o vibrazioni eccessive possono fratturare il substrato ceramico all'interno del catalizzatore.

In particolare, l'avvelenamento da S è stato quantificato come un avvelenamento selettivo e non come un effetto a lungo termine.

2.1.3 cGPF – Catalyst Gasoline Particulate Filter

Il cGPF è un filtro antiparticolato dotato, come il TWC, di metalli nobili PGM, seppure in quantità minore. Nei motori GDI è fondamentale per ridurre il particolato fine (PM10 e PM2.5) prodotto, catturando e ossidando le particelle di carbonio emesse dal motore. Questa soluzione è diventata obbligatoria nei veicoli a partire dalla normativa Euro 5, per soddisfare i limiti di emissioni imposti.
Il GPF è un monolite ceramico composto da canali molto piccoli, ma a differenza del TWC i canali sono chiusi ad un'estremità, cosicché i gas riescono a passare attraverso le porosità delle pareti, mentre il particolato rimane intrappolato all'interno. Quando

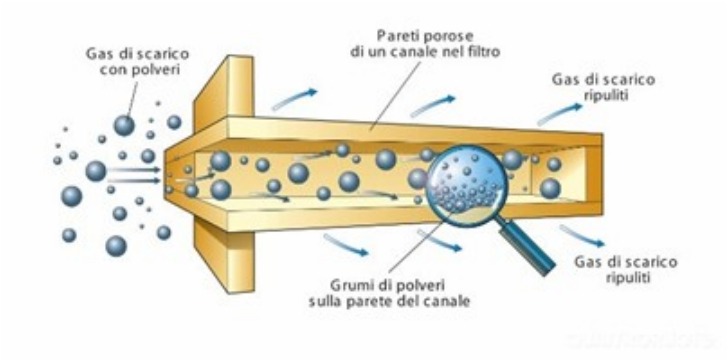


Figure 2.6: Struttura interna di un GPF

l'accumulo delle particelle diventa eccessivo, la contropressione del GPF diventa troppo grande. Quando questa raggiunge un determinato valore, avviene la rigenerazione del filtro. La rigenerazione avviene attraverso una temporanea condizione di miscela ricca all'interno del motore che fa aumentare la temperatura dei gas di scarico; questi arrivano caldi fino al filtro antiparticolato e avviene una vera e propria combustione delle particelle di particolato intrappolate.
Questa operazione è particolarmente importante all'interno dei motori Diesel in cui le

temperature allo scarico sono inferiori, si parla di rigenerazione attiva; mentre, nei motori benzina questo è meno rilevante in quanto le temperature dei gas di scarico sono abbastanza alte da riuscire a rigenerare il GPF, si parla di rigenerazione passiva.

2.1.4 TOTAL PGM

Lo strato di metalli nobili presenti all'interno del TWC e del cGPF, indicati come PGM (*Platinum Group Metal*), ha il compito di facilitare le reazioni chimiche. In ambito automotive sono generalmente utilizzati Platino (Pt), Palladio (Pd) e Rodio (Rh).
Il termine *Total PGM* indica la quantità totale di metalli depositata per unità di volume del monolite. L'unità di misura è solitamente g/ft^3 il volume considerato è quello del monolite intero, indipendentemente dal numero di canali.
Questo dato è necessario per stimare i grammi di metalli nobili presenti all'interno del catalizzatore; i catalizzatori si distinguono in *Light Catalyst*, con un PGM < 30 g/ft^2, e *Heavy-Duty Catalyst*, con PGM > 80 g/ft^2.
Per determinare il peso dei singoli metalli nobili presenti all'interno del washcoat, all'interno delle caratteristiche del singolo catalizzatore è presente la dicitura $x/y/z$ che indica la proporzione in grammi rispettivamente di Pl, Pd e Rh.
Viene riportato di seguito un esempio per capire meglio il concetto:

$$\text{Total PGM} = 55\,\text{g/ft}^3$$

$$5/2/3$$

Questo significa che i grammi totali dei tre metalli nobili presenti nel catalizzatore sono 55 g/ft^2 suddivisi come segue:

Metallo	**Frazione**	**Quantità (g/ft^3)**
Pt	5/10 = 0,5	55 * 0,5 = 27,5 g/ft^3
Pd	2/10 = 0,2	55 * 0,2 = 11 g/ft^3
Rh	1/10 = 0,1	55 * 0,1 = 5,5 g/ft^3

Table 2.1: Esempio di calcolo della distribuzione PGM

Esiste un limite alla quantità di metalli nobili applicabili, poiché un eccesso ridurrebbe il diametro dei canali provocando un aumento della perdita di carico.

2.2 Caratterizzazione fisica

2.2.1 Pressure Drop TWC

Per determinare la contropressione per il catalizzatore si utilizza la legge di Darcy–Weisbach. La relazione è del tipo:

$$\Delta P = f \cdot \frac{L}{D_h} \cdot \frac{\rho u^2}{2}$$

dove ΔP è la contropressione del catalizzatore [Pa], f il fattore di attrito turbolento [m], L la lunghezza del canale [m], d_h il diametro idraulico in metri [m], ρ la densità del gas [kg/m^3] e u è la velocità del gas [m/s].
L'equazione ha un andamento parabolico in funzione della velocità del gas: la contropressione aumenta in maniera significativa all'aumentare di questa. Si analizzano ora tutti i termini singolarmente per renderlo specifico al caso.

Fattore di attrito turbolento f

Il fattore di attrito turbolento, o *numero di Fanning*, è un numero adimensionale utilizzato per descrivere l'attrito di un flusso e il suo valore dipende dal regime di flusso.
In base al valore del numero di Reynolds, definito come

$$Re = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu}$$

dove D è il diametro del condotto [m], u la velocità del flusso [m/s], ρ la densità [kg/m^3] e μ la viscosità dinamica [Pa*s], è possibile distinguere i regimi di flusso. Per valori di $Re < 2000$ si ha un regime laminare, per $2000 < Re < 4000$ un regime di transizione, mentre per $Re > 4000$ si ha un regime turbolento.
In caso di regime laminare, il valore di f si ricava combinando la relazione della velocità media in funzione della caduta di pressione in un condotto circolare:

$$\bar{u} = \frac{\Delta P \, D^2}{32 \, \mu \, L}$$

con la relazione di Darcy, ottenendo:

$$\xi = \frac{\bar{u}}{D^2} \cdot \frac{32\mu 2D}{\Delta P\, \bar{u}^2} = 64\, \frac{\mu}{D\rho\bar{u}} = \frac{64}{Re}$$

In caso di flusso turbolento, la determinazione del fattore di attrito diventa più complessa in quanto è necessario attingere al Diagramma di Moody. Basato su dati sperimentali e altamente preciso, il Diagramma di Moody mette in relazione il numero di Reynolds Re con il rapporto e/D, dove e è la rugosità della superficie del condotto.
In alternativa, è possibile utilizzare delle relazioni empiriche:

- Formula di Blasius:

  $$f = 0.3164 \cdot Re^{-0.25}$$

  utilizzabile solo in caso di tubi considerati lisci e per $3000 < Re < 10^5$.

- Formula di Colebrook:

  $$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2\log_{10}\left(\frac{e}{3.7D} + \frac{2.51}{Re\sqrt{f}}\right)$$

  Questa è una formulazione implicita e necessita di calcoli iterativi per ottenere il valore corretto.

Velocità del gas

La velocità all'interno del catalizzatore può essere definita in due modi.
Se si vuole considerare un effetto macroscopico del fenomeno si usa la **velocità superficiale** definita come:

$$v_s = \frac{Q}{A}$$

mentre, la **velocità interstiziale** rappresenta la velocità del fluido che scorre all'interno dei canali ed è definita come:

$$v_i = \frac{v_s}{\varepsilon} = \frac{Q}{\varepsilon \cdot A}$$

dove Q è la portata volumetrica [m^3/s], A l'area della sezione trasversale del catalizzatore [m^2] ed ε la porosità volumetrica [-].

Essendo un catalizzatore formato da canali, è opportuno utilizzare la velocità interstiziale all'interno della formula di Darcy–Weisbach.

La porosità volumetrica ε è definita come:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{libero}}}{V_{\text{totale}}}$$

ovvero come la quantità di volume non occupato da materiale rispetto al volume totale; questo valore è sempre minore di 1.

Dalla definizione di porosità risulta immediata la comprensione della formula per il calcolo della velocità interstiziale: se il volume attraverso cui può scorrere il flusso è minore, per la legge di conservazione della massa la velocità aumenta.

Nel caso di catalizzatori monolitici, la porosità volumetrica si sostituisce con l'OFA (*Open Frontal Area*), definita come

$$OFA = \frac{A_{\text{libera}}}{A_{\text{totale}}}$$

che corrisponde alla frazione di area frontale libera attraverso cui il flusso può scorrere in relazione all'area totale.

Le relazioni per il calcolo della porosità in base alla geometria del canale sono esplicitate in Appendice 1.

Diametro idraulico

Nei condotti non circolari, in particolare dove la sezione presenta degli spigoli, l'equazione di Darcy può essere considerata valida se, al posto del diametro del condotto, si utilizza il **diametro idraulico equivalente**, definito come il diametro di un condotto circolare che presenta lo stesso fattore d'attrito del condotto reale. Esso è definito come

$$D_h = \frac{4 \cdot V_{\text{libero}}}{A_{\text{bagnata}}}$$

Ad esempio, se il canale è a sezione quadrata, il diametro idraulico risulta pari a:

$$D_h = \frac{4 \cdot a^2 \cdot L}{4 \cdot a \cdot L} = a$$

2.2.2 Pressure Drop GPF

La differenza principale tra il TWC e il GPF, che impedisce di utilizzare la legge di Darcy per quest'ultimo, è che il GPF è caratterizzato al suo interno da materiale poroso e non da canali paralleli.

Nel 1901 Forchheimer osservò che, all'interno di un mezzo poroso, il gradiente di pressione fosse più elevato di quanto previsto dalla legge di Darcy. A basse velocità vale il solo termine lineare, mentre all'aumentare del numero di Reynolds compaiono deviazioni quadratiche e fenomeni di turbolenza.

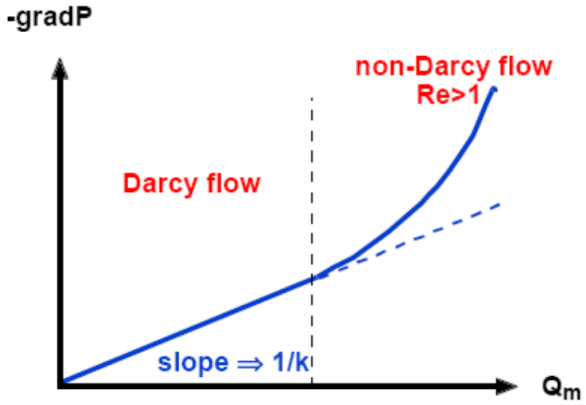


Figure 2.7: Passaggio dal regime di flusso laminare a flusso non-Darcy

L'equazione di Forchheimer rappresenta il legame fra gradiente di pressione e velocità apparente in presenza degli effetti non-Darcy ed è la seguente:

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{\mu}{k}v + \beta\rho v^2$$

dove k è la permeabilità e β è il coefficiente di flusso non-Darcy, parametro che dipende dal mezzo poroso.

Il termine k rappresenta la permeabilità del mezzo poroso al fluido; è intrinseca al solido e dipende da porosità, tortuosità, distribuzione dimensionale dei pori e superficie specifica,

ma non dal fluido. Nei gas la permeabilità cresce quando la pressione media diminuisce. Il coefficiente inerziale β è, invece, il coefficiente di flusso non-Darcy che misura le perdite per separazione e dipende dal mezzo poroso. In particolare, cresce quando i pori sono grandi ma caratterizzati da forti strozzature.

Nell'equazione di Forchheimer l'aumento di perdita di carico, per colmare la discrepanza con l'equazione di Darcy, si ottiene aggiungendo un termine quadratico della velocità.

Si definisce inoltre il numero di Forchheimer come:

$$Fo = \frac{\beta \rho v}{\mu / k}$$

Il numero di Forchheimer è il rapporto tra termine inerziale e termine viscoso, sostituisce il numero di Reynolds come criterio adimensionale per indicare quanto gli effetti microscopici conducono macroscopicamente a degli effetti non lineari.

Quando $Fo \ll 1$, il contributo inerziale è trascurabile; inizia a diventare rilevante quando Fo è dell'ordine di 10^{-3}–10^{-1}.

2.3 Caratterizzazione chimica

Le reazioni avvengono attraverso la rottura dei legami chimici e la formazione di nuovi composti. Queste due attività comportano rispettivamente assorbimento e liberazione di energia. Dalla Figura 2.8 si nota come una reazione catalizzata ha una velocità di reazione molto più alta rispetto a quella non catalizzata in quanto necessita di un energia di attivazione più bassa.

La velocità di reazione dipende anche dal numero di siti catalitici disponibili; aumentare l'area superficiale dei componenti catalitici incrementa il numero di siti su cui possono avvenire le reazioni catalitiche Figura 2.4. Quindi, quanto più piccole sono le dimensioni dei cristalliti di materiale catalitico, maggiore sarà l'area superficiale catalitica, tanto più numerosi saranno i siti disponibili.

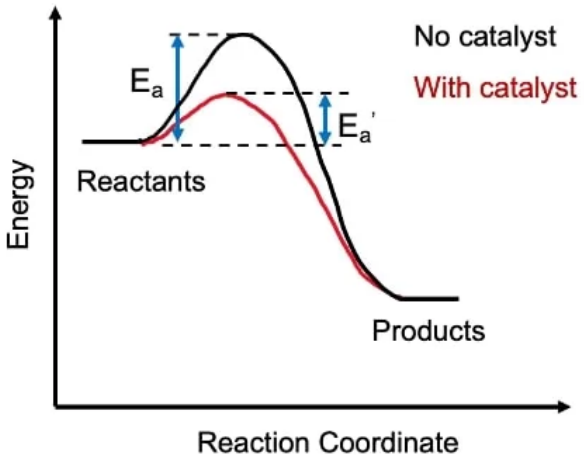


Figure 2.8: Energia di attivazione senza e con catalizzatore

2.3.1 Approccio cinetico di Langmuir-Hinshelwood

L'approccio cinetico di *Langmuir-Hinshelwood* (LH) è un modello teorico di catalisi eterogenea che descrive la velocità di reazione di specie che reagiscono su una superficie catalitica. Tale approccio è basato su:

- **Adsorbimento dei reagenti**: si considera una superficie catalitica omogenea, le molecole si andranno a disporre in maniera localizzata all'interno dei siti attivi (una molecola = un sito attivo); è necessario supporre che le molecole adsorbite non debbano interagire tra loro se non in caso di reazione.

