

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica



**MODELLAZIONE CFD DI SISTEMI
DI ABBATTIMENTO SCR PER
MOTORI A COMBUSTIONE
INTERNA A CICLO DIESEL**

Relatore: Dott. Gianluca MONTENEGRO

**Tesi di Laurea di:
Alessandro SEGALINI, matricola 721671**

Anno Accademico 2008-2009

A nonno Luigi

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare il Prof. Angelo Onorati per avermi dato l'opportunità di realizzare questo lavoro presso il gruppo di ricerca di "Motori a combustione interna". Un sincero ringraziamento va al Dr. Gianluca Montengro per avermi coadiuvato durante tutto lo svolgimento del lavoro con preziosi consigli ed a tutti i ragazzi dell'ufficio dottorandi per aver risposto ad ogni mio minimo dubbio. Un ringraziamento sentito va alla mia famiglia per avermi supportato durante tutto il mio percorso di studi, in particolare ringrazio zio Pinuccio e nonna Lucrezia, mio punto di riferimento durante questi cinque anni di università. Infine desidero ringraziare Valentina che mi ha sempre incoraggiato e supportato, anche nei momenti più difficili, e gli amici del "forno", Nicola e Riccardo, per le belle serate trascorse insieme, a ridere e scherzare.

Sommario

L'impiego di motori Diesel, caratterizzati da minor consumo di combustibile e ridotte emissioni di CO_2 , è una scelta necessaria per un trasporto su gomma più sostenibile. Il maggior problema legato alla combustione magra (con eccesso di O_2), tipica di questi propulsori, è l'elevata emissione di NO_x ($\text{NO}+\text{NO}_2$). Le future norme, che limitano le emissioni dei veicoli, impongono limiti sempre più stringenti, soprattutto per gli NO_x . Per questi motivi la progettazione di sistemi di post-trattamento dei gas combusti, più efficienti e quindi più complessi, necessita di strumenti di modellazione in grado di simulare in maniera completa il processo, dal punto di vista termico, chimico e fluidodinamico, così da ridurre i tempi di progettazione e realizzazione dei sistemi stessi. Lo scopo di questo lavoro di tesi è la realizzazione di un modello 3-D in grado di simulare i processi chimici che avvengono all'interno di un reattore SCR. Dopo uno studio iniziale del processo catalitico selettivo, è stato creato il modello di calcolo sfruttando le potenzialità del software *opensource* OpenFOAM. Il modello è stato realizzato creando delle classi *ex-novo* e modificando classi preesistenti in modo da simulare il processo nel suo complesso. Infine è stato validato il modello confrontando i risultati con i dati ricavati in letteratura ed è stata verificata la buona aderenza dei risultati forniti dal modello stesso rispetto ai dati sperimentali.

Abstract

Diesel internal combustion engines, characterised by a low fuel consumption and reduced CO₂ emission, are a good answer in a world where environmental matters are becoming more and more important. The high NO_x (NO+NO₂) emission is the major problem of the lean combustion (oxygen rich), that occurs in these engines. The emission regulation, limiting the vehicles emissions, are continuously lowering the pollution levels, in particular for the NO_x. For these reasons suitable and efficient catalytic after-treatment processes are studied to reduce the pollutant emissions. With the goal to accelerate the design and realisation time it is very useful a modeling tool that performs a simulation of the complete process: thermal, chemical and fluidodynamic. The purpose of this work is to develop a 3-D model suitable to simulate the chemical process going on in a SCR reactor. After a preliminary study of catalytic selective reduction, the calculation model has been implemented in the OpenFOAM[®] code. The model has been realised building new classes and modifying pre-existing ones in a way to simulate the overall process. Finally with the goal to validate the model have been compared the numerical results to the data available in the literature pointing out a similar trends between the model and the measurements.

Indice

Ringraziamenti	i
Sommario	iii
Abstract	v
Introduzione	1
1 Il sistema SCR	9
1.1 Introduzione	9
1.2 Il reattore termochimico	11
1.2.1 Il supporto strutturato (<i>substrato</i>)	12
1.2.2 Washcoat o carrier	15
1.2.3 Catalizzatore	15
1.3 L'unità di dosaggio e stoccaggio AdBlue [®]	19
1.3.1 L'AdBlue [®]	19
1.3.2 L'Iniettore ed il sistema di dosaggio	20
1.3.3 Il serbatoio di AdBlue [®]	24
2 Gli aspetti termochimici del processo	29
2.1 Le reazioni chimiche	29
2.1.1 La decomposizione dell'urea	30
2.1.2 L'idrolisi dell'acido isocianico	34
2.1.3 Le reazioni SCR	35
2.1.4 L'ossidazione dell'ammoniaca	36
2.2 Caratteristiche del catalizzatore	37
2.2.1 Catalizzatori ternari a base Titanio/Vanadio	37
2.2.2 Fe-zeolite	39
2.2.3 Cu-zeolite	39

2.3	La cinetica chimica delle reazioni SCR	40
2.3.1	Decomposizione dell'urea	43
2.3.2	Idrolisi dell'acido isocianico	43
2.3.3	Ossidazione dell'ammoniaca	44
2.3.4	Reazioni SCR in condizioni stazionarie	45
2.3.5	Reazioni SCR in condizioni non stazionarie	48
3	Il reattore catalitico e le variabili principali	51
3.1	La modellazione del reattore catalitico	51
3.2	Le principali variabili che influiscono sul processo SCR	52
3.2.1	La temperatura della superficie catalitica	53
3.2.2	La space velocity	53
3.2.3	Il rapporto $\alpha = \text{NH}_3/\text{NO}$	54
3.2.4	La concentrazione di NO_2 negli NO_x	55
3.2.5	Il parametro cinetico k	58
4	Il modello CFD del processo SCR	59
4.1	Le caratteristiche generali del modello 3D	59
4.1.1	La discretizzazione del dominio	63
4.1.2	La discretizzazione delle equazioni	64
4.1.2.1	La discretizzazione del termine convettivo	65
4.1.2.2	La discretizzazione della derivata temporale	66
4.1.3	Le equazioni differenziali ordinarie	69
4.1.3.1	Runge-Kutta	70
4.1.3.2	Kaps-Rentrop	71
4.1.3.3	Semi-Implicit Bulirsch Stoer	71
4.2	La realizzazione del modello per il processo SCR	73
4.2.1	Il liquido UREA	74
4.2.2	Il modello chimico del processo	75
4.2.2.1	Il ChemistryModel	76
4.2.2.2	Le modifiche al chemistryModel ed il surface-ChemistryModel	79
4.2.2.3	La definizione delle zone di reazione	81
4.2.2.4	Il calcolo del reactionRate	83
4.2.2.5	Il chemistryReader	85
4.3	Il solutore	85
4.3.1	L'equazione di trasporto delle specie chimiche	87
4.3.2	Il calcolo dell'entalpia	90

5	La validazione del modello	93
5.1	La termolisi di urea e l'idrolisi di HNCO nel reattore catalitico	93
5.1.1	Le caratteristiche del sistema utilizzato per il confronto con il modello	93
5.1.2	Il confronto con il modello di calcolo	95
5.1.3	Prova 1: $SV = 99,000 \text{ [h}^{-1}\text{]}$; $T_{th}=250 \text{ [}^\circ\text{C]}$	103
5.1.4	Prova 2: $SV = 990,000 \text{ [h}^{-1}\text{]}$; $T_{th} = 250 \text{ [}^\circ\text{C]}$	108
5.1.5	Prova 3: $SV = 990,000 \text{ [h}^{-1}\text{]}$; $T_{th} = 350 \text{ [}^\circ\text{C]}$	111
5.2	La riduzione catalitica di NO e l'ossidazione di NH_3	115
5.2.1	Le caratteristiche delle prove sperimentali	115
5.2.2	La definizione del dominio di calcolo, della griglia computazionale e della zona reagente	116
5.2.3	La definizione del modello chimico	117
5.2.4	Le condizioni al contorno ed i parametri iniziali	120
5.2.5	Le proprietà del modello	121
5.2.6	La definizione dei parametri temporali	122
5.2.7	Risultati	122
5.3	La simulazione del processo SCR completo	130
5.3.1	La definizione della geometria e della mesh	130
5.3.2	La definizione del modello chimico	132
5.3.3	La definizione dei parametri cinetici delle reazioni chimiche	133
5.3.4	Le condizioni al contorno	133
5.3.5	Il processo di iniezione	137
5.3.6	Ulteriori settaggi del modello	140
5.3.7	Parametri temporali del modello	141
5.3.8	Realizzazione della simulazione e risultati	141
6	Conclusioni e sviluppi futuri	147
	Bibliografia	150

Elenco delle figure

1	Sistemi di post-trattamento dei gas combusti per il rispetto delle normative EURO	5
1.1	Impianto DPF-SCR per automobile Volkswagen Passat	10
1.2	Impianto SCR automobile Mazda CX-7	11
1.3	Catalizzatore monolitico con matrice a nido d'ape	12
1.4	Supporto monolitico ceramico	13
1.5	Supporto monolitico metallico	14
1.6	Micrografie ottiche di washcoat a doppio strato per reattore monolitico ceramico	16
1.7	Immagine SEM dello spessore di <i>washcoat</i> in un reattore monolitico a nido d'ape con catalizzatore Cu-ZSM-5	16
1.8	Modellazione della dispersione di siti attivi sulla superficie catalitica in un reattore termochimico	18
1.9	Monoliti con washcoat a base di zeolite	18
1.10	Iniettore di urea acquosa	21
1.11	Tre fasi dell' iniezione della soluzione acquosa di urea	22
1.12	Schema del sistema di dosaggio di urea	24
1.13	Pompa di dosaggio digitale	25
1.14	Iniettore brevettato "pending air-cooled"	25
1.15	Serbatoio per AdBlue [®] vettura leggera	26
1.16	Stazione di rifornimento AdBlue [®]	28
2.1	Schema a blocchi del processo SCR	31
2.2	Concentrazioni di urea, H ₂ NCO, NH ₃ all'ingresso del catalizzatore	33
2.3	De-NO _x di tre diversi catalizzatori	40
2.4	Energia di attivazione e variazione di entalpia di una reazione chimica con e senza catalizzatore	42

3.1	Efficienza di conversione di NO_x in funzione dello spessore di parete	52
3.2	De- NO_x vs. Temperatura per catalizzatore monolitico a base di Fe-ZSM-5	56
3.3	Rapporto tra ammoniaca consumata ed NO_x reagito per un catalizzatore monolitico a base di Fe-ZSM-5	57
4.1	Struttura generale di OpenFOAM	60
4.2	Interpolazione della variabile ϕ sulla faccia adiacente a due celle	65
4.3	Estrapolazione di Richardson utilizzata dal metodo SIBS	72
4.4	Trasporto delle specie chimiche tra due celle contigue nel dominio di calcolo	88
5.1	Schema impianto per la simulazione del processo SCR realizzato da Baik et al.	94
5.2	Reattore a sezione rettangolare $12.6 \times 12.6 \times 52.6$ [cm^3]	96
5.3	Griglia computazionale del reattore	97
5.4	Prova 1 - Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore ; reazione di idrolisi	105
5.5	Prova 1 - Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore ; reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica . .	106
5.6	Prova 1 - Concentrazione di urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) all'uscita del reattore ; reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica	107
5.7	Prova 2 - Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore ; reazioni di idrolisi	108
5.8	Prova 2 - Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore ; reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica . .	109
5.9	Prova 2 - Concentrazione di urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) all'uscita del reattore ; reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica	110
5.10	Prova 3 - Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore ; reazione di idrolisi	112
5.11	Prova 3 - Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore; reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica . .	113
5.12	Prova 3 - Concentrazione di urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) all'uscita del reattore ; reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica	114
5.13	Reattore monolitico a sezione rettangolare $11.5 \times 11.5 \times 70$ [mm^3]	116
5.14	Griglia computazionale del reattore monolitico di Figura 5.13 .	117

5.15	Efficienza di conversione di NO al variare dell'energia di attivazione con fattore di frequenza costante e pari a $5 \cdot 10^{10}$ secondi	124
5.16	Efficienza di conversione di NH_3 al variare dell'energia di attivazione con fattore di frequenza costante e pari a $5 \cdot 10^{10}$ secondi	125
5.17	Efficienza di conversione di NO al variare del fattore di frequenza con energia di attivazione costante e pari a 14300 kcal/mol	126
5.18	Efficienza di conversione di NH_3 al variare del fattore di frequenza con energia di attivazione costante e pari a 14300 kcal/mol	127
5.19	Efficienza di conversione di NO ed NH_3 in presenza di ossidazione di ammoniaca caratterizzata da fattore di frequenza $A = 1.5 \cdot 10^6$ [s] ed energia di attivazione $E_a = 19800$ [kcal/mol]	128
5.20	Efficienza di conversione di NO ed NH_3 in presenza di ossidazione di ammoniaca caratterizzata da fattore di frequenza $A = 5 \cdot 10^6$ [s] ed energia di attivazione $E_a = 19800$ [kcal/mol]	128
5.21	Efficienza di conversione di NO ed NH_3 in presenza di ossidazione di ammoniaca caratterizzata da fattore di frequenza $A = 1.5 \cdot 10^7$ [s] ed energia di attivazione $E_a = 19800$ [kcal/mol]	129
5.22	Geometria di reattore catalitico SCR per applicazioni automotive	130
5.23	Mesh della geometria di Figura 5.22	131
5.24	Legge di iniezione costante di 0.04 kg di AdBlue di durata 1 secondo	139
5.25	Evoluzione dello spray a diversi istanti temporali	140
5.26	Concentrazioni di urea gassosa nel condotto di ingresso a diverse sezioni ed istanti temporali	142
5.27	$t = 2.01$ [s] ; $z = 0.12$ [m]	142
5.28	$t = 2.04$ [s] ; $z = 0.33$ [m]	143
5.29	$t = 2.06$ [s] ; $z = 0.45$ [m]	143
5.30	Tasso di variazione della concentrazione massica di HNCO per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico	143
5.31	Tasso di variazione della concentrazione massica di NH_3 per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico (formata per idrolisi di HNCO)	144
5.32	Tasso di variazione della concentrazione massica di NO per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico	144
5.33	Tasso di variazione della concentrazione massica di NH_3 per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico (ridotta per ossidazione)	144

Elenco delle tabelle

1	Limiti emissioni normative EURO, motori Diesel	3
2	Limiti emissioni normative EURO, motori Otto	4
1.1	Composizione del AdBlue [®]	19
2.1	Reazioni principali del processo SCR	36
4.1	Espressioni della conservazione del momento	61
5.1	Parametri cinetici del modello LH - simulazione della termolisi ed idrolisi	98
5.2	Parametri cinetici del modello LH - simulazione della termolisi ed idrolisi	99
5.3	Frazioni massiche e molari con $T_{th} = 250$ °C	104
5.4	Frazioni massiche e molari con $T_{th} = 350$ °C	112
5.5	Parametri cinetici del modello LH - simulazione della riduzione catalitica di NO e dell'ossidazione di NH_3	118
5.6	Parametri cinetici del modello LH - simulazione della riduzione catalitica di NO e dell'ossidazione di NH_3	119
5.7	Frazioni massiche e molari in ingresso al reattore delle specie coinvolte nel processo di riduzione catalitica di NO ed ossidazione di NH_3	121
5.8	Parametri cinetici del modello LH - simulazione del processo completo	134
5.9	Parametri cinetici del modello LH - simulazione del processo completo	135
5.10	Frazioni massiche e molari delle specie che costituiscono il gas in ingresso al sistema SCR	137

Introduzione

Il mercato mondiale dell'auto, anche in questo periodo di crisi, è stato protagonista di un continuo sviluppo. La forte crisi economica che ha colpito l'economia mondiale nel 2008 e 2009 e di cui tuttora, nel 2010, continuiamo a sentire gli effetti ha rallentato questo trend, peraltro controbilanciato dalle misure prese dai governi a sostegno del settore. A questo proposito possiamo ricordare la rottamazione in Italia e la legge promulgata dal presidente Obama negli USA con sigla CARS (Car Allowance Rebate System, cioè sistema di concessione di sconti per l'auto), popolarmente chiamato "cash for clunkers" (contanti per rottami). Una forte crescita del parco auto è stata rilevata nei paesi del Far-East, Cina e India in testa, che in questi ultimi anni sono protagonisti di un forte sviluppo economico accoppiato ad un mercato interno di grandi dimensioni, e quindi di grandi potenzialità. In Cina il 2009 si è chiuso con un rialzo del 49% delle vendite di automobili, bus e camion per un totale di 13,6 milioni di veicoli superando gli Stati Uniti che per oltre 100 anni ne sono stati leader indiscussi. L'India, altro paese emergente, con 1,9 milioni di auto vendute nel 2009 si posiziona appena al di sotto dell'Italia con l'obiettivo di raggiungere i 6 milioni nel 2016. L'Europa si consolida il mercato più grande del mondo, con vendite intorno i 15,5 milioni, considerando oltre ai 15 paesi dell'Ue anche i 10 paesi dell'Est Europa di recente aggiunti. Visti questi numeri si comprende che la quota di inquinamento associata al trasporto su gomma, pubblico e privato, incide in maniera importante sull'inquinamento atmosferico, in misura superiore a quella relativa alla produzione di energia elettrica e di calore. In questo periodo, in cui la riduzione dell'inquinamento globale è un tematica di dibattito tra i paesi di tutto il mondo (basti pensare alla recente conferenza sulla difesa del clima tenutasi lo scorso 7 dicembre a Copenhagen), le principali case automobilistiche devono farsi carico di forti investimenti per lo sviluppo di più efficaci sistemi per il trattamento dei gas combustibili, allo scopo di rendere minime le emissioni di inquinanti in atmosfera, dannose per l'ambiente e per la salute dell'uomo. I principali inquinanti

generati allo scarico dei motori a combustione interna risultano:

- Per i motori Otto in ordine di importanza:
 - CO → prodotti di ossidazione parziale degli idrocarburi e dipendono principalmente dal rapporto aria/combustibile, aumentano all'arricchirsi della miscela e pertanto per miscela stechiometrica risultano elevati.
 - HC → gli idrocarburi incombusti sono generati nel cilindro da fenomeni come lo spegnimento di fiamma (quenching), la combustione parziale o la mancata accensione (misfire). La loro quantità diminuisce all'aumentare del rapporto aria/combustibile (miscele magre) poichè aumenta la quantità di O_2 che garantisce una più completa ossidazione del combustibile. Inoltre si riducono sensibilmete diminuendo l'anticipo all'accensione della miscela.
 - NO_x → gli ossidi d'azoto sono dovuti principalmente all'ossidazione dell'azoto presente nell'aria e la loro concentrazione dipende dalla temperatura massima raggiunta dai gas e dalla concentrazione di ossigeno nella miscela di alimentazione. Il massimo di concentrazione si trova per miscele debolmente magre e l'andamento in funzione del rapporto di equivalenza ($\phi = \frac{\alpha_{st}}{\alpha}$) è opposto rispetto a quello degli HC.
- Per i motori Diesel in ordine di importanza:
 - NO_x → come per i motori otto gli ossidi di azoto sono formati dall'ossidazione dell'azoto contenuto nell'aria attiva ad alta temperatura. Questa condizione viene raggiunta nelle zone debolmente magre che circondano lo spray di combustibile e nel nucleo dello stesso dove si hanno temperature massime ed eccesso di ossigeno.
 - PM → il particolato, che ha un notevole impatto ambientale, è costituito da particelle di carbone generate dalla combustione incompleta e portate in sospensione dai gas di scarico.
 - HC → gli idrocarburi incombusti sono dovuti a parziale ossidazione di combustibile per mancata autoaccensione e propagazione della fiamma causati dalla bassa concentrazione di combustibile alla periferia dello spray e dal contatto con parti fredde della camera di combustione.

- CO → gli ossidi di carbonio, generati dalla incompleta ossidazione degli idrocarburi dovuta a ridotti tempi di residenze e basse temperatura, risultano in basse concentrazioni allo scarico dei motori Diesel visto l'eccesso d'aria con cui il processo di combustione avviene.

Negli ultimi anni l'Europa si è orientata ad un controllo sempre maggiore delle emissioni inquinanti dei motori benzina e diesel, sia per impieghi stazionari che mobili. In campo europeo sono state emanate direttive che definiscono i valori massimi consentiti per le emissioni di particolato, ossidi di azoto (NO_x), ossidi di carbonio (CO) ed idrocarburi incombusti (HC). Tutte le autovetture immatricolate dopo il 01/01/2009 devono rispettare la normativa EURO-V che nel gennaio 2015 verrà sostituita dalla normativa EURO-VI attualmente in fase di definizione. Rispetto alla precedente EURO-IV l'attuale norma presenta livelli di soglia più bassi soprattutto per quanto riguarda le emissioni di ossidi d'azoto NO_x causa di inquinamento ambientale (smog fotochimico) e pericolo per la salute (danni alle vie respiratorie). I livelli massimi di ossidi d'azoto consentiti sono passati da 0,25 g/Km a 0,18 g/Km, soglia destinata a ridursi ulteriormente con l'avvento dell'EURO-VI. In Tabella 1 e 2 sono riportati i limiti di emissioni stabilite dalle normative europee per i motori Diesel e benzina. Il rispetto di tali normative è un obiettivo imprescindibile che ogni casa costruttrice deve conseguire nella realizzazione di un prodotto destinato al mercato europeo. Gli interventi

Inquinante	EURO I (1992)	EURO II (1996)	EURO III (2000)	EURO IV (2005)	EURO V (2009)	EURO VI (2015)
CO	2.72	1.00	0.64	0.50	0.50	0.50
HC	-	-	-	-	-	-
HC+NO _x	0.97	0.7(0.9)*	0.56	0.30	0.23	0.17
NO _x	-	-	0.50	0.25	0.18	0.08
PM	0.14	0.08(0.1)	0.05	0.025	0.005	0.005

Tabella 1: Limiti, espressi in g/km, delle emissioni inquinanti da motori Diesel per autovettura (normativa UE). * I limiti tra parentesi si riferiscono ai Diesel ad iniezione diretta.

principali messi in campo dalle case automobilistiche per la riduzione delle emissioni sono molteplici, oltre ad agire sulla qualità dei combustibili, sul-

Inquinante	EURO I (1992)	EURO II (1996)	EURO III (2000)	EURO IV (2005)	EURO V (2009)	EURO VI (2015)
CO	2.72	2.20	2.30	1	1	1
HC	-	-	0.20	0.10	0.10	0.10
HC+NO _x	0.97	0.50	-	-	-	-
NO _x	-	-	0.15	0.08	0.06	0.06
PM	-	-	-	-	0.005	0.005

Tabella 2: Limiti, espressi in g/km, delle emissioni inquinanti da motori a ciclo Otto per autovettura (normativa UE).

l'alimentazione e sul processo di combustione, per ottenere livelli inferiori ai limiti imposti dalla norma occorre intervenire sui gas di scarico con efficienti sistemi di post-trattamento. Per quanto riguarda i motori otto si utilizzano catalizzatori trivalenti (TWC) che contemporaneamente riducono gli NO_x ed ossidano gli HC e CO e convertitori De NO_x che in presenza di miscele magre permettono di ridurre gli NO_x operazione ottenuta anche mediante ricircolo dei gas combusti (EGR) che permette di ridurre la temperatura massima in camera di combustione. Per i motori Diesel sono necessari il filtro DPF (Diesel Particular Filter) che abbatta le emissioni di particolato mentre per ridurre le emissioni di NO_x si realizza, come per i motori Otto, il ricircolo dei gas combusti EGR (Exhaust Gas Ricirculation) che unitamente all'aumento del rapporto di compressione volumetrico ed all'utilizzo di sistemi per la variazione della fasatura delle valvole contribuiscono alla riduzione delle emissioni dei motori diesel e permettono di rispettare i livelli di soglia definiti dalla normativa. Tali interventi, però, non risultano sufficienti per il rispetto dei limiti imposti dalla futura normativa EURO-VI. Una soluzione per la riduzione delle emissioni, specialmente di ossidi d'azoto, può essere conseguita mediante processi di combustione alternativi HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition), HPLI (Highly Premixed Late Injection) o mediante sistemi di post-trattamento dei gas combusti come appunto il sistema SCR oggetto del presente lavoro. Tale sistema è una delle soluzioni ad oggi più utilizzate e studiate per l'abbattimento degli NO_x . Gli studi iniziali risalgono a più di venti anni fa ed in letteratura si trovano molti articoli che ne descrivono il funzionamento, le caratteristiche e le problematiche.