- **Reazione sulla superficie**: dopo l'adsorbimento, le molecole reagiscono tra loro sulla superficie catalitica seguendo il modello cinetico di Langmuir-Hinshelwood. Il modello però non considera gli effetti di diffusione che possono limitare la velocità di reazione.

- **Desorbimento dei prodotti**: dopo la reazione, i prodotti lasciano la superficie affinché nuovi reagenti possano adsorbirsi.

Un elemento fondamentale dell'approccio cinetico di L-H è la competizione che si viene a creare tra i reagenti, durante la fase di adsorbimento. Quando ci sono più specie reagenti, queste competono per i siti attivi disponibili; se un reagente si adsorbe, può inibire la reazione dell'altro reagente.

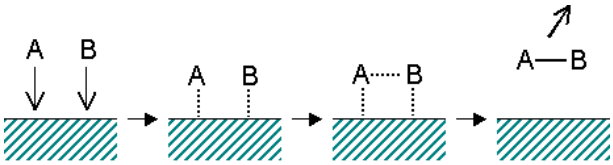


Figure 2.9: Rappresentazione meccanismo Langmuir-Hinshelwood

L'effetto della temperatura è descritto dalla legge di Arrhenius: all'aumentare della temperatura aumenta la velocità di reazione, secondo la formula:

$$\dot{r} = \frac{k \cdot y_1^L \cdot y_2^L}{D}$$

$$k = A\, e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove $\dot{r}$ è la velocità di reazione [1/s], k è la costante di velocità della reazione [1/s], y^L sono le concentrazioni dei reagenti, D è il fattore di inibizione.
Per capire meglio il modello, si fa un esempio per la reazione di ossidazione della CO. Nel modello LH, questa avviene in 4 fasi:

1. Adsorbimento della CO occupando un sito attivo

$$CO_{(g)} + (*) \Longleftrightarrow CO^*$$

   CO* indica la molecola di CO adsorbita sulla superficie.

2. Adsorbimento e dissociazione dell'O_2 in due atomi di O.

$$O_{2(g)} + 2(*) \Longleftrightarrow 2O^*$$

3. Reazione tra CO e O sulla superficie

$$CO^* + O^* \rightarrow CO_2$$

4. Desorbimento della CO_2, lasciando il sito libero

$$CO_2^* \rightarrow CO_{2(g)} + (*)$$

Costante di Velocità k

La costante di velocità k rappresenta la velocità con cui le specie adsorbite reagiscono tra loro e dipende, oltre che dalla temperatura e dall'energia di attivazione, anche dalla reazione considerata e dalle caratteristiche del catalizzatore.
La costante k segue la legge di Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Dove A è il fattore pre-esponenziale ed E_a rappresenta l'energia di attivazione espressa in $\left[\frac{J}{\text{mol}}\right]$. L'equazione di Arrhenius indica che k diminuisce al crescere dell'energia di attivazione, questo perchè all'aumentare della temperatura sarà più facile far avvenire la reazione.
Inoltre, l'unità di misura della costante di velocità k dipende dal tipo di reazione che può essere del primo ordine, del secondo ordine o su una superficie. Le differenze dipendono dal tipo di reazione chimica e da come la velocità della reazione dipende dalle concentrazioni dei reagenti.

1. Reazione di primo ordine: la velocità di reazione dipende linearmente dalla concentrazione del reagente.

   $$A \leftrightarrow Prodotti$$

   $$\dot{r} = kC_A$$

   L'unità di misura di k è:

   $$k = \frac{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}} = \text{s}^{-1}$$

2. Reazione di secondo ordine: la velocità della reazione dipende dal prodotto delle concentrazioni dei due reagenti.

   $$A + B \rightarrow Prodotti$$

   $$\dot{r} = kC_AC_B$$

L'unità di misura di k è:

$$k = \frac{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^2} = \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

3. Reazione su una superficie: la velocità di reazione dipende dalla frazione di copertura della superficie catalitica e non direttamente dalla concentrazione in fase gassosa.

$$A_{\text{ads}} + B_{\text{ads}} \rightarrow \text{Prodotti}$$

$$\dot{r} = k\,\theta_A\,\theta_B$$

L'unità di misura di k è:

$$k = \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Termine di inibizione D

Il *termine di inibizione* D rappresenta la competizione tra le diverse specie chimiche considerando che la superficie del catalizzatore ha un numero limitato di siti attivi. Quando ci sono più reazioni che avvengono in contemporanea D sarà formato da più termini riferiti alle varie reazioni e assume una forma del tipo:

$$D = T_{\text{solid}} \cdot \left(1 + k_2\, y^L_{CO} + K_3\, y^L_{C_3H_6}\right)^2 \cdot \left(1 + k_4\, (y^L_{CO})^2\, (y^L_{C_3H_6})^2\right) \cdot \left(1 + k_5\, (y^L_{NO})^{0.7}\right)$$

Questo rappresenta il grado di occupazione della superficie da parte dei reagenti: se uno di essi adsorbe troppo può impedire ad un altro di adsorbirsi rallentando la reazione; si può verificare la completa inibizione in caso di molto ricche.
Ad esempio, se la superficie è satura di CO, la O_2 non avrà siti attivi disponibili e la reazione si blocca. L'inibizione si distingue in competitiva quando sono i reagenti a contendersi il sito attivo oppure non competitiva quando sono altre specie a occuparli (es. SO_2).

Fattore pre-esponenziale A

Il *fattore pre-esponenziale* A nella legge di Arrhenius dipende da diverse caratteristiche specifiche del catalizzatore e del sistema di reazione.

Per stimarlo si può usare la Teoria dello Stato di Transizione, secondo cui il fattore pre-esponenziale è:

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot \sigma \cdot e^{\Delta S/R}$$

Dove k_B è la costante di Boltzmann pari a 1.38×10^{-23} J/K, h è la costante di Planck pari a 6.626×10^{-34} J·s e ΔS rappresenta l'entropia di attivazione espressa in J/(mol·K).

2.3.2 Reazioni chimiche considerate

Ossidazione della CO

$$\mathrm{CO} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{CO_2}$$

La reazione di ossidazione della CO è fortemente esotermica e diretta; quindi, non ci sono prodotti intermedi stabili. I suoi materiali catalizzanti sono principalmente Pl e Pd.
A basse temperature può avvenire il fenomeno del *self-poisoning* in cui la CO tende ad occupare i siti liberi impedendo l'adsorbimento e l'attivazione di O_2; in questo caso la reazione si blocca. Un eccesso di CO in ingresso, in fasi transitorie molto ricche, può generare forti esotermie: questo può aiutare il riscaldamento iniziale del catalizzatore.
Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione dell'ossidazione della CO è:

$$\dot{r} = \left[\frac{k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{CO}} \cdot y_{\mathrm{O_2}} \cdot \left(1 + k_2' \cdot \exp\left(\frac{-E_2'}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{CO}} + k_3' \cdot \exp\left(\frac{-E_3'}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{C_3H_6}}\right)}{\left(1 + k_4' \cdot \exp\left(\frac{-E_4'}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{CO}}^2 \cdot y_{\mathrm{C_3H_6}}^2\right)} \cdot \frac{1}{\left(1 + k_5' \cdot \exp\left(\frac{-E_5'}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{NO}}^{0.7}\right) \cdot T_s} \right]^{-2}$$

Ossidazione della C_3H_6

$$\mathrm{C_3H_6} + \tfrac{9}{2}\,\mathrm{O_2} \longrightarrow 3\,\mathrm{CO_2} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

La reazione di ossidazione della C_3H_6 è analoga a quella della CO: utilizzano gli stessi materiali catalitici e le due reazioni avvengono in parallelo, la C_3H_6 utilizza l'O_2 rimasto dopo la reazione della CO. Ma in questo caso possono esserci dei prodotti intermedi a

causa del doppio legame presente presente nella C_3H_6 ma che si ossidano velocemente in prodotti finali.

Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione di ossidazione della C_3H_6 è:

$$\dot{r} = \left[\frac{k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{T_s}\right) y_{C_3H_6} y_{O_2} \left(1 + k_2' \exp\left(-\frac{E_2'}{T_s}\right) y_{CO} + k_3' \exp\left(-\frac{E_3'}{T_s}\right) y_{C_3H_6}\right)}{1 + k_4' \exp\left(-\frac{E_4'}{T_s}\right) y_{CO}^2 y_{C_3H_6}^2} \cdot \left(1 + k_5' \exp\left(-\frac{E_5'}{T_s}\right) y_{NO}^{0.7}\right) T_s \right]^{-2}$$

Ossidazione della NO

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

L'ossidazione della NO è una reazione esotermica, catalizzata principalmente da Pt, diretta a temperature medio-basse. Questa, rispetto alle altre reazioni di ossidazione, è la più lenta in quanto inibita dalla NO_2 già presente nei gas di scarico.

La reazione, a basse temperature, risulta fortemente sbilanciata verso destra rendendo la favorita la formazione di NO_2; ma già a 350-400°C tende ad avere un'inversione e l'equilibrio si sposta verso sinistra rallentando la conversione della NO. Solo ad alte temperature l'equilibrio ritorna verso destra.

Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione dell'ossidazione della NO è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{T_s}\right) \cdot \left(c_{NO}^2 \cdot c_{O_2} - \frac{c_{NO_2}^2}{k_{eq}(T_s)}\right)$$

Riduzione della NO con la CO

$$2\,CO + 2\,NO \longrightarrow 2\,CO_2 + N_2$$

La reazione di riduzione della NO da parte della CO avviene grazie al Rh, materiale in grado di rompere il legame $N - O$. È importante notare come il rapporto di moli CO/NO deve obbligatoriamente essere 1, altrimenti si rischia la formazione di N_2O. Inoltre, possono comparire prodotti intermedi transitori. Nel meccanismo di L-H la velocità

di reazione della riduzione della NO è:

$$\dot{r} = \frac{K_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{NO}}^m \cdot y_{\mathrm{CO}}^n}{T_s^{-0.17} \cdot \left[T_s + K_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{CO}}\right]^2}$$

Steam Reforming della C_3H_6

$$\mathrm{C_3H_6 + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,CO + 6\,H_2}$$

Lo Steam Reforming della C_3H_6 è una reazione fortemente endotermica, molto utile in quanto attenua i picchi di temperatura del catalizzatore assorbendo parte del calore. Inoltre, essendo favorita entropicamente, avviene spontaneamente ad alte temperature. Il principale materiale catalizzante è Rh, considerato tra i materiali più attivi per la reazione di Steam Reforming.

Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione dello Steam Reforming della C_3H_6 è:

$$\dot{r} = \left[1 - \frac{y_{\mathrm{CO}}^3\, y_{\mathrm{H_2}}^6}{y_{\mathrm{C_3H_6}}\, y_{\mathrm{H_2O}}^3\, k_{\mathrm{eq}}}\right] \cdot \frac{\left[k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{T_s}\right) y_{\mathrm{C_3H_6}}\, y_{\mathrm{H_2O}}^3 \left(1 + k_2' \exp\left(-\frac{E_2'}{T_s}\right) y_{\mathrm{CO}} + k_3' \exp\left(-\frac{E_3'}{T_s}\right) y_{\mathrm{C_3H_6}}\right)\right]^{-2}}{\left[1 + k_4' \exp\left(-\frac{E_4'}{T_s}\right)\, y_{\mathrm{CO}}^2\, y_{\mathrm{C_3H_6}}^2\right] \cdot \left[1 + k_5' \exp\left(-\frac{E_5'}{T_s}\right)\, y_{\mathrm{NO}}^{0.7}\right] \cdot T_s}$$

Storage di O_2 nel Cerio

$$\mathrm{Ce_2O_3 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,CeO_2}$$

Il Ce è un elemento molto agile nel variare stato di ossidazione da uno stato ridotto ad uno stato ossidato; questo lo rende un ottimo elemento utilizzabile come serbatoio di O_2. L'*Oxigen Storage Capacity* del Ce è una qualità sfruttabile se la λ del motore prevede oscillazioni frequenti, consentendo al catalizzatore di operare efficacemente in molte condizioni. In caso di miscela magra ($\lambda > 1$), l'O_2 in eccesso viene assorbito dalla Ce_2O_3 per formare CeO_2; in questo modo il catalizzatore, non essendo in un ambiente ricco di O_2, riesce a ridurre gli NO_x. Viceversa, in condizioni ricche ($\lambda < 1$), il Ce cede O_2 che sarà usato per ossidare CO e HC. La reazione nel complesso è endotermica.

Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione dello Storage di O_2 nel Cerio è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{O_2} \cdot Z_{Ce_2O_3}$$

Rigenerazione del Cerio con la CO

$$2\,CeO_2 + CO \longrightarrow Ce_2O_3 + CO_2$$

La reazione di Rigenerazione del Cerio con la CO è una rrazione esotermica; rilascia l'O_2 dell'OSC usando la CO come riducente. Mentre l'O_2 tende ad adsorbirsi nel Ce, il CO viene adsorbito nel metallo; questa reazione avviene attraverso il passaggio del CO nel Ce e con il contatto dei due reagenti.

È inoltre importante sottolineare la relazione tra il Ce e il Rh: la presenza del Ce aiuta a prevenire l'ossidazione del Rh (OSC nel Rh); infatti, è stato osservato che nei catalizzatori Rh/CeO_2, durante oscillazioni del λ, il Rh rimane più tempo nello stato metallico.

Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione della Rigenerazione del Cerio con la CO è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{CO} \cdot Z_{CeO_2}$$

Rigenerazione del Cerio con la C_3H_6

$$12\,CeO_2 + C_3H_6 \longrightarrow 6\,Ce_2O_3 + 3\,CO + 3\,H_2O$$

Il C_3H_6, in fase ricca, riduce il CeO_2 in maniera analoga al CO, ma a temperatura più elevata e in maniera più complessa. Questo perché, rispetto alla CO, la C_3H_6 è più complessa e tende quindi a contribuire più lentamente; ma, essendo in maggiore quantità fornisce una quota importante nella rigenerazione totale.

Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione della Rigenerazione del Cerio con la C_3H_6 è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{C_3H_6} \cdot Z_{CeO_2}$$

Storage di O_2 nel Rodio

$$\mathrm{Rh} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{RhO}$$

Anche il Rh può fare OSC: il Rh metallico, a differenza del Ce, può legare O_2 in eccesso sulla superficie; inoltre, quando è ossidato, l'attività catalitica del Rh nelle reazioni di ossido-riduzione degli NO_x è fortemente ridotta. È per questo che, tale reazione dovrebbe essere controllata. Per questo la vicinanza del Rh con il Ce è importante in fase magra: il CeO_2 può sottrarre l'O_2 in eccesso impedendo l'ossidazione del Rh. Cicli ripetuti di ossidazione/riduzione del Rh possono portare a invecchiamento che ne riduce l'attività.
Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione di Storage di O_2 nel Rodio è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\tfrac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{O_2}} \cdot Z_{\mathrm{Rh}}$$

Rigenerazione del Rodio con il CO

$$\mathrm{RhO} + \mathrm{CO} \longrightarrow \mathrm{Rh} + \mathrm{CO_2}$$

Raggiunta una determinata temperatura, appena la miscela diventa leggermente ricca, il RhO viene rigenerato a Rh metallico molto velocemente con conseguente aumento di conversione di NO e CO. In altri termini, la rigenerazione del Rh con CO ripristina i siti attivi e riaccende le reazioni. Il continuo ciclo di ossidazione/riduzione potrebbe sollevare dubbi sulla stabilità del Rh; ma in realtà, il Rh li tollera bene se ben disperso su supporti adeguati.
Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione della Rigenerazione del Rodio con la CO è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\tfrac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{CO}} \cdot Z_{\mathrm{RhO}}$$

Rigenerazione del Rodio con la C_3H_6

$$6\,\mathrm{RhO} + \mathrm{C_3H_6} \longrightarrow 6\,\mathrm{Rh} + 3\,\mathrm{CO} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

La C_3H_6, essendo un riducente meno efficace della CO, riduce Rh_2O_3 solo a temperature relativamente elevate. A differenza della CO puro, la C_3H_6 potrebbe lasciare alcuni residui carboniosi sulla superficie del Rh se non c'è abbastanza O_2 per ossidarla completamente. Tuttavia, nel contesto di un TWC, appena il Rh inizia a ridursi, l'O_2 rilasciato più eventuale ossigeno dal Ce circostante aiuta a ossidare i frammenti di C_3H_6, mitigando i depositi. In termini pratici, si osserva che la presenza di C_3H_6 in fase ricca favorisce comunque la riduzione del Rh, ma con cinetica più lenta rispetto a CO e H_2.
Nel meccanismo di L-H la velocità di reazione della Rigenerazione del Rodio con la C_3H_6 è:

$$\dot{r} = k_1 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{T_s}\right) \cdot y_{\mathrm{C_3H_6}} \cdot Z_{\mathrm{RhO}}$$

Come si può notare le reazioni di Storage e di Rigenerazione sia nel Ce sia nel Rh non hanno il termine di inibizione D. Questo significa che, non essendo in competizione con le altre reazioni, avranno delle costanti pre-esponenziali molto più piccole rispetto a quelle delle altre reazioni.

Calcolo entropia di reazione

L'entalpia standard di formazione ΔH_f è il calore a pressione costante associato alla reazione che forma 1 mole di una specie pura a 1 bar e a 298,15 K. In sostanza indica quanta energia si scambia nel creare la sostanza dagli elementi
Per convenzione gli elementi allo stato di riferimento, ad esempio O_2, H_2 ed N_2, hanno $\Delta H_f = 0$.
L'entalpia di reazione ΔH_r è la variazione di entalpia del sistema quando la reazione avanza di una quantità stechiometrica.
Se $\Delta H_r < 0$, la reazione è esotermica quindi rilascia energia; se $\Delta H_r > 0$, la reazione è endotermica quindi assorbe energia.
Data una reazione, l'entropia di reazione è:

$$\Delta H^\circ_{\mathrm{rxn}} = \sum_i \nu_i \, \Delta H^\circ_f(\text{prodotti}) - \sum_i \nu_i \, \Delta H^\circ_f(\text{reagenti})$$

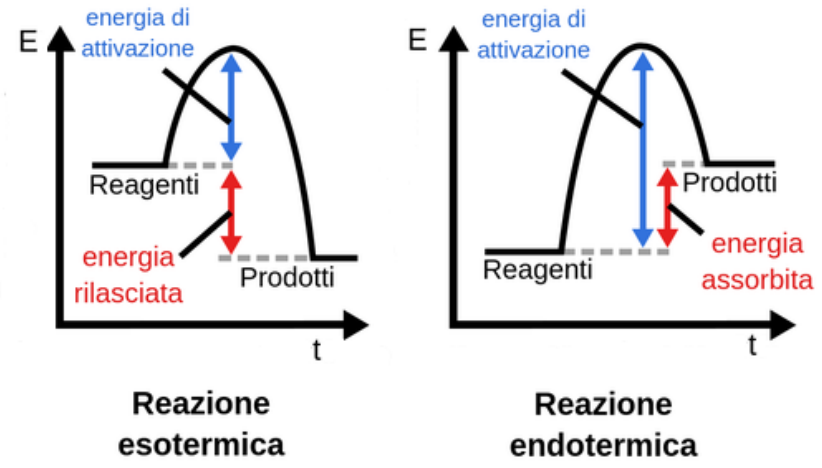


Figure 2.10: Energia nelle reazioni esotermiche ed endotermiche

Equazione	ΔH_r [kJ]	Tipo
$CO + 1/2\ O_2 \longrightarrow\ CO_2$	-282.99	Esotermica
$C_3H_6 + 9/2\ O_2 \longrightarrow\ 3\ CO_2 + 3\ H_2O$	-1926.46	Esotermica
$2\ NO + O_2 \longrightarrow\ 2\ NO_2$	-114.38	Esotermica
$2\ CO + 2\ NO \longrightarrow\ 2\ CO_2 + N_2$	-746.56	Esotermica
$C_3H_6 + 3\ H_2O \longrightarrow\ 3\ CO + 6\ H_2$	373.49	Endotermica
$Ce_2O_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow\ 2\ CeO_2$	-369.40	Esotermica
$2\ CeO_2 + CO \longrightarrow\ Ce_2O_3 + CO_2$	86.41	Endotermica
$12\,CeO_2 + C_3H_6 \longrightarrow\ 6\ Ce_2O_3 + 3\ CO + 3\ H_2O$	1138.91	Endotermica

Table 2.2: Entalpia di reazione delle reazioni chimiche considerate

Chapter 3

Medodologia

3.1 AVL Cruise M

AVL Cruise M è una piattaforma per la simulazione di sistemi veicolari, progettata per il *Model-Based Development*. Il software, grazie ad un solutore numerico ottimizzato per la simulazione multi-ficica, è in grado di integrare modelli real-time di sottosistemi appartenenti a diversi domini fisici, tra cui il motore, la trasmissione, i flussi fluidodinamici 1D, l'Aftertreatment; questo consente di rappresentare il comportamento di un veicolo completo.

Inoltre, AVL Cruise M include una serie di funzionalità quali:

- **Parametrizzazione**: creazione di versioni alternative velocizzando il confronto tra soluzioni progettuali.
- **DoE e ottimizzazione**: si possono impostare piani sperimentali variando parametri di progetto e/o utilizzando algoritmi di ottimizzazione per identificare le configurazioni migliori rispetto agli obiettivi.
- **Compilatore di modelli**: a partire dalle librerie, è possibile assemblare i componenti selezionati e il compilatore produrrà in automatico il modello matematico riducendo errori manuali.

AVL Cruise M trova impiego in molteplici ambiti applicativi legati allo sviluppo e alla validazione di veicoli e powertrain.

Uno dei pilastri del software è lo sviluppo di motori a combustione interna, grazie ad un'ampia libreria di componenti che permette all'utente di rappresentare anche le architetture più avanzate. Per la modellazione si possono usare due approcci: uno basato su una descrizione fisica dettagliata, l'altro basato su modelli empirici addestrati.
Un ulteriore dominio integrato è quello dell'Aftertreatment in cui sono forniti modelli semplificati per catalizzatori e filtri antiparticolato, per motori sia a benzina sia a Diesel, che possono essere combinati per costruire l'intera linea di scarico. Ciascun componente è dotato di parametri geometrici e modellistici configurabili ed è integrato nel solutore monodimensionale.
Le cinetiche di conversione degli inquinanti nei catalizzatori possono essere personalizzate mediante gli *AVL User Coding Interface* (UCI). Ma, per facilitarne l'utilizzo, il software include una libreria di sistemi predefiniti con all'interno file UCI. Dal punto di vista numerico, il catalizzatore può essere discretizzato in direzione assiale (1D), lungo la lunghezza del monolito, e radiale (2D), utilizzando canali multipli.
Il filtro antiparticolato modella l'accumulo di particolato e l'incremento di perdita di carico dovuta all'occlusione dei canali. Analogamente al catalizzatore, è possibile simulare la rigenerazione tramite i file UCI. Inoltre, è prevista la possibilità di *coating catalitico* sulle pareti del filtro (filtri catalizzati), sempre tramite UCI; in questo caso l'ossidazione del particolato avviene in parallelo alle reazioni catalitiche.
Oltre ai singoli componenti modulari, Cruise M offre anche moduli di sistema integrati EAS per simulare l'intero sistema con un unico elemento nel modello: *EAS Gasoline/Diesel* che combinano più sottomodelli in sequenza con l'obiettivo di rappresentare le tipiche architetture di Aftertreatment.
Lo scopo è fornire un modello semplificato di un intero sistema di controllo emissioni, con ridotta complessità di input.

3.2 Preparazione dei dati

In Figura 3.1, sono mostrati i dati richiesti dal software e quelli necessari per la calibrazione.

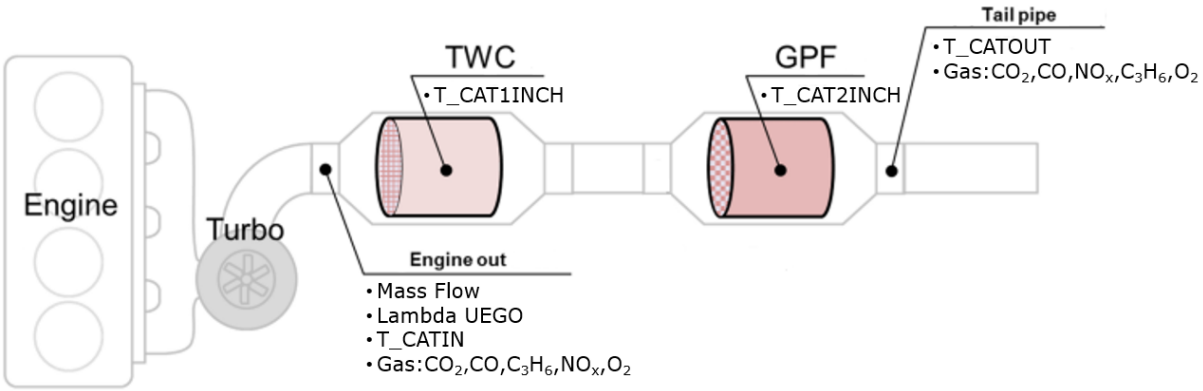


Figure 3.1: Acquisizione Dati

È importante sottolineare la suddivisione degli NO_x in NO e NO_2 rispettivamente in percentuale 95% e 5%.

Inoltre, la H_2O è stata calcolata a partire dalla reazione di combustione:

$$\mathrm{C_8H_{18}} + 12.5\,\mathrm{O_2} \longrightarrow 8\,\mathrm{CO_2} + 9\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{Energy}$$

Dove C_8H_{18} è il maggior componente presente nella benzina tradizionale.

Infine la N_2 è stata calcolata come complemento a 1 delle Mass Fraction delle specie mentre la restante parte delle specie richieste dal software (CH_4, C_3H_8, H_2) sono stati trascurati.

Un'ulteriore modifica, per agevolare l'ottenimento di una soluzione soddisfacente, è sottoporre la portata misurata ad un filtro di Media Mobile su 10 valori.

La Media Mobile è un operatore statistico che calcola un punto come media dei valori prima e dopo di esso, evitando variazioni brusche ed improvvise di un parametro.

Data la serie y_t contenente i valori di y dal tempo 1 al tempo T, si definisce Media Mobile al tempo t il valore:

$$mm_t = \frac{1}{k} \sum_{i=-m_1}^{m_2} y_{t+i}$$

Dove:

$$k = m_1 + m_2 + 1$$

è l'ordine della Media equivalente al numero di addendi; m_1 è il numero di periodi precedenti a t; m_2 è il numero di periodi successivi a t.

3.3 Metodologia

Come spiegato nei precedenti paragrafi, per calibrare un sistema Aftertreatment composto dai due componenti TWC e cGPF servirebbero misurazioni in stazionario al variare della temperatura e della portata massica in ingresso, in quanto i parametri caratterizzanti le reazioni chimiche dipendono fortemente da essi. Inoltre, essendo il GPF catalizzante, sarebbero necessarie anche le acquisizioni dei gas inquinanti nel punto di unione dei due componenti.

A causa dell'assenza dei dati necessari, il lavoro è stato svolto su un ciclo *RTS95*, un transitorio di circa 1700 sec, condotto a 0°C, per cui le temperature in ingresso (T_CATIN) saranno comprese tra 0°C e circa 800°C.

A causa del metodo di misurazione degli inquinanti a banco e del ritardo esistente tra i dati acquisiti dalla centralina e dal sistema di misurazione inquinanti, le acquisizioni in ingresso e uscita del catalizzatore risultano sfalsate di qualche secondo, tempi diversi in base al canale considerato. Questo problema rende complessa una caratterizzazione puntuale del comportamento del catalizzatore in funzione della temperatura; si è quindi effettuato un allineamento dei dati tale che le acquisizioni coincidano il più possibile con la realtà.

Per coerenza con la letteratura esistente, si è deciso di suddividere l'intero ciclo in step in funzione della temperatura del Canning, considerata come temperatura media tra TCAT_1INCH e TCAT_2INCH. Gli step totali sono 16 con variazioni della temperatura di 50°C e sono riassunti in Tabella 3.1.

Per ogni step, è necessario trovare i parametri che caratterizzano le reazioni chimiche elencate nel paragrafo 2.3 per descrivere il comportamento del catalizzatore. A causa della numerosità dei parametri e per il concetto di competizione alla base dell'approccio cinetico di L-H, che rende tutte le reazioni dipendenti tra loro, gli step sono stati analizzati

Step	ΔT [°C]	T_{Mean} [°C]	Δt [sec]
1	0,25; 50,39	20,63	0; 6,8
2	51,43; 100,55	72,43	6,9; 10,7
3	102,28; 149,58	126,17	10,8; 13,4
4	151,21; 197,85	172,20	13,5; 15,9
5	201,25; 249,61	227,65	16; 18
6	251,32; 298,88	276,41	18,1; 21,1
7	300,17; 348,69	322,30	21,2; 24,3
8	350,76; 399,73	374,19	24,4; 26
9	402,86; 450,45	427,84	26,1; 27,7
10	452,64; 499,89	479,38	27,8; 31,5
11	500,87; 550,34	529,88	31,6; 39,9
12	550,19; 599,48	578,61	122,7; 129,6
13	600,07; 649,75	622,89	129,7; 160,4
14	650,24; 699,38	677,63	606,1; 610,9
15	749,83; 700,06	731,30	839,8; 876,7
16	750,60; 788,93	775,76	811; 829,8

Table 3.1: Suddivione in Step in funzione della temperatura

con l'utilizzo dell'ottimizzatore genetico presente nel software.