In questi ultimi anni lo sviluppo e l'ottimizzazione dei sistemi di abbattimento delle emissioni inquinanti nei motori a combustione interna sono risul-

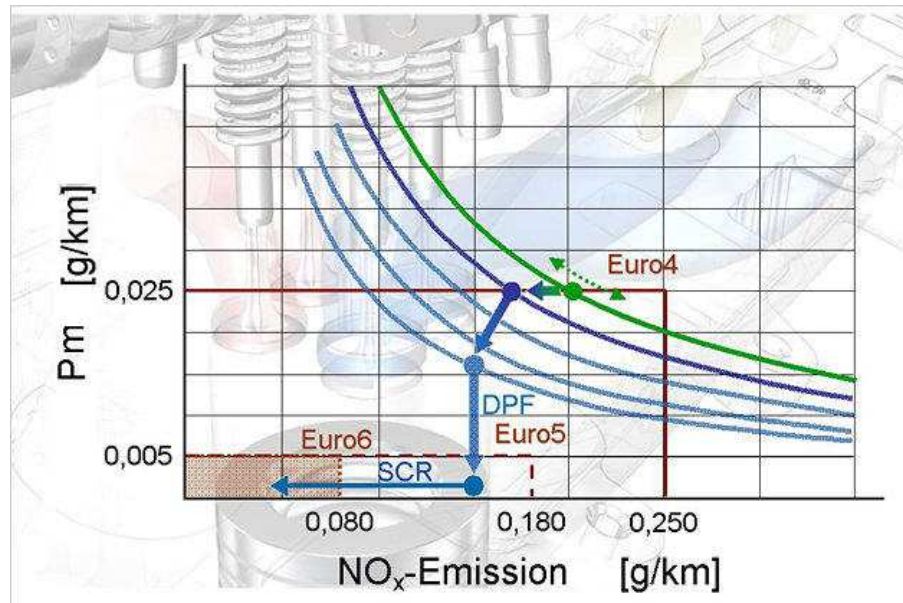


Figura 1: Sistemi di post-trattamento dei gas combusti per il rispetto delle normative EURO

tati strettamente connessi alla realizzazione di codici computazionali in grado di simulare le dinamiche del motore e dei sistemi ad esso associati. Grazie all'utilizzo di questi codici è possibile modellare gli aspetti fisico-chimici del processo ed il comportamento fluidodinamico del fluido di lavoro, rendendo meno onerosa e più flessibile la progettazione in campo motoristico. Questi strumenti di calcolo offrono la possibilità di prevedere le performance del sistema, analizzato al variare delle molteplici condizioni di funzionamento e dei parametri operativi, senza il bisogno di ricorrere a processi produttivi o a lunghe campagne sperimentali, risparmiando tempo e risorse. Tali codici sono, quindi, indispensabile nella progettazione e nel design di un efficiente sistema di post-trattamento dei gas combusti. A seconda della complessità del modello si distinguono due differenti approcci alla modellazione:

- 1-D : codici di calcolo monodimensionale in cui le equazioni fondamentali associate al processo in esame sono risolte lungo una sola direzione. Tale semplificazione del modello garantisce l'ottenimento dei risultati con costi computazionali ridotti, anche se i risultati ottenuti sono affetti da una certa incertezza. I limiti di questo approccio sono legati alla difficoltà di caratterizzare il fluido di lavoro in corrispondenza di geometrie complesse o di brusche variazioni di sezione, caratteristiche,

queste, tipiche nei sistemi di trattamento dei gas combustibili. L'impiego di coefficienti correttivi permette di superare in parte questi limiti ma spesso il risultato ottenuto non è in grado di rappresentare, da solo, tutta la complessità dei processi oggetto della simulazione.

- 3-D: questo approccio viene utilizzato per avere un maggior dettaglio nell'analisi del processo. In questo caso la risoluzione delle equazioni avviene in tutte e tre le dimensioni ed i tempi di calcolo sono tanto maggiori quanto più il modello rispecchia la complessità chimico-fisica del processo.

Pertanto l'approccio monodimensionale è preferibile nell'analisi globale di un sistema costituito da più componenti, visto che in questo caso l'apporto computazionale richiesto da un modello 3-D sarebbe troppo elevato, mentre l'approccio multidimensionale è preferibile nell'analisi di un singolo componente, per il quale è preferibile realizzare un modello il più possibile aderente alla reale dinamica del processo fisico-chimico. L'approccio su cui si focalizza questo lavoro di tesi è il secondo. Lo scopo è la realizzazione di un modello che simulando la termochimica del processo permetta di migliorare le prestazioni dei sistemi SCR con una scelta opportuna dei parametri principali. Il modello è realizzato mediante un codice CFD multidimensionale, OpenFOAM® (Open Source Field Operation and Manipulation), basato sulla discretizzazione del dominio di calcolo con elementi di volume finito, con volume noto, a cui vengono applicate singolarmente le equazioni di conservazione della massa, della quantità di moto e dell'energia e l'equazione del trasporto delle specie chimiche. Il lavoro è stato così articolato:

- Nel Capitolo 1 viene introdotto il sistema SCR e vengono descritte le principali caratteristiche dei componenti che lo costituiscono.
- Nel Capitolo 2 vengono trattati i diversi processi chimici che prendono parte nella riduzione catalitica selettiva a seconda delle condizioni di funzionamento.
- Il Capitolo 3 si focalizza sulle ipotesi ed i parametri operativi alla base della modellazione del reattore.
- La realizzazione del modello basata sul codice CFD multidimensionale è trattata nel Capitolo 4.

- Nel Capitolo 5 vengono mostrati i settaggi delle diverse prove utilizzate per validare il modello ed i risultati ottenuti, confrontati con i dati ricavati dalla letteratura.
- Infine nel Capitolo 6 si traggono le conclusioni e si propongono i possibili sviluppi futuri del lavoro.

Capitolo 1

Il sistema SCR

1.1 Introduzione

Il sistema SCR (Selective Cathalytic Reduction) consiste in una riduzione catalitica selettiva degli ossidi di azoto (NO_x) realizzata all'interno di un reattore catalitico, generalmente con struttura monolitica a nido d'ape. Originariamente sviluppata in Giappone nei primi anni Settanta, per boiler e caldaie industriali per la produzione di energia elettrica, è attualmente considerata la Best Available Control Technology (BACT) per la rimozione degli ossidi d'azoto dai gas di scarico ottenuti dalla combustione di miscele magre negli impianti stazionari. Da circa vent'anni sono stati portati avanti numerosi studi con l'obiettivo di rendere applicabile questa tecnologia agli impieghi mobili. In questi ultimi anni l'applicazione su mezzi pesanti si sta consolidando mentre è ancora in fase di sviluppo per veicoli leggeri, per i quali i vincoli sulle dimensioni e sul trasporto del reagente sono maggiormente restrittivi. Inoltre il processo sviluppato per impianti fissi presenta prestazioni ottimali in un ristretto intervallo di temperatura (300°C - 400°C) e per tale ragione non può essere direttamente impiegato sui veicoli. Infatti in questo caso si necessita di una maggiore stabilità termica del processo che deve garantire un'elevata efficienza di rimozione per un più ampio intervallo di temperatura (150°C - 550°C). Inoltre visti i rischi connessi al trasporto a bordo del veicolo di ammoniaca, fluido estremamente pericoloso perchè corrosivo, tossico ed infiammabile, come agente riducente si impiega una soluzione acquosa di urea (32,5% in peso di urea) commercialmente nota come AdBlue[®], la quale, attraverso un processo di evaporazione e decomposizione termica, libera ammoniaca (NH_3) e acido isocianico ($HNCO$). A sua volta $HNCO$ libera, per

idrolisi, ammoniaca ed anidride carbonica (CO_2). L'ammoniaca realizza la riduzione degli NO_x e tale processo porta alla formazione di azoto ed acqua. Il processo dipende da molteplici parametri tra i quali i più importanti risultano la temperatura a cui avviene la reazione, la velocità, la temperatura e la composizione dei gas di scarico che fluiscono attraverso il reattore, la sua geometria, il rapporto tra ammoniaca introdotta e ossido d'azoto presente. L'impianto SCR presenta tre componenti principali:

- reattore termochimico: a sua volta costituito da:
 - involucro esterno
 - supporto strutturato (ceramico o metallico)
 - washcoat o carrier
 - catalizzatore
- unità di dosaggio AdBlue
- serbatoio di AdBlue



Figura 1.1: *Impianto DPF-SCR per automobile Volkswagen Passat*

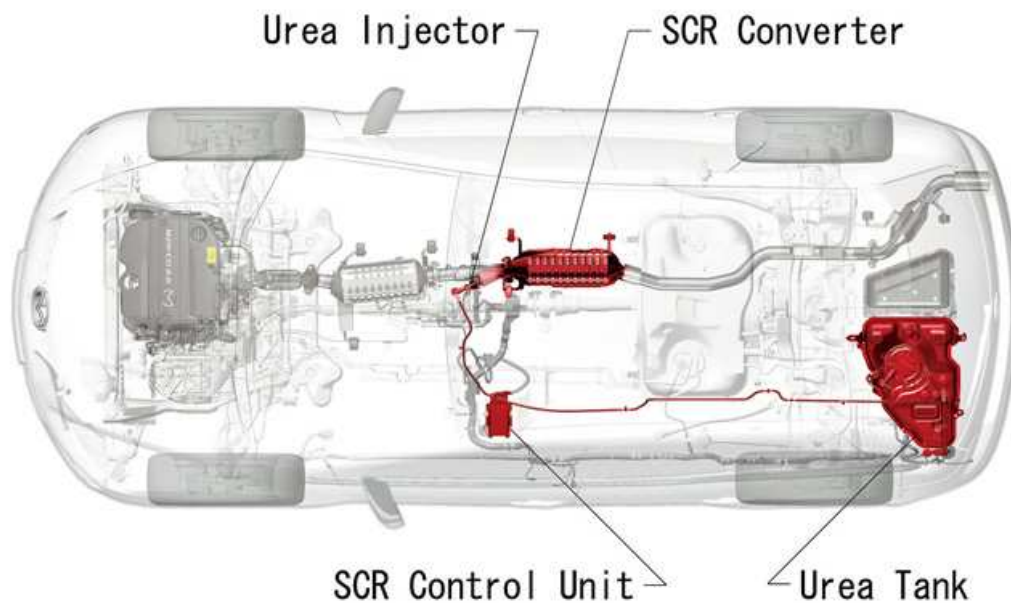


Figura 1.2: *Impianto SCR automobile Mazda CX-7*

1.2 Il reattore termochimico

La realizzazione di reattori SCR per applicazioni mobili rispetto a quelli stazionari deve tener conto di alcuni aspetti:

- Spazio ridotto che vincola il volume del zona catalitica reagente che risulta decisiva quando i carichi e le temperature sono ridotti in conseguenza alla ridotta cinetica delle reazioni.
- Il carico e la velocità del motore subiscono forti variazioni pertanto il flusso di gas cambia rapidamente. La temperatura dei gas di scarico è variabile e l'eccesso d'aria nella miscela con cui il motore viene alimentato comporta un aumento del flusso volumetrico allo scarico. Occorre quindi migliorare l'attività volumetrica del catalizzatore mediante un aumento della densità di cella, cioè del rapporto tra superficie e volume del monolita.

L'obiettivo è quindi la realizzazione di un reattore dal volume ridotto mantenendo un'elevata selettività delle reazioni in un ampio intervallo di temperature. Si distinguono due tipologie principali di reattori chimici:

- **PACKED-BED** : costituito da un contenitore riempito con un catalizzatore solido in modo tale che le reazioni chimiche avvengano sulla superficie del catalizzatore stesso. Le particelle di catalizzatore possono essere contenute in strutture di supporto, come tubi o canali, o semplicemente “ammucchiate” (packed) nel reattore realizzato con un singolo scompartimento. Rispetto agli altri reattori presenta un rapporto *conversione/peso catalizzatore* elevato.
- **MONOLITHIC** : reattore monolitico (= in un solo pezzo) costituito da un elevato numero di canali paralleli disposti in modo da formare una matrice a nido d’ape (*honeycomb*). Rispetto al reattore precedente questo presenta un’ elevata superficie geometrica, ridotte perdite di carico, efficiente trasporto di massa, buona stabilità termica, ottime caratteristiche meccaniche, buona selettività delle reazioni chimiche.

Per le applicazioni SCR risulta largamente diffuso il reattore monolitico con matrice a nido d’ape che garantisce un’elevata superficie attiva favorendo il processo di catalisi.

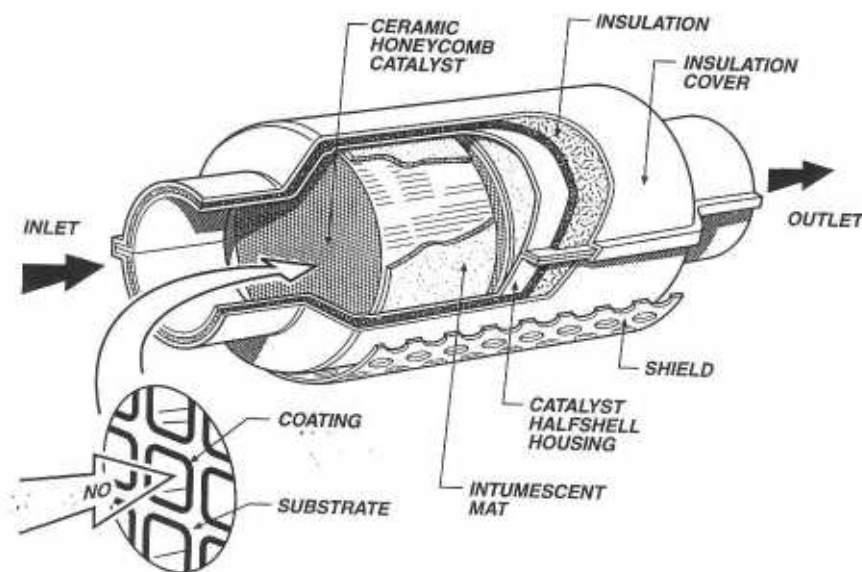


Figura 1.3: Catalizzatore monolitico con matrice a nido d’ape

1.2.1 Il supporto strutturato (*substrato*)

Il substrato monolitico con struttura alveolare può essere:

- ceramico (Figura 1.4) : ottenuto per estrusione ed avvolto da uno strato di materiale termoisolante. Solitamente si realizza in *cordierite* ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) caratterizzato da:
 - elevata resistenza allo shock termico grazie al ridotto coefficiente di espansione termica ($\sim 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).
 - bassa densità pari a $2,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.
 - punto di fusione elevato pari a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - buona compatibilità chimico-fisica con il catalizzatore.
 - problemi legati al contatto con i gas di scarico per la formazione di eutettici basso fondenti con composti del vanadio (V).
 - buona resistenza meccanica (legata alla procedura preparativa).
 - costo ridotto legato alla bassa temperatura di calcinazione ed al costo contenuto dei materiali di partenza.



Figura 1.4: *Supporto monolitico ceramico*

- metallico (Figura 1.5) : realizzato mediante avvolgimento a spirale di due lamine, una ondulata e l'altra piatta, racchiuse in una lamiera tubolare di parete sottile. Si impiegano leghe metalliche refrattarie Fe-Cr-Al caratterizzate da:

- ottima resistenza allo shock termico grazie alla elevata conducibilità termica e resistenza meccanica.
- densità elevata.
- punto di fusione a 1800 °C.
- buona compatibilità con il catalizzatore ma scarsa con i gas di scarico soprattutto in ambiente ossidante sopra i 1100 °C.
- ottima resistenza meccanica a bassa temperatura che si riduce di molto per temperature elevate.
- costo elevato a causa dell'elevata temperatura richiesta per il processo di sintesi e la necessità di atmosfere riducenti.

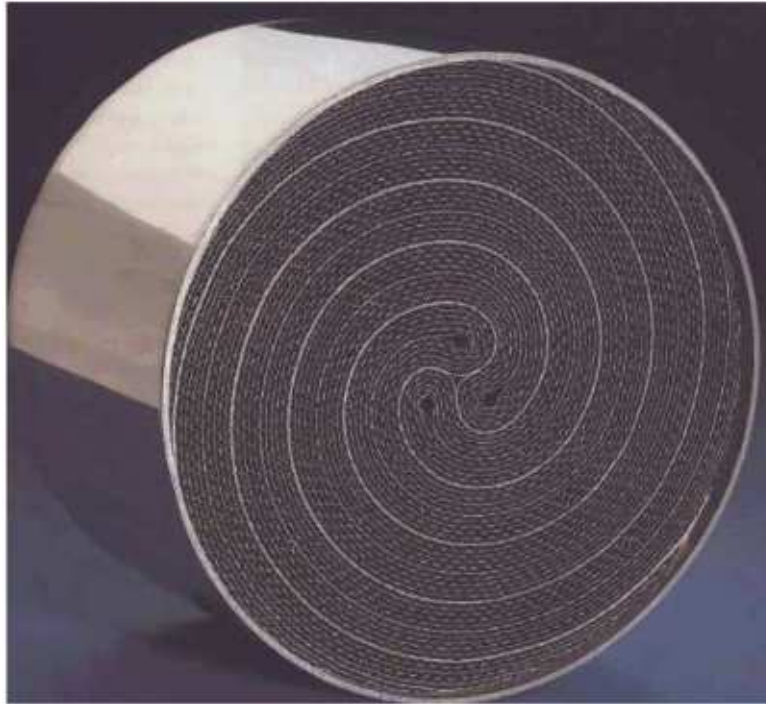


Figura 1.5: *Supporto monolitico metallico*

Il substrato è a sua volta contenuto all'interno di una lamiera d'acciaio a contatto diretto se il substrato è metallico o in caso sia ceramico con interposta lana di vetro con funzione antivibrante, isolante termico e tenuta dei gas di scarico. Tra le due soluzioni per la riduzione selettiva catalitica per applicazioni mobili è generalmente impiegato il substrato ceramico.

1.2.2 Washcoat o carrier

Con lo scopo di aumentare l'area di contatto con i gas di scarico le superfici dei canali che costituiscono il substrato monolitico sono ricoperte con un materiale poroso contenente il catalizzatore oppure esso è parte integrante delle pareti della struttura monolitica. Il catalizzatore viene aggiunto al substrato mediante processi di:

- *estrusione*: presenta massa attiva maggiore, ridotte proprietà meccaniche e attività catalitica ridotta soprattutto a temperature elevate ($\sim 350-400$ °C), inoltre necessita di metodi di preparazione speciali.
- *washcoating*: permette di ottenere densità di cella elevate con spessori di parete ridotti mantenendo ottime proprietà meccaniche. Presentano una ridotta massa attiva che a bassa temperatura comporta un ridotto assorbimento di NH_3 e quindi un minor "ammonia slip". A temperature ridotte (~ 200 °C), però, le performance sono peggiori rispetto ad uno estruso perchè le reazioni procedono principalmente nel centro del reattore (Figura 1.6 e 1.7).

Le principali caratteristiche del washcoat quali caricamento, omogeneità, riproducibilità ed adesione dipendono principalmente dal contenuto di solido, dalla dimensione delle particelle, dal pH, dal potenziale ζ e dalla viscosità dello slurry. Per le applicazioni di SCR il processo più impiegato è il washcoating ed i materiali più utilizzati per ricoprire il substrato sono l'ossido di titanio (TiO) e la zeolite. Per quest'ultima il processo avviene immergendo il monolito di cordierite in una sospensione di zeolite con una ben determinata concentrazione solida. Tale sospensione viene realizzata mescolando una polvere di zeolite con acqua demineralizzata in modo da formare uno slurry stabile ed uniforme. Spesso prima del washcoating si aggiunge alla sospensione di zeolite un legante come "allumina" o "colloidal silica".

1.2.3 Catalizzatore

La prima generazione di catalizzatori SCR per applicazioni mobili era rappresentata da monoliti estrusi con matrice a nido d'ape realizzati in TiO_2 con componenti attivi quali V_2O_5 e WO_3 molto simili ai reattori a base di vanadio impiegati per applicazioni stazionarie. Le sempre più stringenti norme sulle emissioni di NO_x , i problemi legati alla tossicità del vanadio e la necessità di catalizzatori attivi a più alte temperature ha portato all'utilizzo di nuovi

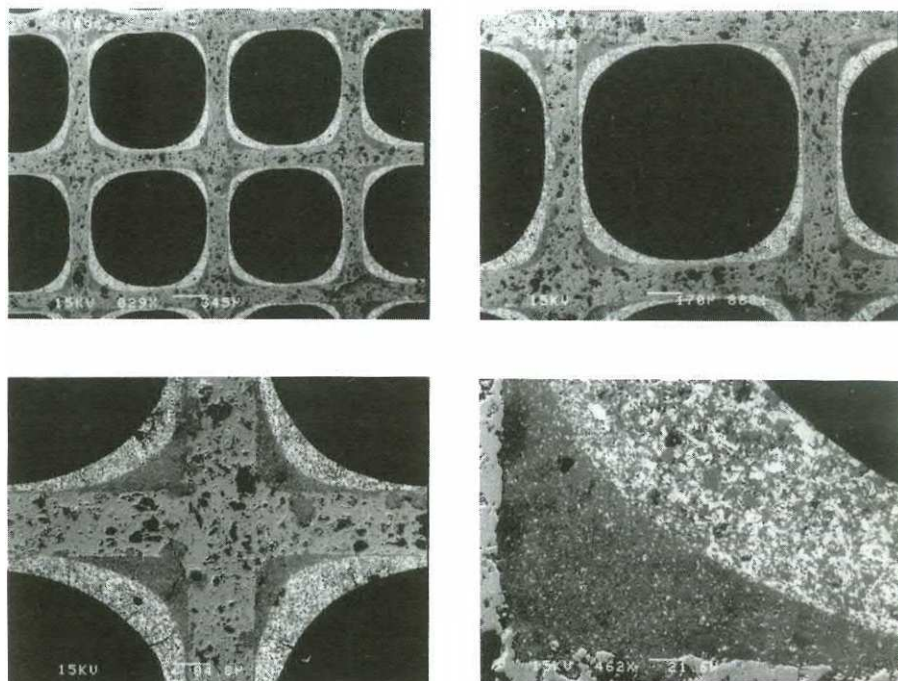


Figura 1.6: *Micrografie ottiche di washcoat a doppio strato per reattore monolitico ceramico*

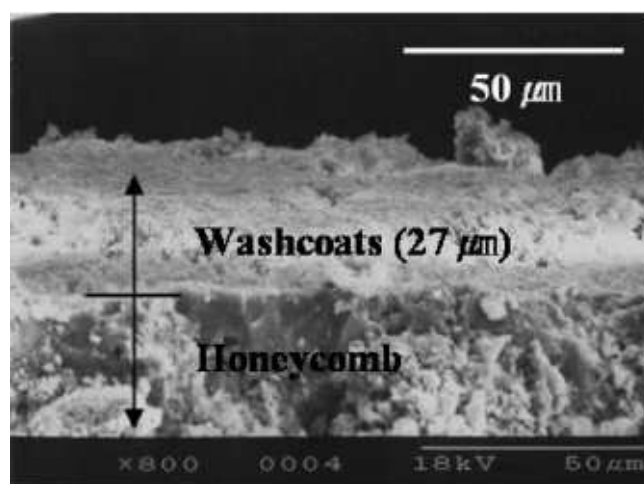


Figura 1.7: *Immagine SEM dello spessore di washcoat in un reattore monolitico a nido d'ape con catalizzatore Cu-ZSM-5*

catalizzatori. Nel caso di reattori SCR mobili il substrato di cordierite è solitamente rivestito con slurry di zeolite. La preparazione del catalizzatore può avvenire in tre modi:

- monolita realizzato in zeolite estrusa → ridotta resistenza meccanica ed efficienza catalitica
- sintesi idrotermica di un film di zeolite sul substrato di cordierite → consente di ottenere uno strato molto resistente di zeolite ma il denso packing e la crescita dei cristalli di zeolite causano un'elevata resistenza alla diffusione.
- washcoating dello slurry di zeoliti → la sua semplicità, la distanza ridotta richiesta per la diffusione dei reagenti per raggiungere i siti attivi catalizzati, l'elevata efficienza catalitica per le reazioni "fast" ed un'elevata selettività ne fanno il procedimento più utilizzato.

La preparazione del catalizzatore può avvenire con differenti tipi di zeoliti (ZSM-5, β zeolite, mordenite e Zeolite Y) con differenti rapporti molari di Si/Al. Molto spesso si realizzano processi che coinvolgono soluzioni contenenti rame (Cu) così da formare una polvere di Cu-ZSM-5 largamente impiegata nei processi di washcoating di reattori monolitici in cordierite per applicazioni SCR mobili, ma studi sono state fatti anche per Cu-faujasite, H-ZSM-5, Fe-ZSM-5 e Fe-zeolite-beta.