Ottimizzatore genetico

Un ottimizzatore è un algoritmo di ricerca che esplora uno spazio di possibili soluzioni con l'intento di trovare la soluzione migliore secondo una funzione obiettivo; può quindi essere visto come la ricerca di una configurazione di parametri che massimizza (o minimizza) una certa funzione di valutazione.

Si immagini uno spazio n-dimensionale, dove n è il numero di parametri considerati, con all'interno dei punti che rappresentano tutte le possibili soluzioni. Calcolando la funzione obiettivo, questi punti si *sollevano* verso la dimensione $n + 1$, creando un panorama collinare come mostrato in Figura 3.2. Muoversi dai punti generati significa generare altre possibili soluzioni che tentano di avvicinarsi al valore desiderato.

Tutti i metodi di ottimizzazione seguono concettualmente fasi simili:

- generare candidati soluzione;
- valutarne la qualità tramite la funzione obiettivo;
- selezionare quali soluzioni eliminare e quali conservare;

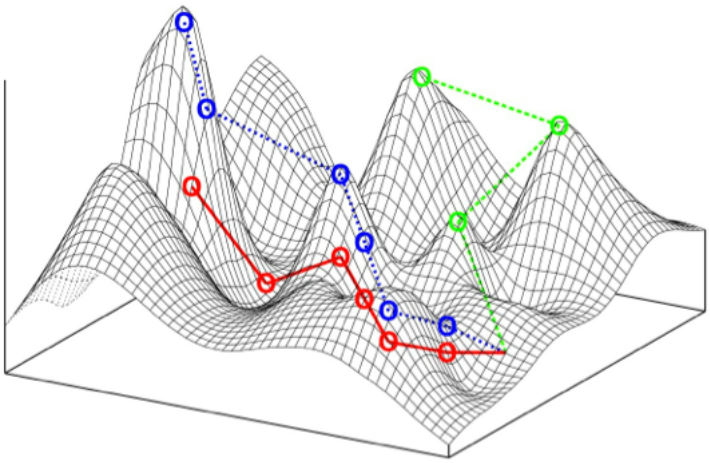


Figure 3.2: Fitness Landscape

- produrre nuove soluzioni a partire da quelle selezionate e ripetere il ciclo.

Tra i vari approcci, gli **Algoritmi Genetici (GA)** occupano un ruolo di primo piano. Essi simulano meccanismi analoghi alla selezione naturale, facendo evolvere una popolazione di soluzioni tramite operatori quali *crossover* e *mutazione*.
Il GA calcola la funzione obiettivo di una popolazione di soluzioni candidate (cromosomi), valutando la qualità di ciascun individuo rispetto al problema da risolvere. Applica, quindi, un meccanismo ispirato alla selezione naturale: i cromosomi più adatti, ovvero le soluzioni con funzione obiettivo migliore, hanno maggiore probabilità di essere scelti come genitori per generare la prossima generazione. La *Roulette Wheel* è una strategia che assegna a ciascun individuo una probabilità di riproduzione proporzionale a $f(x)/f$ dove $f(x)$ è l'obiettivo e f è l'obiettivo corrente.
In questo modo gli individui migliori produrranno un numero maggiore di discendenti. La probabilità di selezione del cromosoma x_i è:

$$P(x_i) = \frac{f(x_i)}{\sum_{i=1}^{N} f(x_j)}$$

Dai genitori selezionati, il GA genera nuovi figli applicando:

- Il *crossover*, o ricombinazione, consiste nell'incrociare due cromosomi parentali scambiando porzioni del loro codice genetico. Ad ogni coppia selezionata si applica il crossover con probabilità pc, detto tasso di ricombinazione, mentre con probabilità

$1 - pc$ i due genitori vengono copiati tali e quali ai figli.

- Dopo il crossover, i nuovi cromosomi subiscono la *mutazione*, operatore che altera i geni di un cromosoma dopo la riproduzione, con una probabilità pm molto piccola.

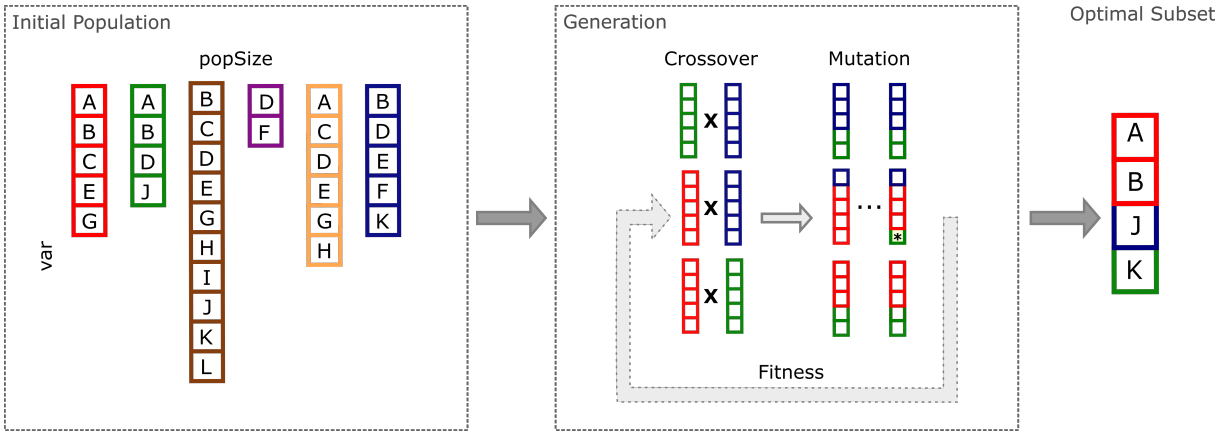


Figure 3.3: Algoritmo Genetico

Una volta creato un sufficiente numero di nuovi individui tramite crossover e mutazione, il ciclo generazionale si ripete finché non si verifica una condizione di terminazione.
Rispetto agli altri metodi che operano su una singola soluzione alla volta, migliorandola gradualmente; il GA mantiene molte soluzioni in parallelo, permettendo un'esplorazione più ampia dello spazio e con il crossover, tenta di sfruttare i punti di forza di individui distinti per generare nuovi cromosomi potenzialmente migliori.

L'ottimizzatore genetico ha il compito di trovare la combinazione migliore dei parametri che minimizzano il risultato finale.
Gli input dati sono i parametri da ottimizzare con un range di validità assegnato.
I parametri utilizzati con i loro limiti di accettabilità sono riportati in Tabella 3.2.
Il parametro scelto da ottimizzare è il *Normalized Root Mean Square Error* (RMSE) definito come:

$$\text{NRMSE} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - y_i)^2}{N}}}{\frac{\sum_{i=1}^{N} y_i^2}{N}}$$

Dove x_i è il valore simulato, y_i è il valore reale ed N è il numero di acquisizioni.
L'RMSE misura la dimensione degli scarti tra i valori osservati e quelli previsti ed è utile

Reazione	Parametro	Unità di misura	Upper Bound
CO_Ox	$CO_Ox_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10000
	$CO_Ox_E_1$	K	1000
C_3H_6_Ox	$C_3H_6_K_1$	$m^{2.5}/(kmol^{0.5} \cdot s)$	10000
	$C_3H_6_E_1$	K	1000
NO_Ox	$NO_Ox_K_1$	$kmol \cdot K^{1.83}/(m^2 \cdot s)$	10000
	$NO_Ox_E_1$	K	1000
CONORed	$CONORed_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10000
	$CONORed_E_1$	K	1000
	$CONORed_K_2$	K	1000
	$CONORed_E_2$	K	1000
	CONORed_expNO	-	1
	CONORed_expCO	-	1
C_3H_6SteamRef	$C_3H_6SteamRef_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10000
	$C_3H_6SteamRef_E_1$	K	1000
O_2StoCe	$O_2StoCe_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
	$O_2StoCe_E_1$	K	1000
RegCeCO	$RegCeCO_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
	$RegCeCO_E_1$	K	1000
$RegCeC_3H_6$	$RegCeC_3H_6_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
	$RegCeC_3H_6_E_1$	K	1000
O_2StoRh	$O_2StoRh_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
	$O_2StoRh_E_1$	K	1000
RegRhCO	$RegRhCO_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
	$RegRhCO_E_1$	K	1000
$RegRhC_3H_6$	$RegRhC_3H_6_K_1$	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
	$RegRhC_3H_6_E_1$	K	1000

Table 3.2: Parametri di reazione e limiti

quando si vogliono enfatizzare i grandi errori, in cui l'ottimizzatore sarà spinto verso un miglioramento dell'obiettivo. Il *NRMSE* è l'RMSE reso adimensionale da un valore D che riguarda i dati misurati: i tipici valori sono la differenza tra il valore massimo e valore minimo o la loro media. Il vantaggio è quello di rendere confrontabili errori con scale di misura differenti.

Il concetto alla base, quindi, è di confrontare quanto sia distante il valore simulato rispetto alla media dei valori misurati all'interno dei range scelti. Quando questo valore raggiunge il minimo allora si può considerare la combinazione di parametri scelta come ottimale. Vista la formulazione del NRMSE, questo non può essere usato nel caso in cui gli inquinanti misurati siano nulli. A causa di questa limitazione non è stato possibile ottimizzare gli step 7 e 13.

3.3.1 Analisi di sensitività e definizione delle costanti

Dopo l'ottimizzazione, i risultati ottenuti non erano del tutto accettabili in quanto non seguivano dei trend fisici.

Da un'analisi di sensitività, le costanti pre-esponenziali K_1 sono risultati i parametri più influenti quindi gli unici a rimanere variabili; gli altri parametri, invece, sono stati fissati ai valori medi ottenuti dall'ottimizzatore a partire dalla temperatura di LightOff (circa 350°C).

La *temperatura di LightOff* segna l'inizio del funzionamento del catalizzatore, prima di essa, le reazioni sono fortemente limitate e il catalizzatore è considerato freddo. Le emissioni di HC in questa fase rappresentano circa il 70% delle emissioni totali. Per questo motivo, negli step prima della temperatura di LightOff, tutti i parametri sono stati posti nulli.

I parametri che rimangono ancora variabili quindi sono elencati in Tabella 3.3. Questi sono stati reinseriti all'interno dell'ottimizzatore genetico considerando, però, solo gli step rimanenti ovvero quelli dopo l'inizio del *LightOff*, elencati in Tabella 3.4

Reazione	Parametro	Unità di misura	Upper Bound
CO_Ox	CO_Ox_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10000
C_3H_6_Ox	C_3H_6_K_1	$m^{2.5}/(kmol^{0.5} \cdot s$	10000
NO_Ox	NO_Ox_K_1	$kmol \cdot K^{1.83}/(m^2 \cdot s)$	10000
CONORed	CONORed_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10000
C_3H_6SteamRef	C_3H_6SteamRef_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10000
O_2StoCe	O_2StoCe_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
RegCeCO	RegCeCO_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
RegCeC_3H_6	RegCeC_3H_6_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
O_2StoRh	O_2StoRh_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
RegRhCO	RegRhCO_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10
RegRhC_3H_6	RegRhC_3H_6_K_1	$kmol \cdot K/(m^2 \cdot s)$	10

Table 3.3: Parametri principali di reazione e limiti

3.3.2 Refinement

Dopo aver ottenuto i nuovi trend dei parametri K_1, questi sono stati reinseriti nel ciclo completo. La parte di Refinement è stata condotta principalmente con calibrazione

Step	ΔT [°C]	T_{Mean} [°C]	Δt [sec]
8	350,76; 399,73	374,19	24,4; 26
9	402,86; 450,45	427,84	26,1; 27,7
10	452,64; 499,89	479,38	27,8; 31,5
11	500,87; 550,34	529,88	31,6; 39,9
12	550,19; 599,48	578,61	122,7; 129,6
14	650,24; 699,38	677,63	606,1; 610,9
15	749,83; 700,06	731,30	839,8; 876,7
16	750,60; 788,93	775,76	811; 829,8

Table 3.4: Step rimanenti dopo il LightOff

manuale, confrontando non solo i valori istantanei ma anche i cumulati:

$$\text{Cumulato} = \int \text{MassFraction}[-] \cdot \text{MassFlow}[g/s]\, dt$$

Inoltre, durante questa fase, sono state notate delle anomalie elencate di seguito.

Portata nulla

All'interno dell'andamento in funzione del tempo degli inquinanti si nota come ci sono dei picchi verso l'altro che coincidono con gli inquinanti in ingresso al catalizzatore; fenomeno che non vale per la CO_2 perchè, essendo solo prodotto di reazioni, avrà dei picchi verso il basso. Questi punti coincidono con i punti a portata in ingresso molto bassa.
Il catalizzatore vedendo in ingresso portata di inquinanti nulla non convertirà, anche se la MassFraction di inquinante sarà non nulla. Questo dipende dagli errori indotti dal metodo di misura degli inquinanti: in ingresso e uscita catalizzatore si hanno dei condotti che prelevano e trasportano un campione di gas inquinante all'esterno dove si trova il misuratore. Quindi la misura, pur essendo accurata, non misura la quantità precisa di inquinante istante per istante ma sarà mediata in un certo arco temporale, seppur molto piccolo. Questo a livello di acquisizione determina dei picchi verso il basso di tutti gli inquinanti ma che non saranno mai nulli essendo questi mediati.
Il problema della Portata nulla si è quindi risulto attraverso una piccola funzione implementata all'interno del software con il blocchetto *Complied Function* trascritta di seguito.



Figure 3.4: Blocchetto *Complied Function*

Execution Code

```
if (Massflow <=0.000278)
   {C3H6_Sim = 0;
   CO_Sim = 0;
   NO_Sim = 0;
   NO2_Sim = 0;
   O2_Sim = 0;}
   else
   {C3H6_Sim = C3H6_Out;
         CO_Sim = CO_Out;
         NO_Sim = NO_Out;
         NO2_Sim = NO2_Out;
         O2_Sim = O2_Out;
   }
```

Figure 3.5: Codice Portata Nulla

La funzione prende in input la MassFlow e gli inquinanti in uscita dal catalizzatore e impone che sotto uno range di Massflow, la portata può essere considerata nulla e, in quei punti, azzera il valore degli inquinanti.