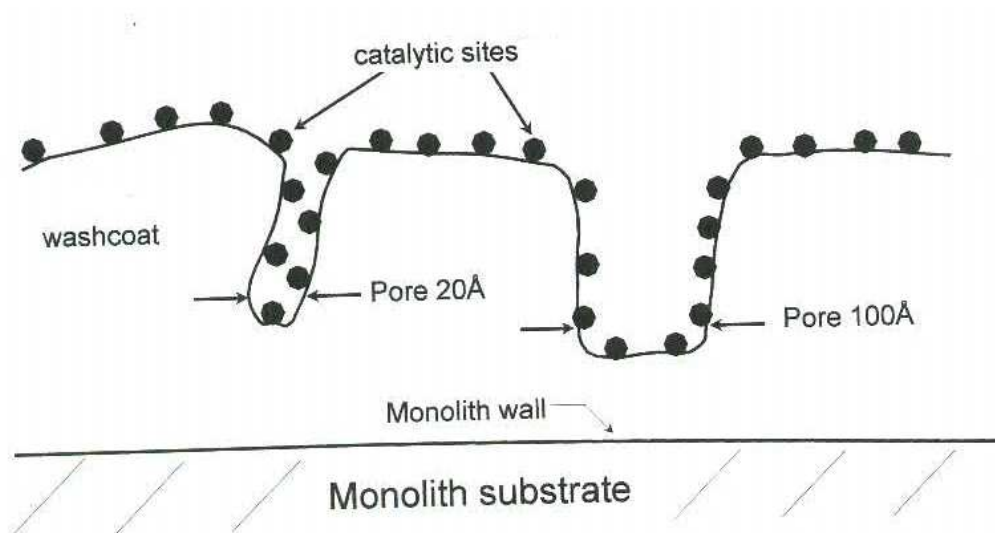


Figura 1.8: Modellazione della dispersione di siti attivi sulla superficie catalitica in un reattore termochimico

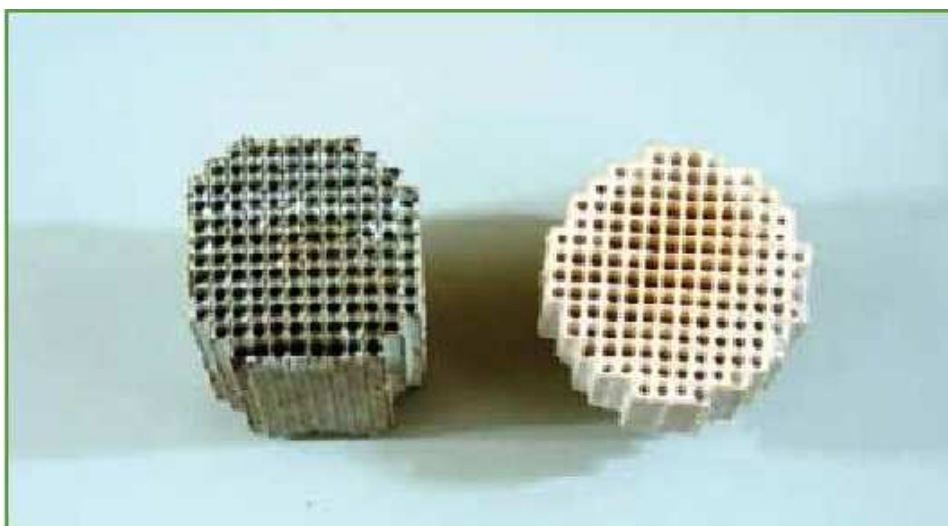


Figura 1.9: Monoliti con washcoat di H-ZSM-5 (bianco) e di CU-ZSM-5 (azzurro)

1.3 L'unità di dosaggio e stoccaggio AdBlue®

Rappresenta uno degli elementi critici del sistema poichè comporta un certo ingombro che in applicazioni mobili risulta importante. Inoltre necessita di un sistema di controllo indipendente che in base alle caratteristiche termochimiche del flusso di gas allo scarico del motore regola il corretto dosaggio di urea in modo da garantire un'efficiente rimozione di ossidi d'azoto limitando il più possibile i residui di ammoniaca allo scarico ("ammonia slip"). Per il processo di riduzione come agente riducente non può essere impiegata direttamente l'ammoniaca per i rischi connessi al trasporto a bordo del veicolo ma si utilizza come carrier una soluzione acquosa di urea commercialmente nota come AdBlue.

1.3.1 L'AdBlue®

Soluzione acquosa di urea con le seguenti caratteristiche:

Denominazione componente	Numero CAS	Formula chimica	%	Classificazione CE
acqua	7732-18-5	H ₂ O	67.5	231-791-2
urea	57-13-6	(NH ₂) ₂ CO	32.5	200-315-5

Tabella 1.1: *Composizione del AdBlue®*

Viene prodotta a livello industriale in conformità agli standard ISO 22241 e DIN V 70070 ed alle normative CEFIC per il corretto funzionamento del sistema SCR. Presenta le seguenti proprietà chimico-fisiche:

- Stato fisico: liquido incolore e inodore.
- pH (peso dell'idrogeno): 9.8-10 (Basico).
- Punto di ebollizione: 100 °C (temperatura di decomposizione).
- Punto di congelamento: -11 °C.
- Pressione di vapore: 6.3984 kPa (48 mm Hg) (a 20 °C).
- Densità: 1.09 g/cm³ (a 20 °C).

Pertanto non presenta problemi legati al trasporto a bordo di veicoli e non necessita di particolari condizioni di stoccaggio. Un aspetto da evidenziare è il punto di congelamento a temperature facilmente raggiungibili specialmente nei mesi invernali, per evitare ciò molti sistemi realizzano un riscaldamento dei condotti che contengono l'urea consentendo l'esercizio per temperature di molto inferiori al punto di congelamento (anche $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'urea può reagire con ipoclorito di sodio o calcio e dar origine al tricloruro di azoto (sostanza esplosiva) inoltre risulta estremamente reattiva con agenti ossidanti, acidi e alcali. Per quanto riguarda il costo dell'AdBlue questo viene calcolato riferendosi a due indici:

- per il 40% sul prezzo dell'Urea (Prill) fob Mar Baltico.
- per il 60% sull'indice dei prezzi al consumo Eurostat.

Il prezzo attuale dell'AdBlue in Europa varia dai 0,60 a 0,80 Euro al litro (IVA inclusa), per prodotto sfuso venduto in stazioni di servizio, in tal caso si considerano i maggiori costi legati alla catena distributiva, e varia in funzione della distanza dai centri di produzione.

1.3.2 L'Iniettore ed il sistema di dosaggio

La soluzione acquosa di urea viene direttamente iniettata nel flusso di gas caldi ($\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) mediante un iniettore posizionato prima dell'ingresso del catalizzatore ed orientato in modo da garantire una corretta distribuzione delle particelle di urea+acqua all'interno del flusso principale. Per i sistemi di dosaggio di urea per applicazioni automotive solitamente i gas di scarico e lo spray presentano le seguenti proprietà:

- Gas di scarico
 - velocità : 5-100 m/s
 - temperatura : 400-1000 K
 - temperatura di parete del condotto : 350-900 K
- Spray
 - diametro medio di Sauter : 20-150 μm
 - velocità di iniezione : 5-25 m/s
 - temperatura di iniezione : 300-350 K



Figura 1.10: *Iniettore di urea acquosa*

Le performance del sistema SCR sono legate ad una corretta iniezione di ammoniaca e quindi è importante che lo spray di AdBlue si distribuisca uniformemente nella corrente di gas in modo da realizzare una completa evaporazione e decomposizione termica. Per realizzare ciò bisogna garantire una elevata qualità dello spray in modo da ottenere un'adeguata distribuzione dimensionale delle particelle. La dimensione delle particelle dipende da più fenomeni:

- Breakup primario
- Breakup secondario
- Evaporazione ed idrolisi
- Interazione tra particelle e parete
- Collisione tra particelle

Il breakup primario si ha quando il liquido appena uscito dall'iniettore comincia a disintegrarsi in particelle. Solitamente il liquido che fuorisce dall'orefizio

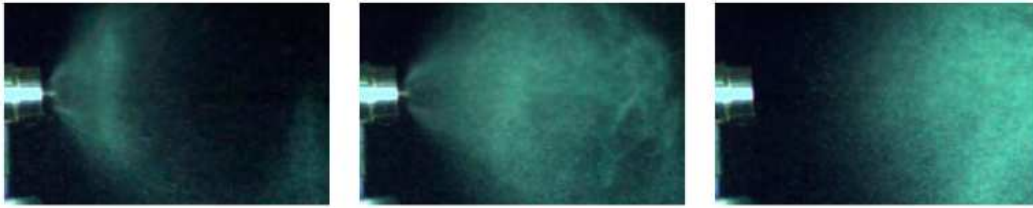


Figura 1.11: Tre fasi dell' iniezione della soluzione acquosa di urea

del iniettore genera un getto contenuto e fenomeni di turbolenza e di cavitazione possono causare fluttuazioni della velocità al suo interno che possono portare ad un getto instabile. All'esterno dell'iniettore si hanno instabilità all'interfaccia liquido-gas dovute all'inerzia e alle forze viscosive, tutto ciò comporta una maggiore formazione di particelle. L'utilizzo di sistemi air-assisted (in cui si inietta urea in una corrente d'aria con elevata velocità) comporta un migliore breakup primario del getto e consente un miglior controllo della qualità del getto e della sua dispersione. Il breakup secondario è causato dalla differente velocità tra particelle e flusso di gas e comporta la formazione di particelle sempre più piccole. Si distinguono due diversi meccanismi di breakup che si distinguono per il parametro aerodinamico We (numero di Weber) secondo il modello di Reitz e Diwark :

$$We = \frac{\rho |u_{gas} - u_{particella}|^2 D_{particella}}{2\sigma_{particella}}$$

dove:

- $\rho \rightarrow$ densità del gas
- $u \rightarrow$ velocità
- $D_{particella} \rightarrow$ diametro della particella
- $\sigma \rightarrow$ coefficiente di tensione superficiale

A seconda del numero di Weber si può avere:

- We basso \Rightarrow "Bag Breakup" : si ha espansione della particella nella zona del getto di bassa pressione che causa il disintegrarsi della particella stessa.
- We alto \Rightarrow "Stripping Breakup" : le particelle di piccole dimensioni vengono strappate dalla superficie delle particelle generate dal breakup primario.

Il breakup secondario aumenta in presenza di particelle di grandi dimensioni e per elevati gradienti di velocità tra fase liquida e gassosa. Se il numero di We è inferiore al valore critico ($We_{cr}=12$) il breakup secondario non avviene. Al contatto con la corrente di gas caldi l'acqua presente in soluzione evapora e l'urea che ne risulta può presentarsi allo stato solido o liquido. Successivamente avviene la reazione di termolisi che porta alla formazione di ammoniaca ed acido isocianico. Quest'ultimo per idrolisi produce all'interno del catalizzatore ammoniaca ed anidride carbonica. Quindi a partire dall'AdBlue si ottiene vapor d'acqua, ammoniaca gassosa che prende parte al processo SCR ed acido isocianico che all'interno del catalizzatore libera per idrolisi ammoniaca gassosa ed anidride carbonica. Un altro aspetto importante che condiziona il processo è l'interazione tra lo spray e le pareti del condotto in cui fluiscono i gas di scarico. Questo fenomeno è assai frequente in presenza di sistemi di dosaggio con iniezione di tipo "air-less" e con condotti di piccolo diametro, caratteristiche tipiche dei sistemi SCR per applicazioni automobilistiche, ed è causa di fenomeni come lo "splashing", raffreddamento locale delle pareti e formazione di film liquido sulla parete del condotto. Quest'ultimo si presenta quando la temperatura scende al di sotto del valore critico ed è causa di problemi al processo di termolisi e porta alla formazione di depositi di melamine davanti all'ingresso del catalizzatore. La formazione di film di liquido sulla parete aumenta al crescere della concentrazione di urea che comporta una maggiore temperatura di saturazione. Se la temperatura della parete risulta maggiore della temperatura di saturazione si ha la formazione di bolle di vapore all'interfaccia liquido-solido che interferiscono con il flusso di calore di superficie. L'interferenza tra spray e parete dipende da una serie di parametri:

- *Proprietà particelle:*
 - velocità
 - diametro

- *Proprietà condotto:*
 - temperatura di parete
 - rugosità superficiale
 - spessore del film di liquido sulla parete

Il sistema di iniezione deve garantire il corretto apporto di urea nel condotto in modo da ottimizzare la conversione di ossidi d'azoto rendendo minima la presenza di NH_3 all'uscita del catalizzatore. L'urea inviata all'ugello dell'iniettore viene prelevata dal serbatoio mediante una pompa comandata dalla ECU (engine control unit) del veicolo o, se presente, dalla ECU integrata nel sistema di dosaggio. Tale sistema è in grado di comunicare con la ECM mediante il network CAN (controller area network) e prevede un sistema di riscaldamento per prevenire il congelamento dell'urea in condizioni di funzionamento a basse temperature. Il sistema è in grado di rilevare la quantità di ossidi di azoto presenti nei gas di scarico ed in base a parametri preimpostati invia mediante la pompa il corretto apporto di riducente all'iniettore. Un esempio a livello commerciale è il sistema NoNOx[®] della Grundfos.

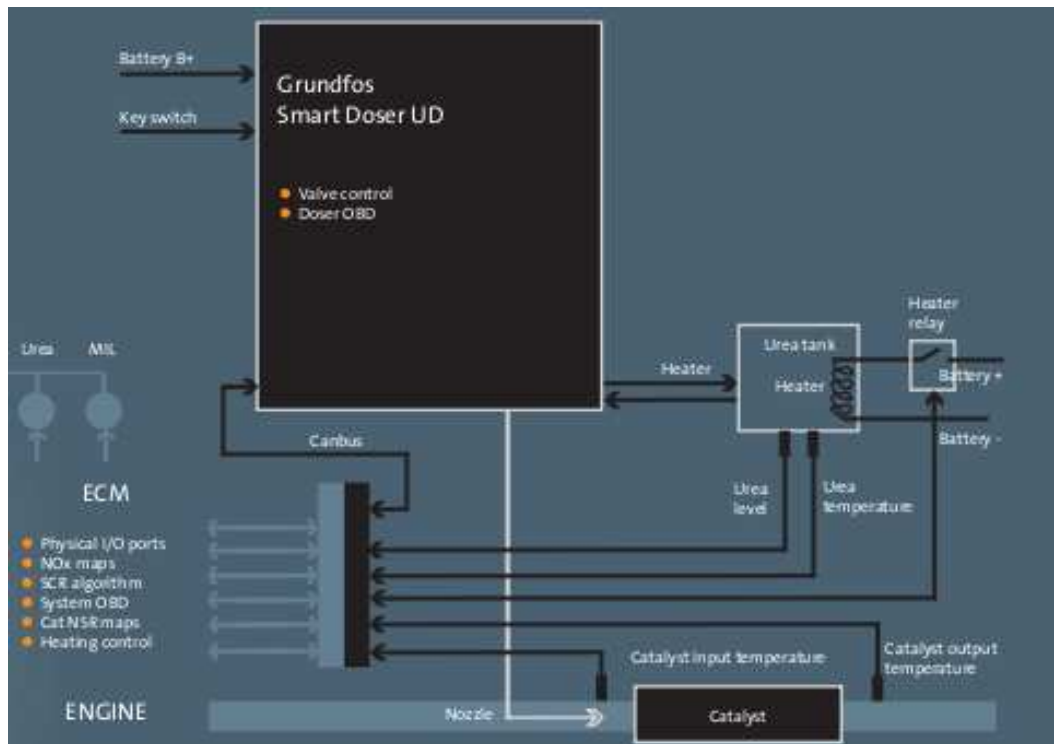


Figura 1.12: Schema del sistema di dosaggio di urea

1.3.3 Il serbatoio di AdBlue[®]

Per attuare la riduzione catalitica è necessario il trasporto dell'agente riducente a bordo del veicolo. Tale aspetto risulta assai problematico soprattutto



Figura 1.13: *Pompa di dosaggio digitale*



Figura 1.14: *Iniettore brevettato "pending air-cooled"*

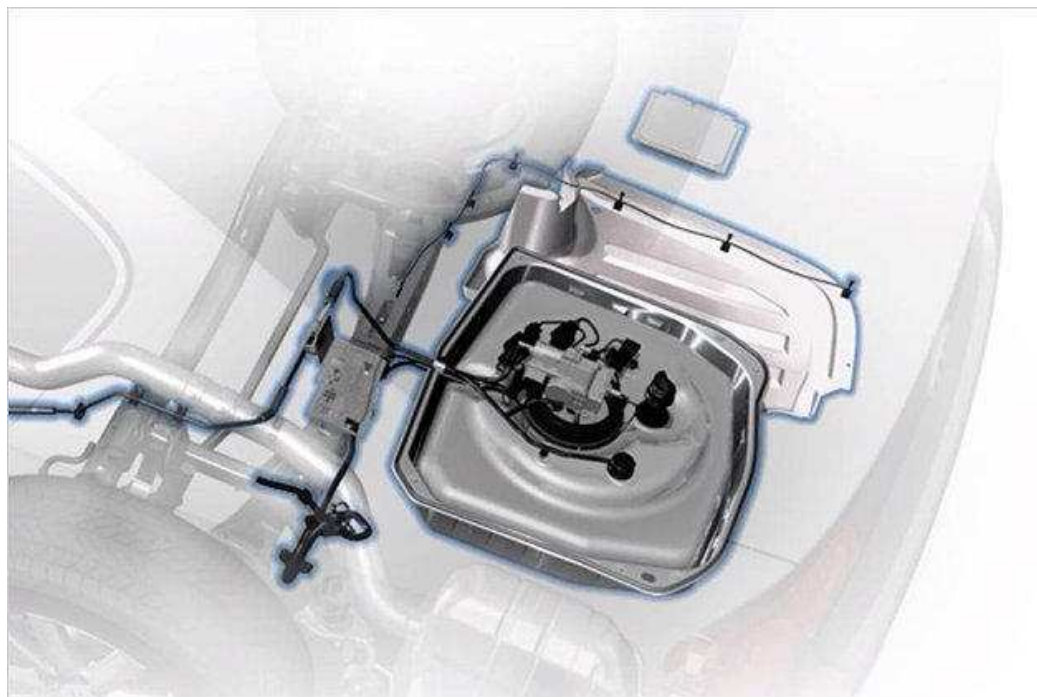


Figura 1.15: Serbatoio per AdBlue® vettura leggera

per quanto riguarda i veicoli leggeri adibiti al trasporto di persone in cui lo spazio è estremamente limitato ma bisogna tenerne conto anche per i mezzi pesanti. Come è stato detto nei paragrafi precedenti l'AdBlue è un fluido sicuro, infatti è classificato con categoria di rischio minima per i materiali trasportabili. Il serbatoio presenta particolari peculiarità ma bisogna tener conto che l'urea è corrosiva per alcuni metalli come acciaio non legato, rame, rame contenente leghe e acciai rivestiti con zinco, ma non presenta nessun problema al contatto con acciai inossidabili e con sostanze plastiche come il polietilene. Il volume del serbatoio è stimato a partire dall'intero volume di carburante del veicolo ed in particolare deve essere il 4% dell'intero volume di carburante per un motore EURO-IV ed il 5% per un motore EURO-V. Ciò significa che 100 litri di gasolio necessitano di 4 litri di AdBlue per un motore EURO-IV e di 5 litri per un motore EURO-V (fonte Volvo Truck Co.). Pertanto non si necessita di continui rabbocchi del serbatoio ed infatti il consumo di reagente è prossimo a quello di altri fluidi secondari impiegati dal motore (es. olio). Pur se non frequente il rifornimento di AdBlue è necessario dal momento che i sistemi di ultima generazione sono progettati in modo da inibire il funzionamento del veicolo nel caso si rilevi l'assenza del reagente.

Nel caso di flotte aziendali il rifornimento può avvenire presso la sede dell'azienda che acquista direttamente da fornitori di AdBlue ma parallelamente si sta diffondendo una rete di distribuzione stradale (es. a febbraio del 2006 Agip ha inaugurato il primo impianto di rifornimento AdBlue nella stazione di Assago Ovest a Milano).



(a) Colonna di rifornimento AdBlue



(b) Erogatore AdBlue

Figura 1.16: Stazione di rifornimento AdBlue®

Capitolo 2

Gli aspetti termochimici del processo

2.1 Le reazioni chimiche

In questo capitolo vengono descritte le principali reazioni chimiche che avvengono nel processo di riduzione degli inquinanti quando viene utilizzato il sistema SCR con iniezione di urea. SCR è l'acronimo di Selective Catalytic Reduction, cioè riduzione catalitica selettiva. Consiste per l'appunto nella riduzione degli NO_x contenuti nei fumi di scarico del motore ad opera dell'ammoniaca. Essa in presenza di opportuni catalizzatori, reagisce preferibilmente con il monossido d'azoto (NO) dissociandolo e portando alla formazione di innocuo azoto (N_2) ed acqua (H_2O). L'agente riducente NH_3 è ottenuto per dissociazione termica dell'urea ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$), dalla quale si genera, oltre ad ammoniaca, anche acido isocianico (HNCO). La formazione di ammoniaca a partire dall'urea ha inizio nel condotto di scarico (nel punto in cui si ha l'iniezione) prima dell'ingresso nel catalizzatore ed, a seconda delle condizioni del flusso, si protrae anche all'interno di esso. La trasformazione dell'urea in ammoniaca può essere incompleta e quindi si possono avere residui di urea allo scarico del veicolo (si parla di concentrazioni dell'ordine di qualche ppm). L'acido isocianico, formato dalla decomposizione dell'urea, porta alla formazione di ammoniaca (NH_3) ed anidride carbonica (CO_2) attraverso un processo di idrolisi. La reazione di idrolisi ha inizio nel catalizzatore ma se la temperatura è elevata può avvenire già nel flusso di gas, prima dell'ingresso nel catalizzatore stesso. Nella zona del reattore in cui è presente il catalizzatore hanno luogo:

- le reazioni di riduzione degli ossidi d'azoto favorite dagli elementi catalizzanti
- la reazione di ossidazione dell'ammoniaca dovuta alla presenza di ossigeno. Questa reazione consente una riduzione dell'ammoniaca presente allo scarico ("ammonia slip") ma nel contempo riduce le prestazioni del catalizzatore diminuendo l'efficienza di conversione degli NO_x . La presenza di ammoniaca a valle del catalizzatore deve essere minimizzata per evitare l'immissione in atmosfera di questo inquinante secondario che, oltre ad essere tossico, con determinate condizioni dei fumi, può generare sali di ammonio all'interno ed all'uscita del catalizzatore. Questi sali possono formare, all'interno del catalizzatore, depositi che ostacolano il passaggio del gas nel reattore con conseguente aumento delle perdite di pressione nel condotto di scarico e riduzione delle prestazioni del motore.

Il progetto del SCR deve, pertanto, garantire che nelle diverse condizioni operative si raggiunga il miglior "trade off" tra il massimo di riduzione degli NO_x ed il minimo livello di "ammonia slip" (minima concentrazione di NH_3 allo scarico del reattore). A tal fine è necessario sviluppare un modello cinetico in grado di determinare il design ottimale e le migliori condizioni operative del reattore SCR. Nello schema a blocchi in Figura 2.1 si riportano i meccanismi principali di un processo SCR che verranno analizzati in dettaglio nei paragrafi successivi.

2.1.1 La decomposizione dell'urea

La soluzione acquosa di urea viene iniettata nel flusso di gas caldi ($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, al contatto con questi si ha l'evaporazione dell'acqua presente in soluzione e la formazione di urea solida o fusa:



L'acqua presente in soluzione ha un effetto negativo sulle prestazioni del catalizzatore perché la sua evaporazione determina una diminuzione della temperatura. Di seguito l'urea si decompone termicamente in ammoniaca ed acido isocianico. La decomposizione termica delle particelle di urea può avvenire attraverso due strade:

1. evaporazione di urea solida o fusa a formare urea gassosa che successivamente si decompone in NH_3 e HNCO in fase gassosa.