Adsorbimento C_3H_6

Come già specificato, durante la fase di Cold Start il catalizzatore ha una temperatura ancora al di sotto della temperatura di *LightOff* e questo risulta un grande problema soprattutto per le emissioni dei HC. Il fenomeno dell'adsorbimento nasce per ovviare a questo problema. Si introducono all'interno del washcoat dei materiali adsorbenti che hanno il compito di catturare, quindi adsorbire, momentaneamente gli HC fino alla temperatura di *LighOff* per poi rilasciarli e farli convertire.
Per modellare tale fenomeno, l'approccio di L-H presente all'interno del software offre una reazione apposita. La calibrazione di quest'ultima reazione è necessaria solo nella fase di Cold Start, quindi fino a 400°C circa.

Separazione TWC e GPF

Fin ora la calibrazione è stata effettuata solo considerando il TWC singolarmente quindi *spegnendo* il GPF. È importante però ricordare che il GPF considerato è dotato anche esso di capacità catalitica e di una certa dose di PGM.
I parametri totali sono stati suddivisi tra i due componenti in maniera proporzionale alla quantità di PGM posta all'interno: il rapporto sarà di circa 6:1.
Le sole reazioni inserite all'interno del GPF catalizzante sono:

- Ossidazione della CO;
- Ossidazione della C_3H_6;
- Ossidazione della NO;
- Riduzione della NO

Si sono escluse le reazioni che riguargavano lo Storage di O_2 in quanto andavano ad alterare notevolmente l'andamento dell'O_2.

Chapter 4

Risultati

4.1 Andamenti dei parametri K_i

Al termine dell'ottimizzazione e dei vari Refinement, gli andamenti dei parametri K sono rappresentati, adimensionalizzati, nelle immagini sottostanti.

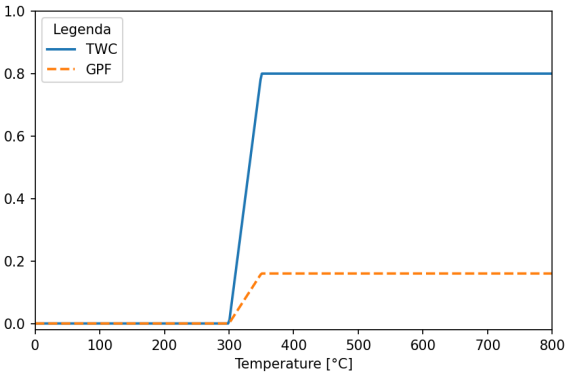


Figure 4.1: [a]

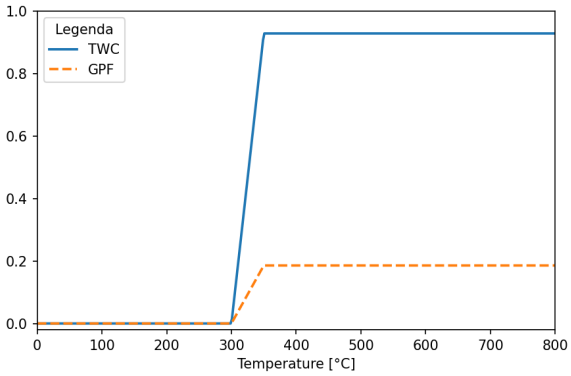


Figure 4.2: [b]

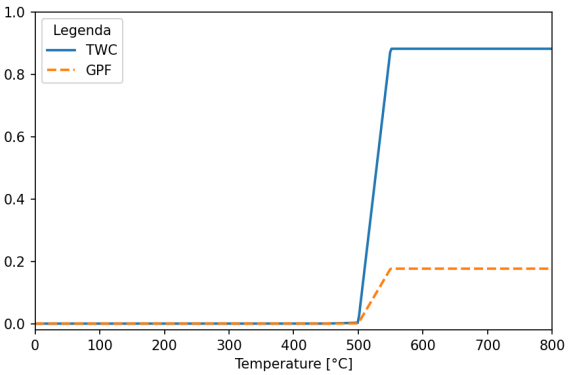


Figure 4.3: [c]

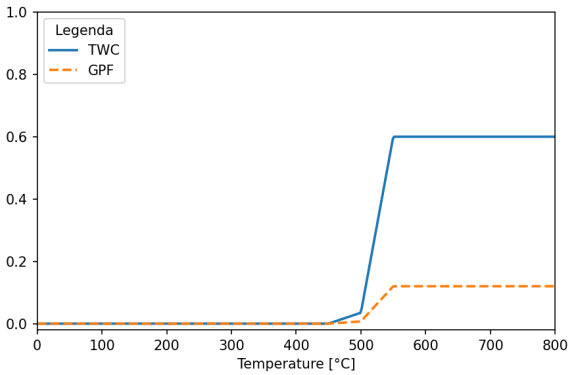


Figure 4.4: [d]

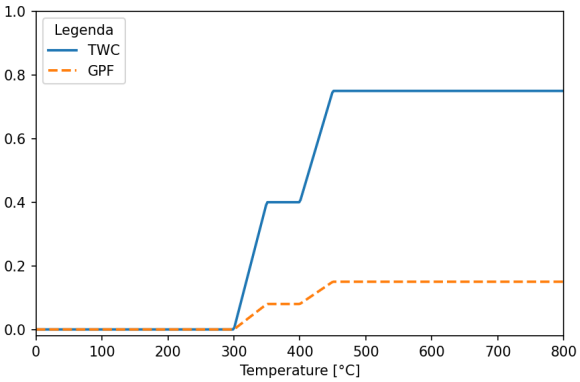


Figure 4.5: [e]

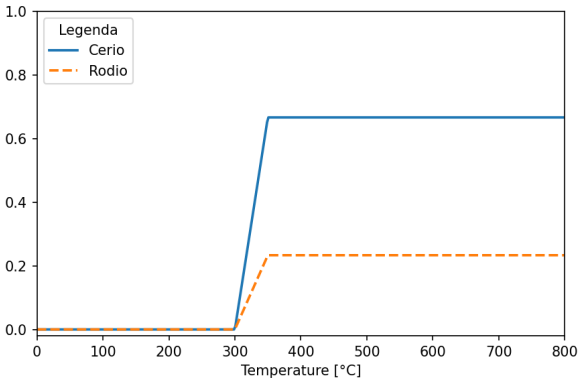


Figure 4.6: [f]

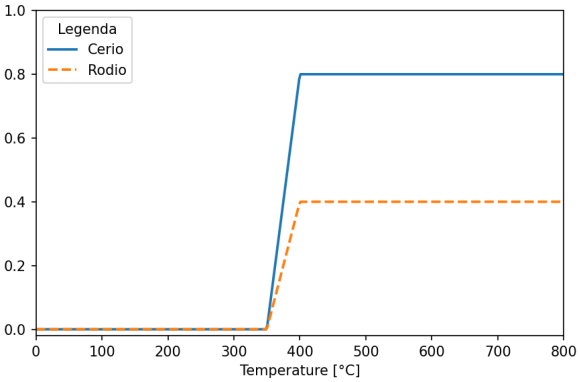


Figure 4.7: [g]

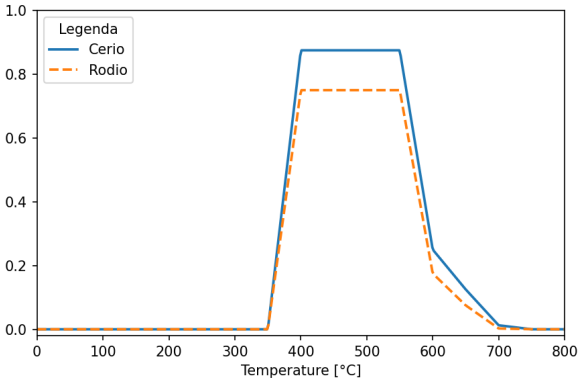


Figure 4.8: [h]

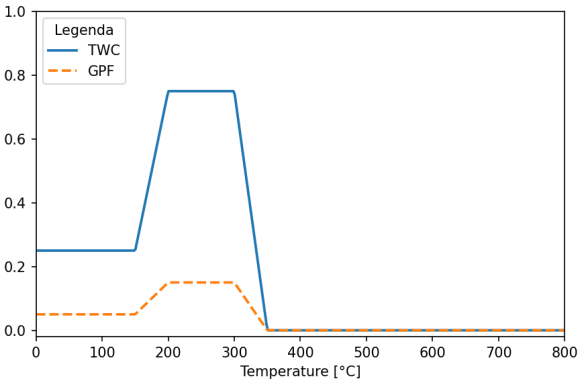


Figure 4.9: [i]

- [a]: Ossidazione della CO;
- [b]: Ossidazione della C_3H_6;
- [c]: Ossidazione della NO;
- [d]: Riduzione della NO;
- [e]: Steam Reforming della C_3H_6;

- [f]: O_2 Storage;
- [g]: Rigenerazione della C_3H_6;
- [h]: Rigenerazione della CO;
- [i]: Adsorbimento della C_3H_6;

4.2 Risultati Ciclo di Riferimento

Si è scelto di rappresentare i risultati sia con andamento puntuale, tramite l'errore in MassFraction tra l'andamento misurato e l'andamento simulato, sia come cumulato. Nel primo caso l'errore è stato rappresentato un un ViolinPlot unito ad un istogramma Figura 4.10, mentre nel secondo attraverso un BarPlot Figura 4.15. Nel secondo caso, è stata fatta anche la stessa analisi suddividendo il ciclo nelle sue fasi in Figura 4.14.

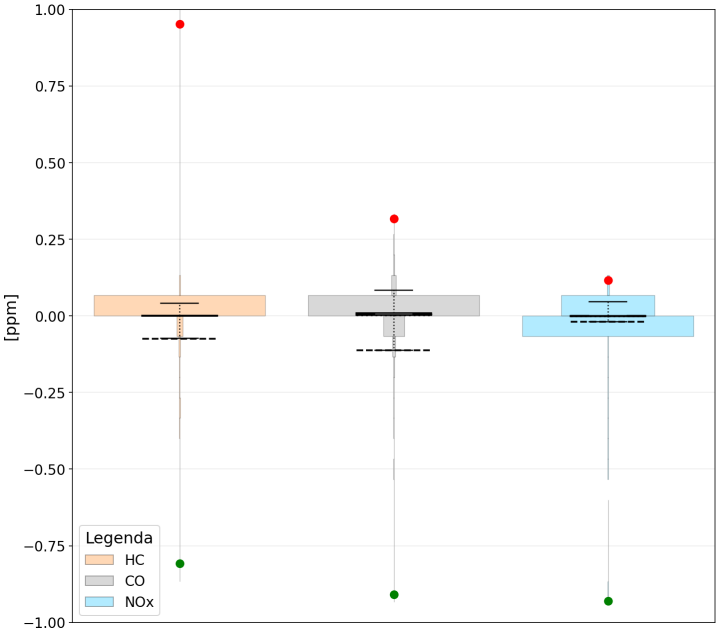


Figure 4.10: Errori Inquinanti Ciclo

In Figura 4.10, gli errori sono stati adimensionalizzati e posti in scala logaritmica per migliorarne la rappresentazione.

Il box bianco è compreso tra il 1° e il 3° quartile (25% dei dati) e contiene il 50% centrale dei dati; mentre i due segmenti interni alla box indicano la posizione della mediana. Dalla

box, partono due linee tratteggiate che si prolungano verso l'alto e verso il basso; queste prendono il nome di Baffi e indicano la dispersione dei valori inferiori al 1° quartile e superiori al 3° quartile non classificati come Outliers. I punti rosso, in alto, e verde, in basso rappresentano rispettivamente il valore più piccolo e più grande delle osservazioni. Si può notare come la mediana più alta sia della CO a significare che quasi il 50% dei valori è maggiore di 10^{-2} rendendo la CO l'inquinante con l'errore più ampio oltre che con la dispersione maggiore. Al contrario, la rappresentazione degli errori di HC e NO_x hanno una mediana più bassa e saranno caratterizzate da una dispersione minore.

La maggior parte degli errori, per tutti gli inquinanti, è associabile alla fase di Cold Start, come si può notare da Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13, in cui la calibrazione e il controllo degli inquinanti è particolarmente gravoso.

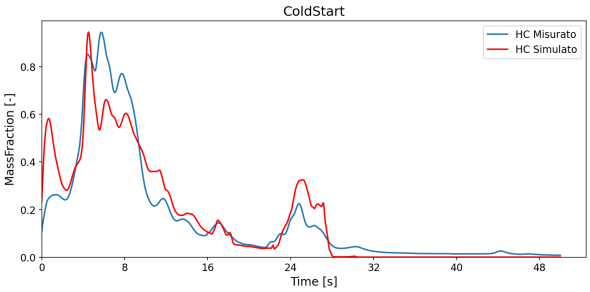


Figure 4.11: Cold Start HC

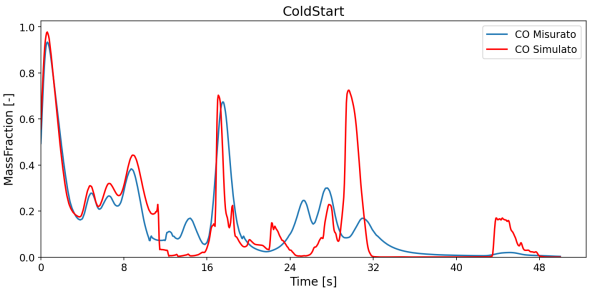


Figure 4.12: Cold Start CO

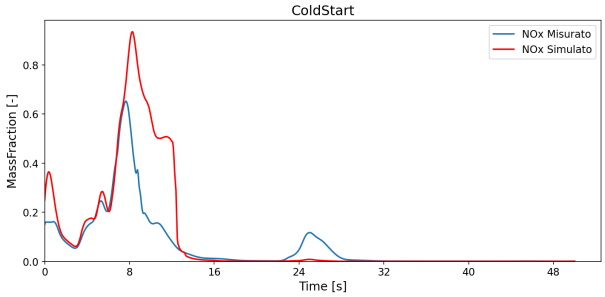


Figure 4.13: Cold Start NO_x

Questo è anche confermato dalla Figura 4.14 in cui si è confrontato il cumulato misurato in fase di test e il cumulato simulato suddividendolo nelle singole fasi. Si vede chiaramente come la Fase 1 sia l'unica in cui il cumulato simulato supera il cumulato misurato in HC e CO.

Questo surplus è stato recuperato nel resto del ciclo, come si vede in Figura 4.11 in cui si

confrontano i cumulati misurati e simulati sull'intero ciclo.

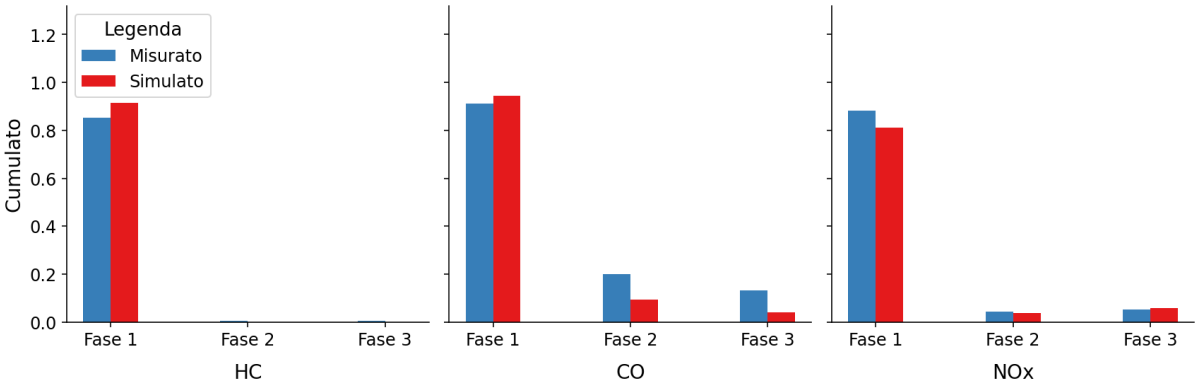


Figure 4.14: Cumulato Inquinanti Fasi

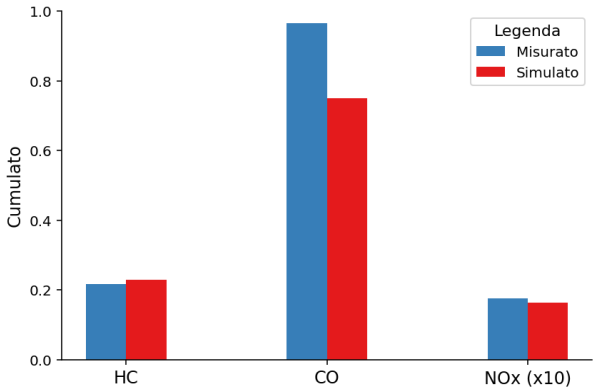


Figure 4.15: Cumulato Inquinanti Ciclo

In Appendice 2 è mostrato il Violin Plot e il BarPlot suddiviso in Fasi e intero Ciclo della CO_2 e il Correlation Plot delle temperature del Canning di TWC (CAT1INCH) e GPF (CAT2INCH)

4.3 Altri cicli

Studi recenti hanno dimostrato che cicli condotti a basse temperature ambiente e/o ad alta quota (minore pressione atmosferica) possono aumentare le emissioni Tail Pipe in fase di Cold Start. In base alle Normative Euro 6 ed Euro 7, i test dovranno essere condotti da -10°C a 35°C e da 0 m.s.l.m a 2700 m.s.l.m.

Per quanto riguarda la CO e gli HC, l'effetto principale è la bassa temperatura del motore che renderà difficile la vaporizzazione del carburante in camera di combustione portando

a miscele localmente ricche. L'arricchimento della miscela, con l'iniezione aggiuntiva di carburante, è utile per garantire la stabilità della combustione per compensare la scarsa vaporizzazione.

Ad alte quote, l'aumento delle emissioni di CO e HC è influenzato anche dalla riduzione di densità e dalla pressione parziale di O_2, effetto non considerato dalla centralina, che permette una minore quantità di O_2 in ingresso. Questo, però, permane per tutta la durata del ciclo e non solo durante la fase di Cold Start limitando le reazioni di ossidazione. Inoltre, la minore densità fa aumentare la velocità del flusso riducendo il tempo di permanenza dei gas (*dwell*) all'interno del TWC e quindi meno possibilità per le reazioni.

Mentre il fenomeno dell'arricchimento e le basse temperature aumenta le emissioni di CO e HC, queste sono anche quegli effetti che tendono a ridurre la formazione di NO_x. Questo, combinato alla bassa efficienza del catalizzatore in Cold Start per non aver raggiunto la temperatura di LightOff, produce un effetto quasi nullo: è possibile che alcuni veicoli mostrino poca variazione di NO_x totali in condizioni di Freddo+Quota.

Infine, anche la temperatura di *LightOff* aumenterà: in Tabella 4.1 sono mostrate le variazioni più evidenti sia per la temperatura di LightOff sia per le temperature di efficienza massima.

	Standard	Freddo+Quota
LightOff	120°C	165°C
Max Eff. CO	160—210°C	190—230°C
Max Eff. HC	170°C	200°C

Table 4.1: Differenze tra condizioni Standard e Freddo+Quota

In sostanza, il catalizzatore impiega più tempo per iniziare a funzionare efficacemente, e anche quando si avvicina al regime, la percentuale di inquinanti convertiti è più bassa, traducendosi in emissioni TailPipe più elevate.

Quindi, affinchè la caratterizzazione risulti predittiva, sarà necessario testarla anche su altri cicli. È importante sottolineare come, in questa fase preliminare, le caratteristiche geometriche e chimiche (PGM) dei sistemi Aftertreatment debbano essere uguali al sistema di riferimento.

I cicli considerati sono un RTS95 a 0°C e 1007hPa e un RTS95 a 23°C e 1015hPa.

Ciclo RTS95 0°C 1007hPa

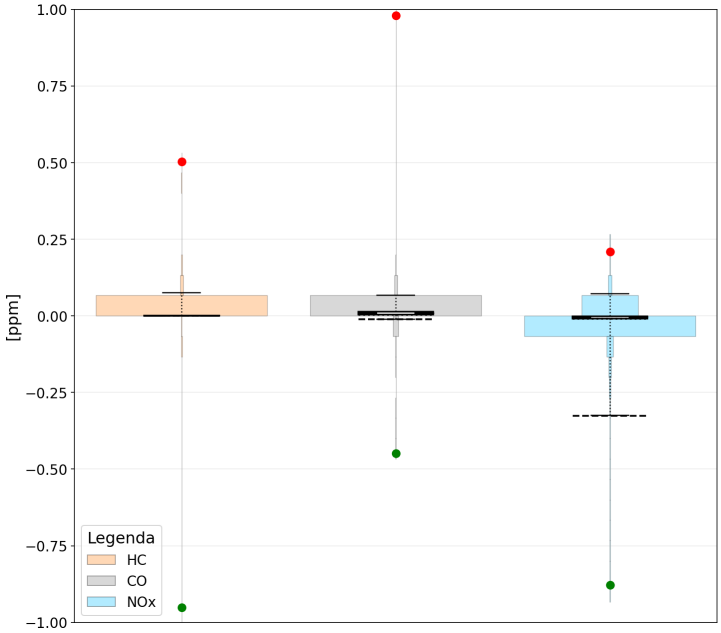


Figure 4.16: Errori Inquinanti Ciclo

In Figura 4.16, sono rappresentati i Violin Plot degli errori tra l'andamento misurato e l'andamento simulato adimensionalizzati.

Anche in questo caso si può vedere come la mediana della CO sia la più alta tra i tre inquinanti indicando un errore puntuale maggiore. Al contrario, invece, nonostante la mediana degli HC e NO_x sia inferiore, questi avranno una dispersione maggiore; si nota come il Baffo inferiore della HC coincida con con il punto di errore minimo.

Anche in questo caso la maggior parte degli errori è per lo più focalizzata nella fase di Cold Start, come si può vedere da Figura 4.17, Figura 4.18 e Figura 4.19.

Il comportamento puntuale degli inquinanti può essere confermato dalla Figura 4.20 in cui si vede come l'errore maggiore della CO sia nella Fase 1 che corrisponde alla fase di Cold Start.

In Appendice è mostrato il Violin Plot e il Bar Plot suddiviso in Fasi e intero ciclo della CO_2 e il Correlation Plot delle temperature del Canning di TWC (CAT1INCH) e GPF (CAT2INCH)

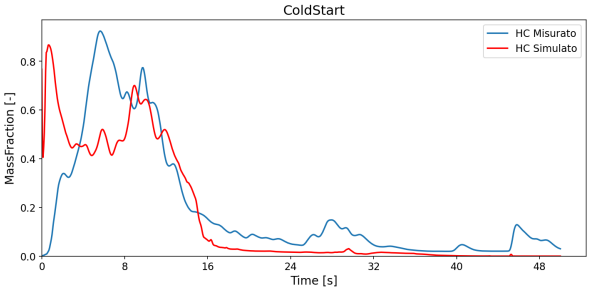


Figure 4.17: Cold Start HC

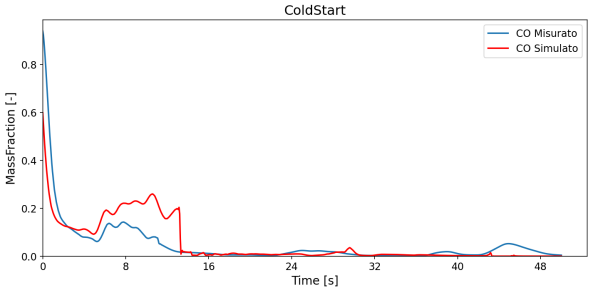


Figure 4.18: Cold Start CO

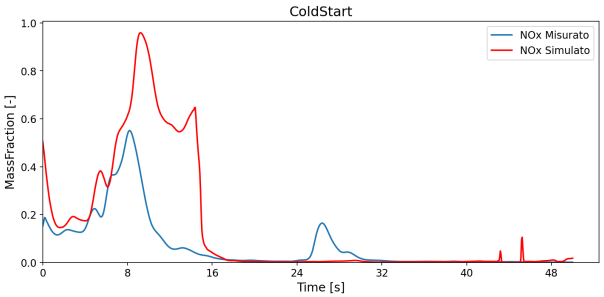


Figure 4.19: Cold Start NO_x

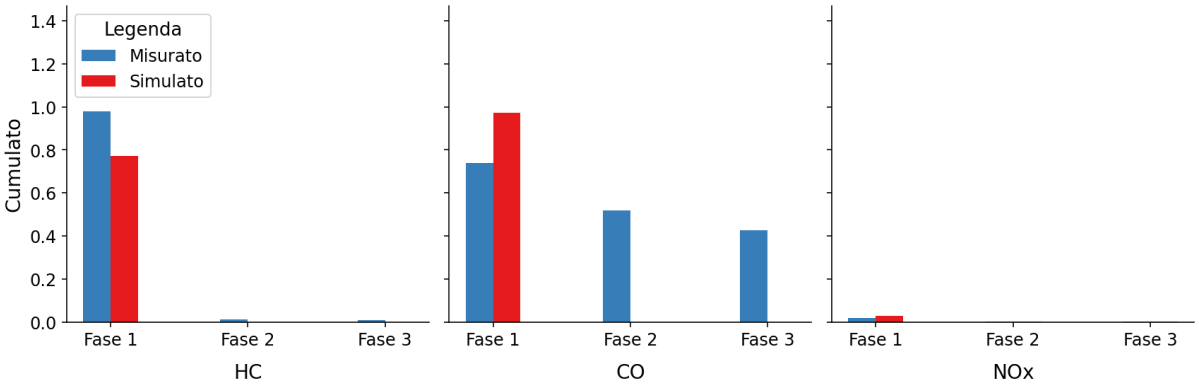


Figure 4.20: Cumulato Inquinanti Fasi

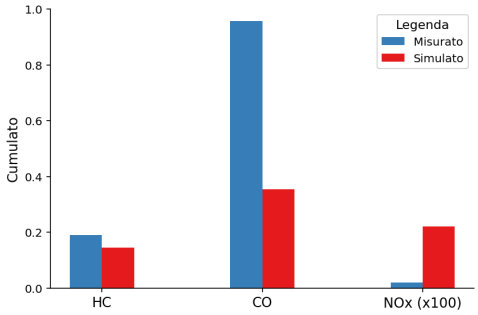


Figure 4.21: Cumulato Inquinanti Ciclo

Ciclo RTS95 23°C 1015hPa

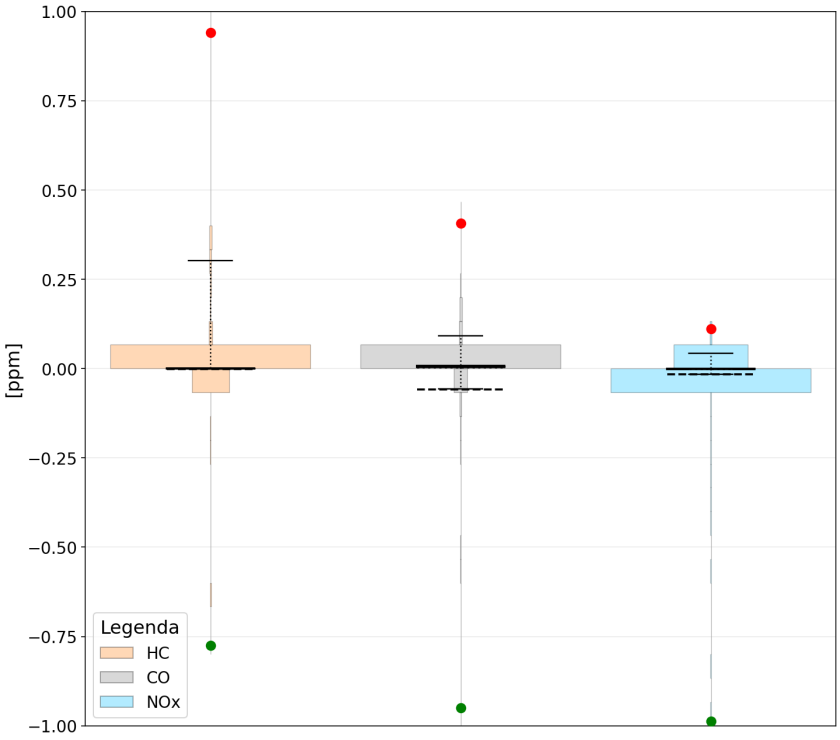


Figure 4.22: Errori Inquinanti Ciclo

In questo caso si possono vedere comportamenti diversi rispetto agli altri cicli. La mediana della NO_x è comparabile con la mediana della CO. Questo, oltre a errori puntuali dovuti alla fase di Cold Start particolarmente evidente per la NO_x in Figura 4.25, potrebbe indicare una cattiva risposta alla reazione di Riduzione della NO con la CO:

$$2\,\mathrm{CO} + 2\,\mathrm{NO} \longrightarrow 2\,\mathrm{CO_2} + \mathrm{N_2}$$