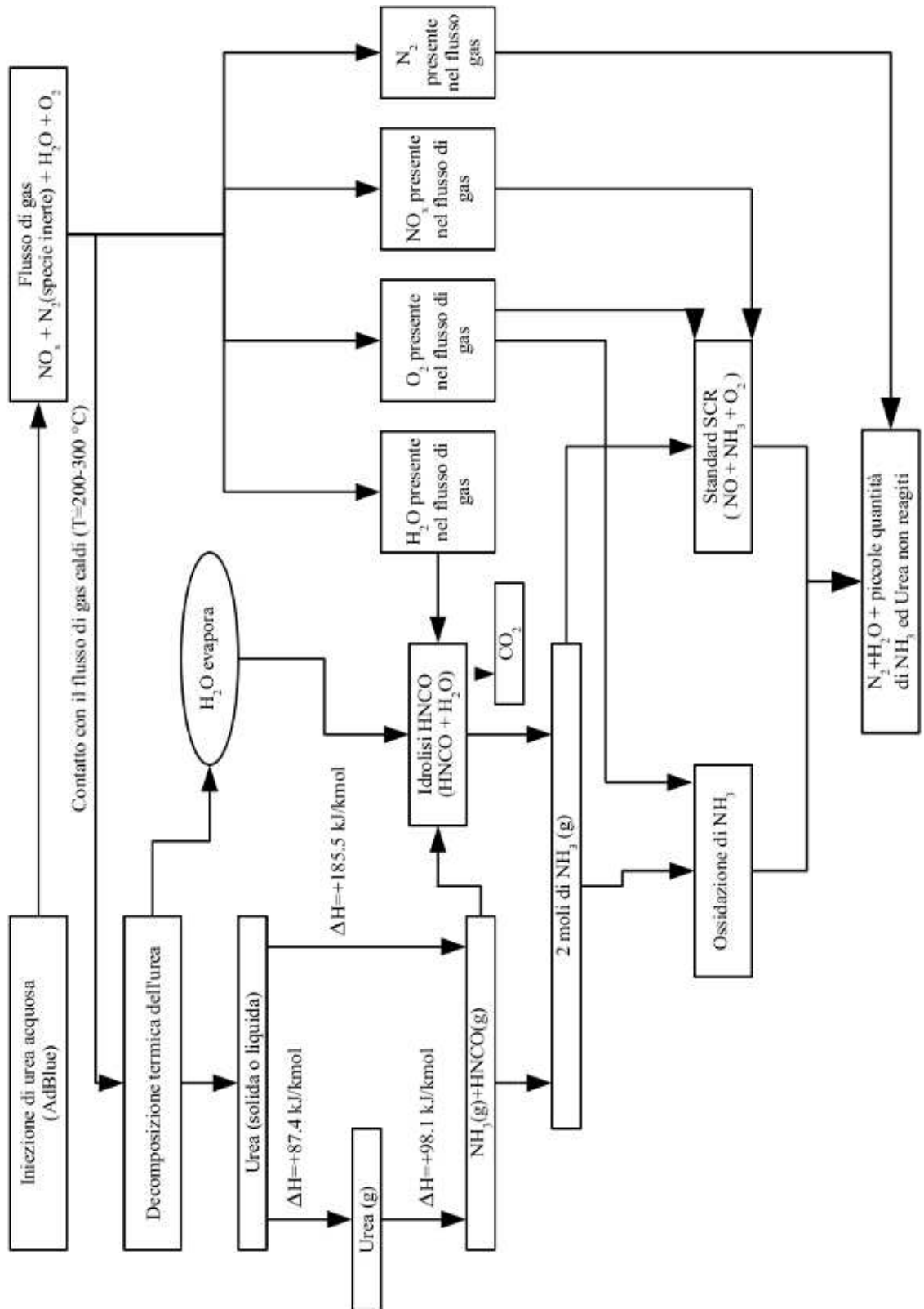


Figura 2.1: Schema dei principali meccanismi del processo SCR

2. direttamente da urea solida o fusa a NH_3 e HNCO

Nel primo caso si ha un passaggio intermedio in cui l'urea sublima:



$\Delta H = +87.4$ kJ/mol (sopra i 413 K) è l'entalpia di sublimazione in condizioni standard (298 K e 1 bar), il calore è trasferito per conduzione dai gas di scarico caldi verso le particelle di urea più fredde. Segue la reazione endotermica di termolisi dell'urea a formare ammoniaca ed acido isocianico:



$\Delta H = +98.1$ (sopra i 425 K).

Questa decomposizione porta ad una riduzione della temperatura della fase gas. L'urea gassosa non è stabile ad elevate temperature pertanto la formazione di NH_3 e di HNCO avviene rapidamente.

Nel secondo caso la situazione dal punto di vista energetico è la stessa. L'urea solida o fusa si decompone direttamente in ammoniaca ed acido isocianico senza passaggi intermedi secondo la reazione di termolisi:



$\Delta H = +185.5$ kJ/mol.

Particelle di piccole dimensioni ed una elevata temperatura dei gas di scarico favoriscono il processo di evaporazione dell'acqua mentre elevate temperature di reazione ed alti tempi di residenza (o ridotte velocità del flusso) permettono il completamento della decomposizione termica dell'urea riducendo la presenza di urea non reagita all'uscita del catalizzatore. La formazione di ammoniaca ed acido isocianico hanno inizio prima dell'ingresso nel catalizzatore ma si completano all'interno di esso. L'urea solida presenta una temperatura di fusione intorno ai 133 °C e la sua decomposizione, in caso di lento riscaldamento, può portare alla formazione di biuretano, triuretano, isocianato di ammonio e, sopra i 180 °C, di acido cianurico. Per evitare la formazione di questi composti di alto peso molecolare bisogna fare in modo che l'aumento di temperatura dell'urea sia estremamente rapido. In tal caso la decomposizione in ammoniaca ed acido isocianico è la reazione principale. È necessario somministrare calore al sistema per garantire il completamento della reazione, in quanto la reazione di termolisi è endotermica ed avviene per temperature intorno ai 200-400 °C. Inoltre, calore aggiuntivo va somministrato per l'evaporazione dell'acqua contenuta nella soluzione. Nel caso di catalizzatori per

applicazioni automotive i problemi principali riguardano lo spazio ed il tempo limitati tra l'iniezione e l'ingresso nel catalizzatore. Se la temperatura non è abbastanza elevata, risultano tempi di residenza minimi per l'evaporazione dell'acqua e per la termolisi dell'urea. La presenza di urea+acqua all'ingresso del catalizzatore comporta una riduzione dell'efficienza di conversione poiché parte della superficie catalitica è malamente impiegata per gli step termici di evaporazione e termolisi. Inoltre ciò comporta maggiori emissioni di ammoniacca ed acido isocianico all'uscita del catalizzatore. In (Figura 2.2) si riportano le concentrazioni di urea, HNCO e NH_3 all'ingresso del catalizzatore al variare della temperatura del flusso di gas. Se la soluzione di urea

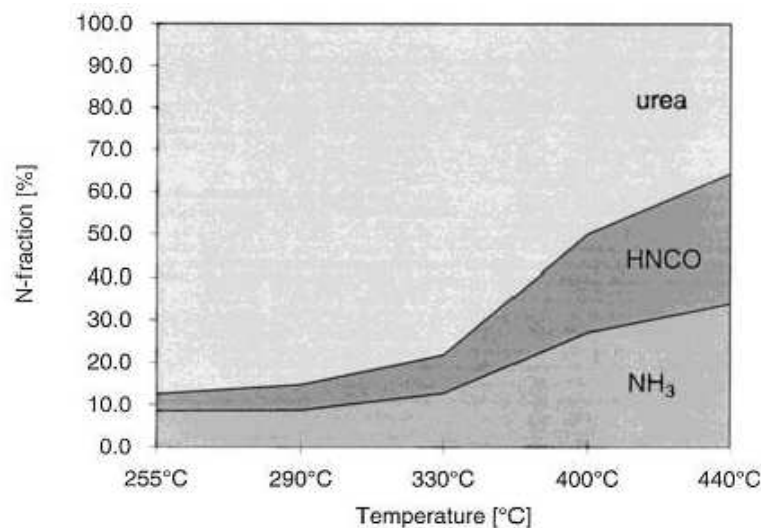


Figura 2.2: Urea, acido isocianico ed ammoniacca in ingresso al catalizzatore al variare della temperatura (tempo di residenza tra iniezione urea ed ingresso catalizzatore pari a 0.09 s a 440 °C)

venisse direttamente iniettata nel flusso di gas caldi, l'energia necessaria alla decomposizione termica comporterebbe un raffreddamento dei gas di circa 10-20 K. Tale diminuzione non è significativa per temperature superiori ai 250 °C, ma per temperature minori causa una riduzione della decomposizione termica dell'urea e contribuisce agli effetti negativi visti prima. Per evitare i rischi legati ad un' incompleta decomposizione termica dell'urea questa può essere realizzata in un reattore separato che viene riscaldato elettricamente. I vantaggi principali di questo sistema sono:

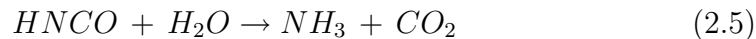
- La temperatura del reattore è svincolata dalla temperatura dei gas di scarico

- Non è richiesto un flusso minimo dei gas di scarico per garantire l'energia termica necessaria alla reazione di termolisi.
- In fase di start-up è possibile aumentare l'energia termica in ingresso in modo da raggiungere più velocemente la temperatura operativa del reattore.

Tale soluzione comporta però un maggiore ingombro ed inoltre il consumo di energia elettrica determina una riduzione di energia meccanica prodotta ed un maggiore consumo di combustibile (per una soluzione acquosa di urea al 32,5% assumendo una riduzione di NO_x di $5 \text{ g/kW}\cdot\text{h}_{\text{mech}}$ si ha una perdita di combustibile di $\sim 3\%$).

2.1.2 L'idrolisi dell'acido isocianico

L'acido isocianico prodotto dalla termolisi dell'urea a sua volta produce ammoniacca attraverso un processo di idrolisi:

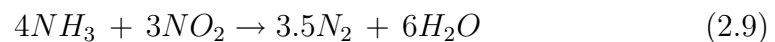
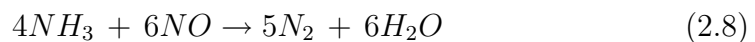
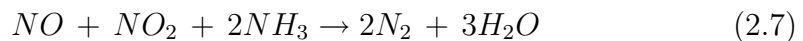
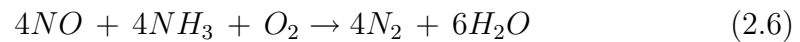


$\Delta H = -95.9 \text{ kJ/mol}$ (sopra i 573 K)

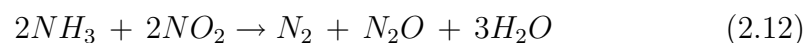
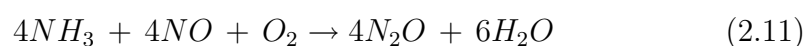
La reazione (2.5) è esotermica e quindi l'equilibrio è spostato sulla parte destra. Tale aspetto è di interesse pratico poichè se si riesce ad avere simultaneamente la termolisi dell'urea e l'idrolisi dell'acido isocianico l'energia termica richiesta dal sistema risulta inferiore ($\Delta H = 185.5 - 95.9 = 89.6 \text{ kJ/mol}$). L'acido isocianico è stabile nella fase gas e solo ad elevate temperature ($\geq 450^\circ\text{C}$) l'idrolisi può iniziare prima dell'ingresso nel catalizzatore anche se, in questo caso, risulta molto lenta. Nel range di temperature usuali ($150\text{-}450^\circ\text{C}$) l'idrolisi dell'acido isocianico si attiva a contatto con superfici di metalli ossidanti che costituiscono il reattore catalitico e presenta un tasso di reazione molto elevato, circa due ordini di grandezza maggiore rispetto a quello delle reazioni di rimozione degli NO_x). È noto che la reazione di idrolisi è una reazione catalitica ed infatti in presenza di catalizzatori (es. Cu-ZSM-5) l'idrolisi del HNCO a formare NH_3 avviene molto rapidamente raggiungendo tassi di conversione maggiori del 95% già per temperature intorno ai 150°C . Anche l'idrolisi del HNCO, come la decomposizione termica dell'urea, è influenzata dalla dimensione delle particelle dello spray iniettato nel flusso di gas ed anche in questo caso le dimensioni ridotte delle particelle e le più alte temperature del gas favoriscono il processo.