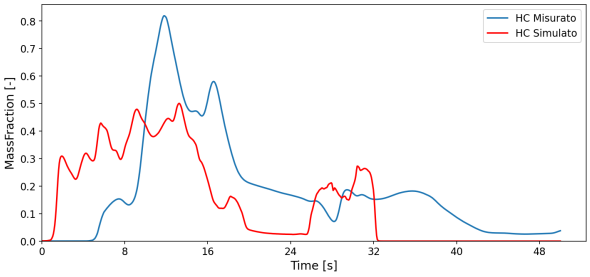


Figure 4.23: Cold Start HC

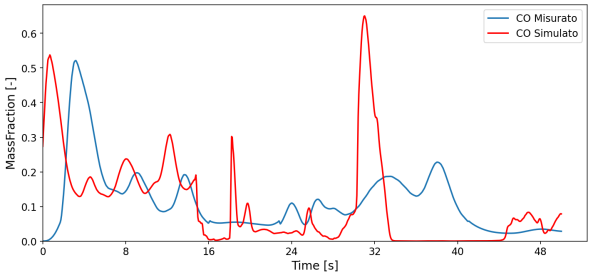


Figure 4.24: Cold Start CO

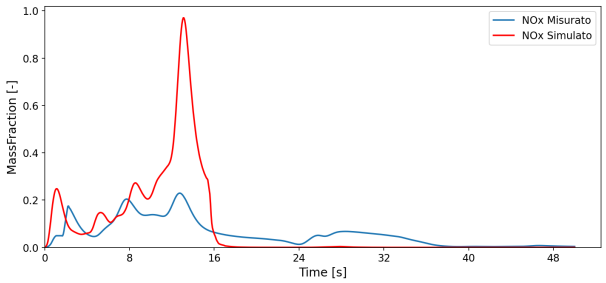


Figure 4.25: Cold Start NO_x

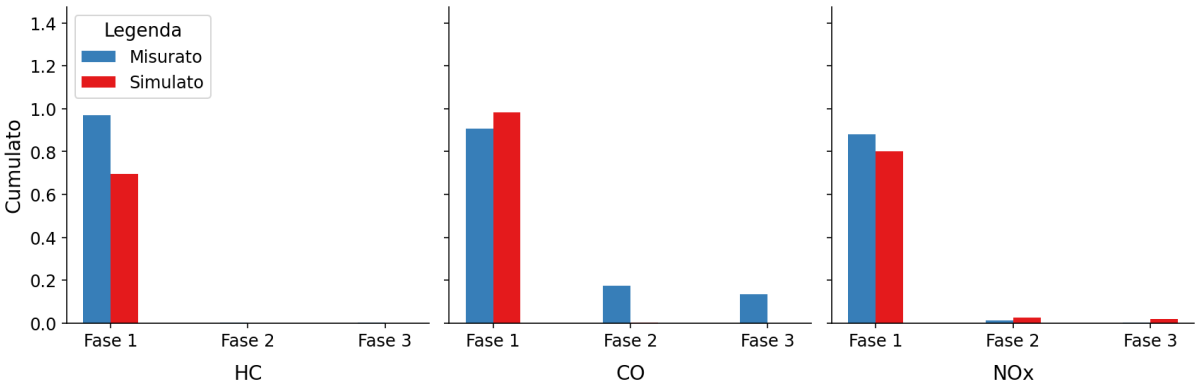


Figure 4.26: Cumulato Inquinanti Fasi

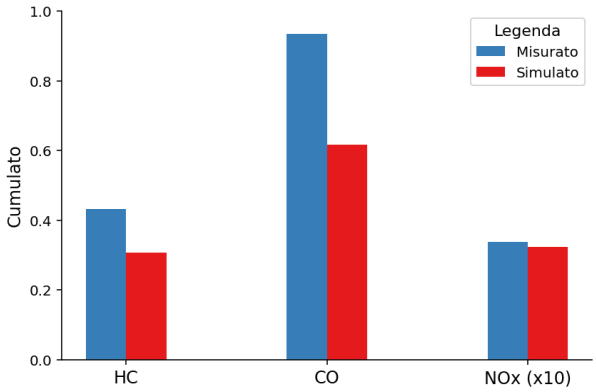


Figure 4.27: Cumulato Inquinanti Ciclo

In Appendice è mostrato il Violin Plot e il Bar Plot suddiviso in Fasi e intero ciclo della CO_2 e il Correlation Plot delle temperature del Canning di TWC (CAT1INCH) e GPF (CAT2INCH)

Chapter 5

Conclusioni e sviluppi futuri

La ricerca presentata ha affrontato la calibrazione delle reazioni chimiche presenti all'interno di un sistema Aftertreatment, con l'obiettivo di caratterizzarlo, collocarlo all'interno di un intero sistema Powertrain e simularlo attraverso l'Hardwere in the Loop. Attraverso lo studio dell'approccio cinetico di L-H unito all'efficacia dell'ottimizzatore genetico presente all'interno del software, è stato possibile arrivare ad un andamento fisico plausibile dei parametri che caratterizzavano le reazione del TWC.

Il contributo principale del lavoro consiste nell'avere mostrato che l'andamento dei parametri assume la forma prevista dal modello teorico e che descrive in maniera abbastanza accurata il comportamento del sistema reale per il ciclo RTS95 considerato come riferimento. Non mancano tuttavia alcune limitazioni. La disponibilità dei dati, le scelte metodologiche e un non approfondito background chimico non hanno permesso la completezza del progetto. Infatti, come si è potuto notare nel Paragrafo 4.3, gli andamenti trovati nel ciclo di riferimento non sono risultati adatti a descrivere il comportamento dello stesso sistema di Aftertreatment ma in condizioni ambientali differenti.

Probabilmente, per quanto detto nello stesso paragrafo, le energie di attivazione, oltre all'efficienza delle singole reazioni, subisce non poche variazioni al variare di altitudine e temperatura ambientale, rendendone imprevedibile il comportamento. Per questo motivo, questi limiti rappresentano un punto di partenza per sviluppi futuri estendendo la parametrizzazione delle variabili anche a tali fattori.

Un ulteriore punto chiave del lavoro è la capacità di sinergia tra la cinetica chimica de-

scritta dai modelli interni al software AVL Cruise M e l'Artificial Intelligence sottoforma di ottimizzatore genetico che ha svolto un ruolo chiave all'interno di tutto il progetto.
In base a quanto detto, tale progetto di tesi può essere visto come il primo passo di una serie di studi sia di dettaglio sia a livello macro.

Calibrazione EAS

Per quanto riguarda la calibrazione del sistema Aftertreatment nel dettaglio, il primo passo è senza dubbio quello di determinare un modello termico per lo scambio di calore verso l'esterno, in prima approssimazione trascurato.
La temperatura, sia esterna sia interna, svolge un ruolo da protagonista all'interno delle cinetiche chimiche, non solo attraverso la caratterizzazione dei parametri K_i, ma anche per la variazione delle energie di attivazione delle reazioni. Inoltre, guardando il Powertrain nella sua globalità, influnzerà anche il comportamento del motore variando la sensibilità del carburante all'evaporazione e la densità – e quindi la massa – di O_2 in ingresso.
Aggiungendo quindi un modello termico di trasmissione del calore per TWC e GPF, questo andrà a modificare la temperatura interna del sistema che andrà ad alterare l'andamento dei paramtetri delle reazioni in funzione della temperatura.
In secondo luogo, dopo il modello termico, sarà possibile modificare ulteriormente l'andamento dei parametri, includendo anche l'energia di attivazione, tale da renderlo compatibile alle differenti condizioni di testing richieste dalla Normativa Euro 7 in termini di temperatura e altitudine.

Virtual Test Bench Powertrain

Una volta terminata la calibrazione del sistema Aftertreatment e averlo reso compatibile con le condizioni richieste dalla Normativa Euro 7 per i cicli omologativi, si passerà alla calibrazione degli altri componenti che compongono il Powertrain, evidenziato in Figura 1.9.
La maggior parte di tali componenti è presente come blocchetto indipendente all'interno del software Cruise M; ma, qualora questo non fosse vero, si potrebbero inserire una serie di funzioni tale da imitarne il reale comportamento.

Ricerca futura

A livello macro, per descrivere il funzionamento di ogni tipologia di catalizzatore, si potrebbero trovare dei parametri che caratterizzino non tanto l'effetto che le reazioni chimiche producono sugli inquinanti all'interno del singolo catalizzatore, ma che caratterizzino la reazione chimica stessa.

Come visto in prima approssimazione, i parametri K_i dipendono dalla temperatura; ma in realtà dipendono anche dalla portata dei gas di scarico che entrano all'interno del sistema Aftertreatment. Nonostante queste due variabili potrebbero sembrare sufficienti, in realtà l'andamento è ancora influenzato dalla geometria del sistema (CPSI, lunghezza) e dalla sua composizione chimica (PGM).

A titolo di chiarificazione si consideri un esempio con due differenti catalizzatori con pari geometria e quantità di Rh differente. Se si confrontassero gli andamenti dei parametri probabilmente quello con la quantità di metallo nobile maggiore avrà un andamento della K_i minore per le reazioni di ossido-riduzione della NO rispetto all'altro. Ragionamento analogo si potrebbe fare per due catalizzatori con pari chimica (PGM) e geomeria diversa. Inoltre come spiegato nel Paragrafo 4.3, tali parametri potrebbero anche dipendere dalle condizioni ambientali.

Estrinsecando i parametri K_i da temperatura, portata, geometria e quantità di metalli nobili, si potrebbe essere in grado di costruire delle relazioni per caratterizzare il comportamento di ogni catalizzatore. Questo potrebbe agevolare, inoltre, una ricerca delle caratteristiche migliori del componente che ottimizzano efficienza massima di conversione degli inquinanti virtualmente.

Bibliography

[1] Dardiotis, C., et al. 2013. "Low-Temperature Cold-Start Gaseous Emissions of Late Technology Passenger Cars." *Applied Energy* 111: 468–478.

[2] European Union. 1996. "Direttiva 96/62/CE, art. 2." *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee.*

[3] European Union. 2007. "Regolamento (CE) n. 715/2007." *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea.*

[4] European Commission. 2014. "Regolamento (UE) n. 136/2014 della Commissione, 11 febbraio 2014." *GU L 43*, 13.2.2014.

[5] European Union. 2016. "Direttiva (UE) 2016/2284, art. 3." *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea.*

[6] European Union. 2024. "Regulation (EU) 2024/1257 (Euro 7), 24 aprile 2024." *GU L*, 8.5.2024.

[7] Ferrari, Giancarlo. *Motori a combustione interna.* s.l.: s.n., n.d.

[8] *Fondamenti di statistica.* Milano: Pearson, n.d.

[9] Gandhi, H. S., G. W. Graham, e R. W. McCabe. 2003. "Automotive Exhaust Catalysis." *Journal of Catalysis* 216: 433–442.

[10] *The Global Health Cost of PM2.5 Air Pollution.* n.d.

[11] Heck, R. M., R. J. Farrauto, e S. T. Gulati. 2009. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology.* 3rd ed. Hoboken, NJ: Wiley.

[12] Henein, N. A. 1999. "Cold-Start Hydrocarbon Emissions in Port-Injected Gasoline Engines." *Progress in Energy and Combustion Science* 25: 563–593.

[13] Koltsakis, G. C., P. A. Konstantinidis, e A. M. Stamatelos. 1997. "Development and Application Range of Mathematical Models for 3-Way Catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental* 12: 161–191.

[14] Mitchell, Melanie. 1998. *An Introduction to Genetic Algorithms*. Cambridge, MA: MIT Press.

[15] Pilling, M. J., e P. W. Seakins. 1995. *Reaction Kinetics*. Oxford: Oxford University Press.

[16] Roberts, A., et al. 2014. "Internal Combustion Engine Cold-Start Efficiency: A Review of the Problem, Causes and Potential Solutions." *Energy Conversion and Management* 82: 327–350.

[17] Serrano, J. R., et al. 2021. "Analysis of the Driving Altitude and Ambient Temperature Impact on the Conversion Efficiency of Oxidation Catalysts." *Applied Sciences* 11(3): 1283.

[18] Twigg, M. V. 2011. "Catalytic Control of Emissions from Cars." *Catalysis Today* 163: 33–41.

[19] Tuttlies, U., V. Schmeisser, e G. Eigenberger. 2004. "A Mechanistic Simulation Model for NOx Storage Catalyst Dynamics." *Chemical Engineering Science* 59: 4731–4738.

[20] Zelinsky, R. P., e W. S. Epling. 2021. "Effects of CO and H2O Co-Feed on a Pd/BEA Hydrocarbon Trap." *Catalysts* 11(3): 348.

[21] Zheng, Tingting, Bing Lu, Gavin Harle, Dongxia Yang, Chengxiong Wang, e Yunkun Zhao. n.d. "A Comparative Study of Rh-Only, Pd-Only and Pd/Rh Catalysts." s.l.: s.n.

Sitografia

[22] AVL. URL: https://www.avl.com.

[23] BERU. "Tutto sulle sonde lambda" (PDF). URL: https://www.beru.com.

[24] DieselNet. URL: https://dieselnet.com.

[25] United States Environmental Protection Agency. "Particulate Matter (PM) Basics." URL: https://www.epa.gov/pm-pollution.

[26] Handrich, Michael. 2020. "Oxygen Sensor." URL: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10757452.

[27] InterRegs. URL: https://www.interregs.com

[28] National Institute of Standards and Technology (NIST). URL: https://www.nist.gov

[29] Quattroruote. "Filtro antiparticolato: cos'è, a cosa serve e come si rigenera quando si intasa." URL: https://www.quattroruote.it

Appendice 1

Celle quadrate

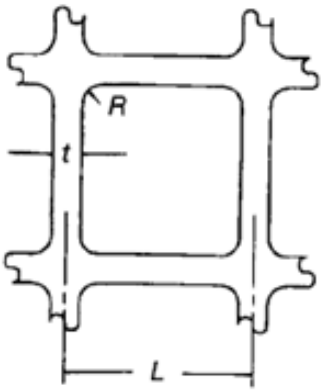


Figure 5.1: Geometria cella quadrata

$$n = \frac{1}{L^2} \quad \text{cells/in}^2$$

$$GSA = 4n\left[(L-t) - \frac{(4-\pi)R}{2}\right] \quad \text{in}^2/\text{in}^3$$

$$OFA = n\left[(L-t)^2 - (4-\pi)R^2\right]$$

$$D_h = \frac{4(OFA)}{GSA} \quad \text{in}$$

$$\rho = \rho_c(1-\varepsilon)(1-OFA) \quad \text{g/in}^3$$

$$TIF = \frac{L}{t}\left(\frac{L-t-2R}{L-t}\right)$$

$$MIF = \frac{t^2}{L(L-t-3R)}$$

$$R_f = \frac{1.775(GSA)^2}{(OFA)^3} \quad 1/\text{in}^2$$

$$H_s = \frac{0.9(GSA)^2}{OFA} \quad 1/\text{in}^2$$

$$LOF = \frac{(GSA)^2}{4\rho_c C_p(1-\varepsilon)\{OFA(1-OFA)\}} = \frac{(GSA)^2}{4\rho_c C_p(OFA)}$$

Celle trinagolari

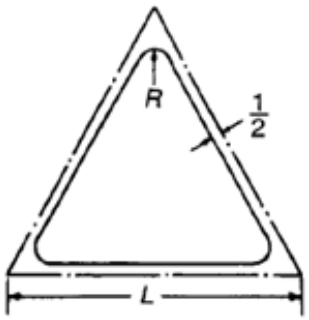


Figure 5.2: Geometria cella triangolare

$$n = \frac{4\sqrt{3}}{L^2}$$

$$GSA = \frac{4\sqrt{3}}{L^2}\left[(L-\sqrt{3}t) + \left(\frac{2\pi}{3} - 2\sqrt{3}\right)R\right]$$

$$OFA = \frac{1}{L^2}\left[(L-\sqrt{3}t)^2 - 4\left(3 - \frac{\pi}{\sqrt{3}}\right)R^2\right]$$

$$D_h = \frac{4(OFA)}{GSA}$$

$$\rho = \rho_c(1-\varepsilon)(1-OFA)$$

$$TIF = 0.82\frac{L}{t}\left(\frac{L-\sqrt{3}t-2\sqrt{3}R}{L-\sqrt{3}t}\right)$$

$$MIF = \frac{2t^2}{L(L-\sqrt{3}t-2\sqrt{3}R)}$$

$$R_f = \frac{1.66(GSA)^2}{(OFA)^2}$$

$$H_s = \frac{0.75(GSA)^2}{OFA}$$

$$LOF = \frac{(GSA)^2}{4C_p\rho_c(OFA)}$$

Celle esagonali

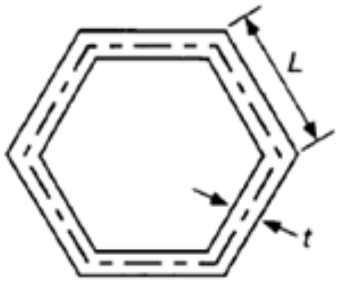


Figure 5.3: Geometria cella esagonale

$$n = \frac{0.384}{L^2}$$

$$GSA = 6n(L - 0.577t)$$

$$OFA = \frac{(L - 0.577t)^2}{L^2}$$

$$D_h = \frac{4(OFA)}{GSA}$$

$$\rho = \rho_c(1 - \varepsilon)(1 - OFA)$$

$$R_f = \frac{1.879(GSA)^2}{(OFA)^3}$$

$$H_s = \frac{0.98(GSA)^2}{OFA}$$

$$LOF = \frac{(GSA)^2}{4\rho C_p(OFA)}$$

Simbolo	**Descrizione**
L	Spaziatura tra le celle, passo della cella
t	Spessore della parete della cella
R	Raggio di raccordo negli angoli interni della cella
n	Densità di celle [CPSI = celle/inch^2]
GSA	Geometric Surface Area [inch^2/inch^3]
OFA	Open Frontal Area [-]
D_h	Diametro idraulico equivalente [inch]
ρ	Densità apparente del monolite [g/inch^3]
ρ_c	Densità della cordierite ($\approx$ 41,15 g/inch^3)
ε	Porosità
C_p	Calore specifico della cordierite
TIF	Thermal Integrity Factor
MIF	Mechanical Integrity Factor
R_f	Geometric Resistance Factor, resistenza fluidodinamica [1/in^2]
H_s	Indice superficie/volume [1/in^2]
LOF	Loss Factor

Table 5.1: Descrizione dei parametri geometrici di un substrato catalitico

Appendice 2

Ciclo di Riferimento

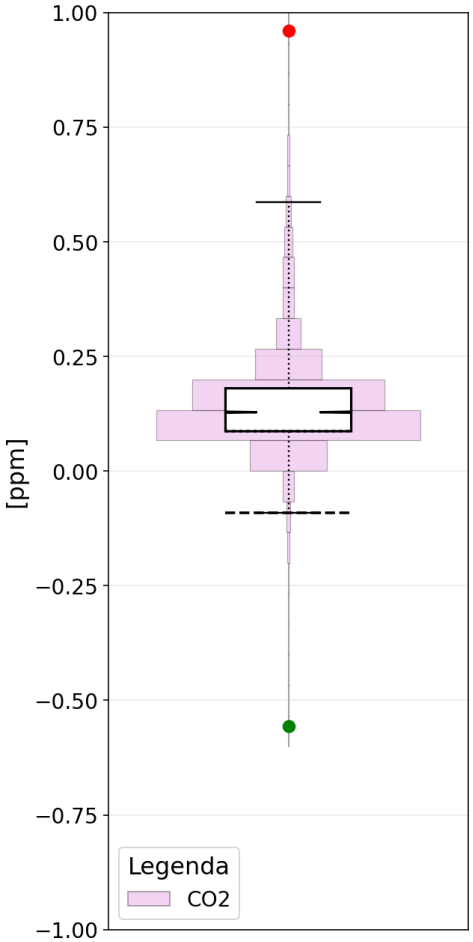


Figure 5.4: Errori CO_2 Ciclo

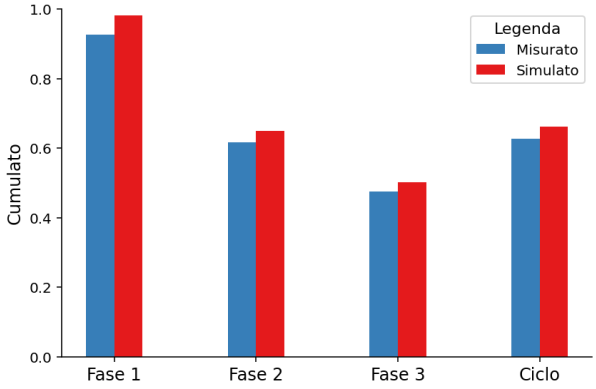


Figure 5.5: Cumulato Fasi-Ciclo CO_2

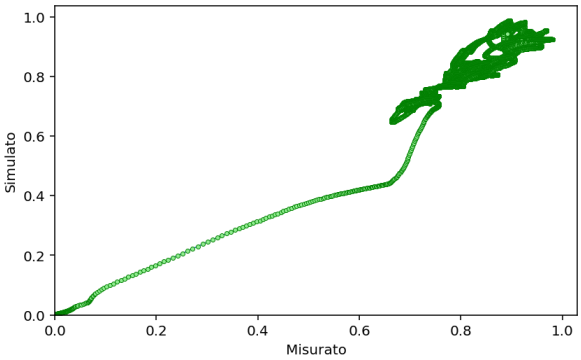


Figure 5.6: Correlation Plot *CAT1INCH*

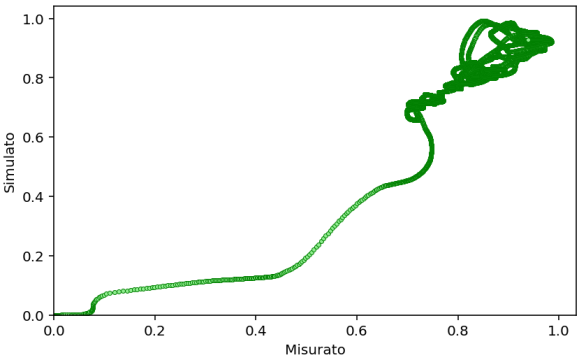


Figure 5.7: Correlation Plot *CAT2INCH*

Ciclo RTS95 0°C 1007hPa

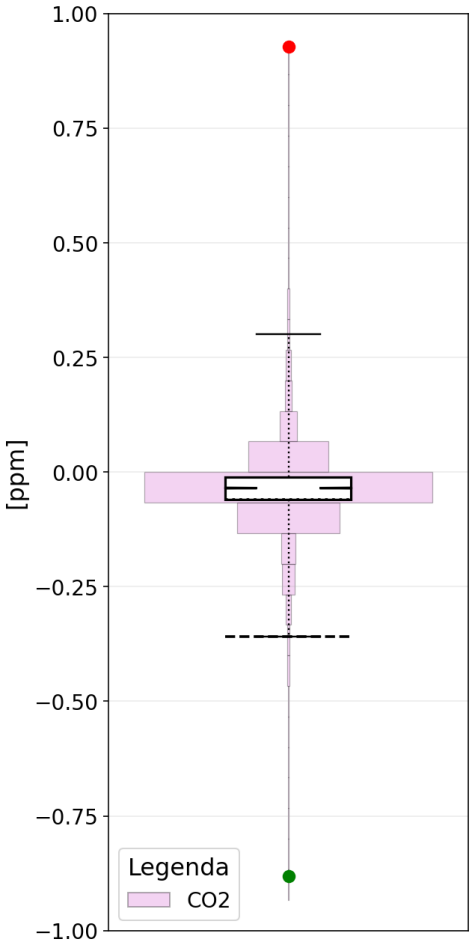


Figure 5.8: Errori CO_2 Ciclo

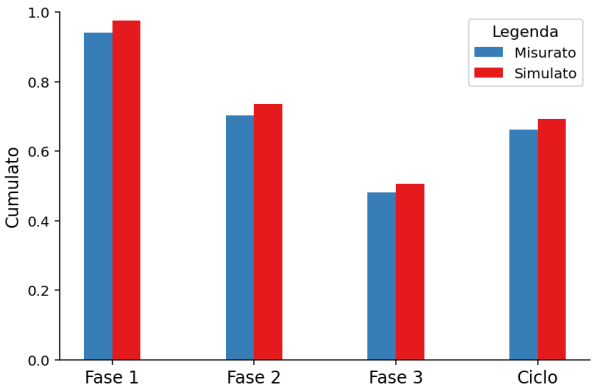


Figure 5.9: Cumulato Fasi-Ciclo CO_2

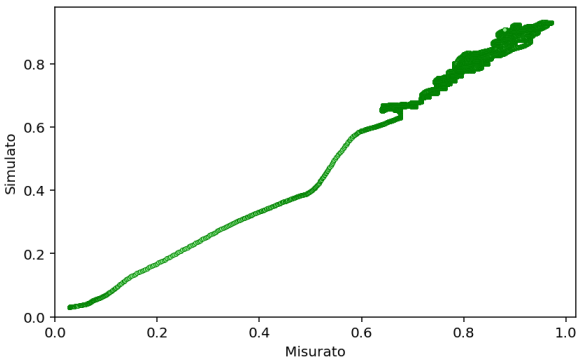


Figure 5.10: Correlation Plot *CAT1INCH*

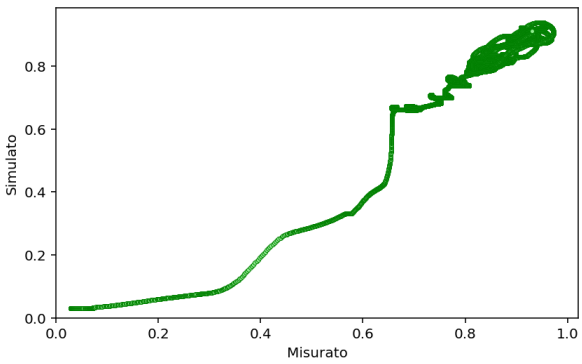


Figure 5.11: Correlation Plot *CAT2INCH*

Ciclo RTS95 23°C 1015hPa

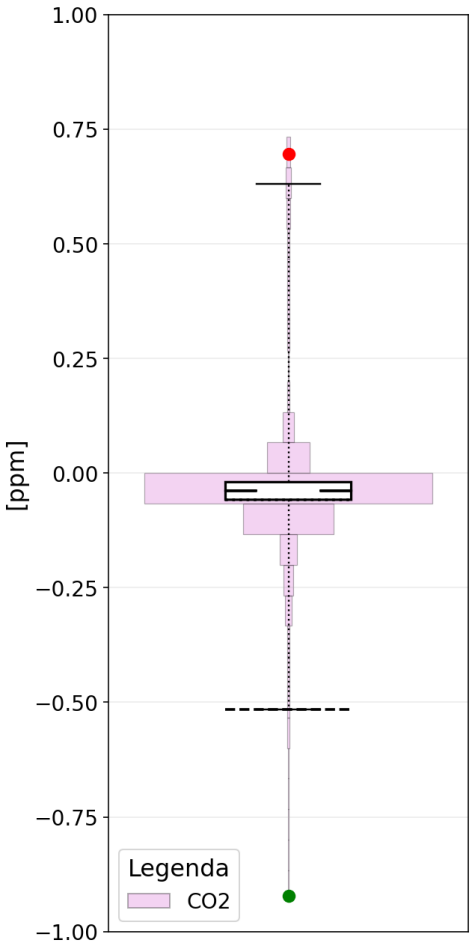


Figure 5.12: Errori CO_2 Ciclo

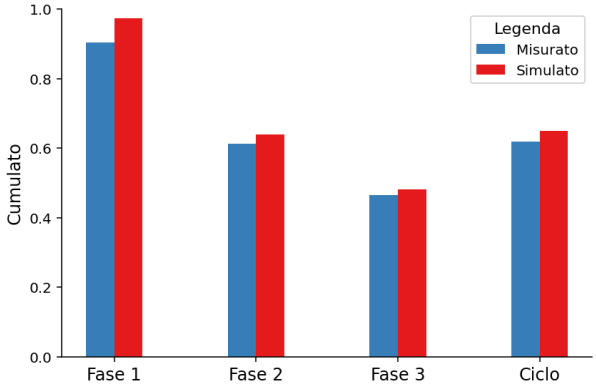


Figure 5.13: Cumulato Fasi-Ciclo CO_2

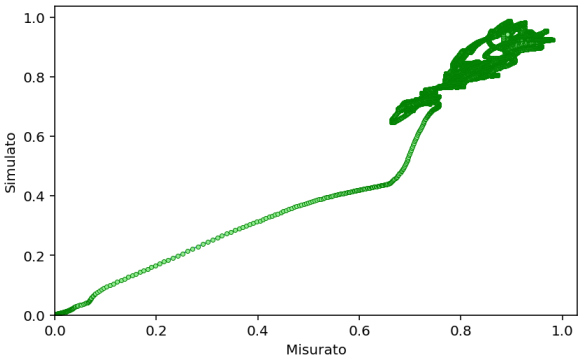


Figure 5.14: Correlation Plot *CAT1INCH*

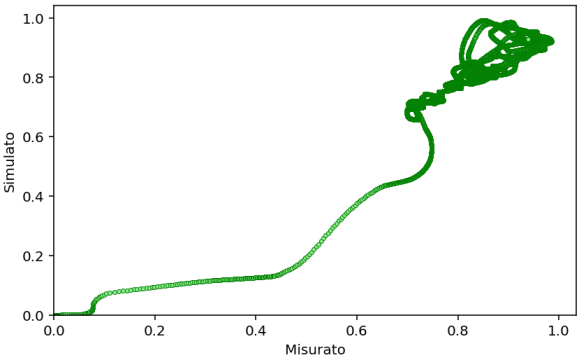


Figure 5.15: Correlation Plot *CAT2INCH*