2.1.3 Le reazioni SCR

All'interno del catalizzatore hanno luogo le reazioni di riduzione degli ossidi di azoto. Si distinguono quattro diverse reazioni:



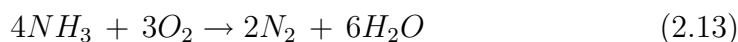
Nella reazione “Standard SCR” (2.6) l'ammoniaca formata dalla decomposizione termica dell'urea e dall'idrolisi dell'acido isocianico (1 mole di urea forma 2 moli di ammoniaca) riduce, in presenza di ossigeno, il monossido di azoto ad innocuo azoto ed acqua. Tale reazione risulta fortemente esotermica ed infatti presenta un variazione di entalpia in condizioni standard pari a $\Delta H = -812.42$ kJ/mol. La presenza di biossido d'azoto nei gas favorisce la riduzione degli NO_x in presenza di ammoniaca secondo la reazione “Fast SCR” (2.7). Per una serie di catalizzatori (a base di vanadio, Cu-ZSM-5, Fe-ZSM-5) è stato osservato che un'ottima conversione degli ossidi di azoto si ottiene con un rapporto NO_2/NO_x di circa il 50%. In presenza di combustione magra (con elevato eccesso di ossigeno) la reazione “Slow NO SCR” (2.8) tra ammoniaca e monossido di azoto in assenza di ossigeno risulta molto lenta e non rilevante, lo stesso vale per la reazione che coinvolge l' NO_2 “Slow NO_2 SCR” (2.9). A basse temperature, inferiori ai 200 °C, l'ammoniaca può reagire con il biossido d'azoto e formare nitrato d'ammonio NH_4NO_3 (2.10) che può depositarsi sul catalizzatore causando una temporanea disattivazione. A temperature elevate il nitrato di ammonio si decompone in HNO_3 ed NH_3 . Inoltre concentrazioni elevate di NO ed NO_2 in presenza di NH_3 possono portare ad incompleta riduzione degli ossidi d'azoto ed alla formazione di N_2O (2.11 e 2.12). Pertanto all'interno del catalizzatore, oltre alle tre reazioni sopra indicate, desiderabili poichè consentono la rimozione di ossidi d'azoto con la produzione di specie innocue, a seconda delle condizioni operative, si possono avere tre reazioni indesiderabili:



Occorre anche tenere conto delle variazioni di concentrazione dell'acqua e dell'ossigeno che influiscono sui processi in maniera differente. L'acqua promuove l'assorbimento di NO_2 e ne blocca la decomposizione, non ha effetti sulla reazione "Standard" ma promuove la reazione "Fast". L'ossigeno, invece, inibisce l'assorbimento e la decomposizione di NO_2 , favorisce la reazione "Standard" ma non ha effetti sulla "Fast".

2.1.4 L'ossidazione dell'ammoniaca

All'interno del catalizzatore oltre alla riduzione degli ossidi di azoto per effetto dell'ammoniaca la concentrazione elevata dell'ossigeno determina un'ossidazione dell'ammoniaca stessa secondo la reazione SCO (Selective Catalytic Oxidation), ossidazione catalitica selettiva dell'ammoniaca a formare azoto:



L'ossidazione risulta attiva per temperature superiori ai $350\text{ }^\circ\text{C}$ e procede molto selettivamente formando azoto ed acqua. Tale reazione da una parte è desiderabile perchè permette di ridurre all'uscita del catalizzatore le concentrazioni di una sostanza tossica come l'ammoniaca senza produrre specie indesiderate. Comporta, però, una riduzione dell'efficienza di conversione a temperature elevate a causa della diminuzione di concentrazione di NH_3 nel gas. Per quanto riguarda l'effetto delle diverse concentrazioni di acqua e di ossigeno risulta che l'acqua ha un effetto inibitorio sull'ossidazione dell'ammoniaca mentre l'ossigeno la favorisce.

In Tabella 2.1 sono riportate le principali reazioni che avvengono nel processo SCR al di fuori ed all'interno del catalizzatore.

Reazione	Descrizione
$\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2 \rightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$	Decomposizione termica dell'urea
$\text{HNCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$	Idrolisi dell'acido isocianico
$4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Standard SCR
$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Fast SCR
$2\text{NH}_3 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	ossidazione ammoniacca

Tabella 2.1: Reazioni principali del processo SCR

2.2 Caratteristiche del catalizzatore

Le reazioni che avvengono all'interno del reattore SCR sono reazioni catalitiche e oltre ad essere influenzate dalla velocità del flusso di gas, legato al tempo di residenza, e dalla temperatura dipendono dalla tipologia di catalizzatore impiegato. Dagli studi precedenti risulta che per i veicoli pesanti e leggeri inizialmente sono stati impiegati catalizzatori a base di titanio e vanadio ($V_2O_5-WO_3/TiO_2$). La scarsa stabilità del titanio ad alta temperatura e le più severe norme sulle emissioni di NO_x , da raggiungere a temperature di esercizio sempre più basse, hanno condotto all'utilizzo di catalizzatori a base di zeolite con l'aggiunta di metalli come il rame (Cu-ZSM-5) ed il ferro (Fe-ZSM-5). L'attività delle reazioni all'interno del reattore varia a seconda del tipo di catalizzatore.

2.2.1 Catalizzatori ternari a base Titanio/Vanadio

I catalizzatori ternari a base di titanio/vanadio impiegati in applicazioni mobili sono il $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ ed il $V_2O_5-MoO_3/TiO_2$ nei quali il washcoat è costituito da ossido di titanio nella forma "anatase" (TiO_2) che supporta come componenti attivi l'ossido di vanadio (V_2O_5) e l'ossido di tungsteno (WO_3) o di molibdeno (MoO_3). Il vanadio risulta attivo nella riduzione degli ioni nitrati (NO_3^-) mentre il tungsteno ed il molibdeno, presenti in quantità elevate (circa 10%) agiscono sia dal punto di vista chimico, allargando il campo di temperatura delle reazioni SCR, sia dal punto di vista strutturale, migliorando le caratteristiche meccaniche e morfologiche del catalizzatore. Tali catalizzatori risultano molto più attivi nelle reazioni SCR per basse temperature rispetto a quelli binari, a parità di carico di vanadio, ed inoltre l'intervallo di temperatura in cui si realizza una buona conversione è più ampio. Dagli studi effettuati è stato riscontrato nelle reazioni SCR un effetto di legame tra gli ossidi di vanadio e di tungsteno (o molibdeno) dovuto alla presenza di interazioni elettroniche tra gli ossidi di superficie V-W e V-Mo, le quali incidono sulle proprietà redox del catalizzatore. Rispetto ai catalizzatori a base di zeoliti presentano una capacità di assorbire ammoniaca più bassa soprattutto nelle zone di alta temperatura ed una elevata accumulazione di ioni nitrati (NO_3^-) formati dalla disproporzione di NO_2 (2.14). L'ossidazione di NO per questo tipo di catalizzatore non è significativa e non si ha formazione di ossido nitroso (N_2O) neanche per temperature elevate. Risultano molto attivi nell'ossidazione dell'ammoniaca ed a quest'ultima si può imputare un

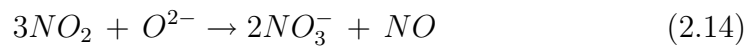
effetto inibitorio sulla conversione di NO che è visibile a basse temperature. Questi catalizzatori sono caratterizzati da un ciclo catalitico associato a due differenti tipi di siti del vanadio:

1. siti acidi di Brønsted o di Lewis dove l' NH_3 è assorbito.
2. siti redox di superficie dove l'ammoniaca è attiva e reagisce con gli ossidi d'azoto.

Ramis et al. ha proposto un meccanismo dove l'ammoniaca viene adsorbita in siti acidi di Lewis ed attivata così da formare ammide NH_2 . L'ammide reagisce con NO gassoso portando ad un aumento delle specie intermedie (nitrosamide) che si decompongono in azoto ed acqua. Topsøe ha proposto un meccanismo analogo in cui l'ammoniaca viene adsorbita in siti acidi di Brønsted. La chiusura del ciclo comprende la riossidazione di questi siti ad opera dell'ossigeno gassoso. Pertanto sulla superficie del catalizzatore esistono due tipi di siti responsabili di differenti funzioni catalitiche, adsorbimento-desorbimento di ammoniaca e reattività NH_3+NO . L'ammoniaca viene, infatti, adsorbita in maniera significativa in questi catalizzatori mentre l'NO reagisce nella fase gas. L'effetto inibitorio dell'ammoniaca sulla reazione SCR è stato osservato per basse temperature (intorno ai 200 °C) nelle quali spesso operano i sistemi di post-trattamento dei gas di scarico dei veicoli e viene imputato principalmente alla competizione tra l'ammoniaca adsorbita e l'NO presente nei siti attivi. A basse temperature l' NH_3 viene adsorbita all'interno degli stessi siti dove l'NO è attivato. All'aumentare della temperatura ed al diminuire delle concentrazioni di NH_3 ed NO tale effetto risulta sempre meno evidente fino a scomparire, si assiste quindi ad un incremento dell'attività SCR e ad un contemporaneo esaurimento dell'ammoniaca adsorbita. La presenza di concentrazioni elevate di ossigeno promuove le reazioni SCR per l'intero intervallo di temperature ed inoltre favorisce il processo di riossidazione del catalizzatore che avviene secondo il meccanismo di Mars-Van Krevelen o il meccanismo redox e rappresenta il limite per le reazioni in gioco quando la temperatura è bassa. L'acqua, invece, non influisce sul sistema per temperature inferiori ai 250 °C ma oltre tale valore determina un aumento nella conversione del monossido d'azoto. Questo è principalmente dovuto all'effetto inibitorio del H_2O nei confronti della reazione di ossidazione dell'ammoniaca. Pertanto sopra i 250 °C un aumento nella concentrazione dell'acqua determina un minor tasso di ossidazione dell'ammoniaca che comporta una maggiore concentrazione dell'ammoniaca disponibile a reagire con l'NO.

2.2.2 Fe-zeolite

Per questo catalizzatore non si ha formazione di N_2O per NO_x costituiti al 90% da NO e l'efficienza di conversione è caratterizzata da un andamento monotono in funzione della temperatura. Risente dell'effetto inibitorio dell'ammoniaca sulla conversione di NO ed è caratterizzato da un massimo di conversione indipendente dalla temperatura ma legato esclusivamente al rapporto NO_2/NO_x che risulta ottimale in corrispondenza del 50%. In questo caso la "Fast-SCR" è la reazione prevalente. L'aggiunta di NO_2 fino al valore ottimale permette di raggiungere rapidamente conversioni elevate, in particolare a basse temperature, e ciò è dovuto alla scarsa attività della reazione "Standard-SCR". Non si denota un significativo adsorbimento di NO mentre l' NO_2 adsorbita è soggetta ad un processo di disproporzione:



che risulta dalla somma di due reazioni:



Questo processo porta alla formazione di nitrati di superficie (NO_3^-) ed ad 1 mole di NO ogni 3 moli di NO_2 , il cui adsorbimento risulta ridotto per temperature elevate. La capacità di accumulare nitrati di superficie attraverso la disproporzione di NO_2 non è una peculiarità dei catalizzatori a base zeolite mentre è stata osservata per i catalizzatori ternari a base di titanio. L'adsorbimento di NO_2 risulta favorito dall'acqua ed inibito dall'ossigeno e l' NO_2 adsorbito può reagire con l'ammoniaca portando alla formazione di nitrato d'ammonio (2.10). Inoltre è caratterizzato da un elevato adsorbimento di NH_3 , soprattutto a basse temperature (essendo il processo esotermico), che porta alla formazione di ammoniaca assorbita molto stabile a temperature elevate. Tale processo di assorbimento di ammoniaca non è influenzato dalle concentrazioni di acqua ed ossigeno.

2.2.3 Cu-zeolite

Per il catalizzatore Cu-zeolite si ha formazione, se pur in minime quantità, di N_2O ma risulta molto più attivo nella conversione di NO_x di quello contenete ferro. L'andamento della conversione di NO risulta piatto tra i 250-350 °C con

un forte aumento a temperature maggiori ed è molto meno sensibile al rapporto NO_2/NO_x , infatti un'ottima efficienza di conversione viene raggiunta già a basse temperature grazie ad un'elevata attività della "Standard-SCR". A differenza del catalizzatore contenente ferro il Cu-zeolite non sembra risentire dell'effetto inibitorio dell'ammoniaca e presenta una più elevata capacità di adsorbimento dell' NH_3 . Inoltre forma più stabili nitrati di superficie, elementi intermedi in grado di ridurre NO nella reazione "Fast", in maniera più efficiente rispetto alla reazione "Standard", mentre vengono ridotti dall'ammoniaca a temperature intermedie quando l'NO non è presente nel gas (reazione 2.9). In Figura 2.3 è riportata la conversione di NO_x per tre tipologie di catalizzatore: a base di platino (utilizzato per la riduzione di NO a basse temperature $< 200^\circ$ o per l'ossidazione di CO ed HC), di vanadio (catalizzatore binario) e di zeolite (attualmente i più utilizzati per il processo SCR nei Diesel).

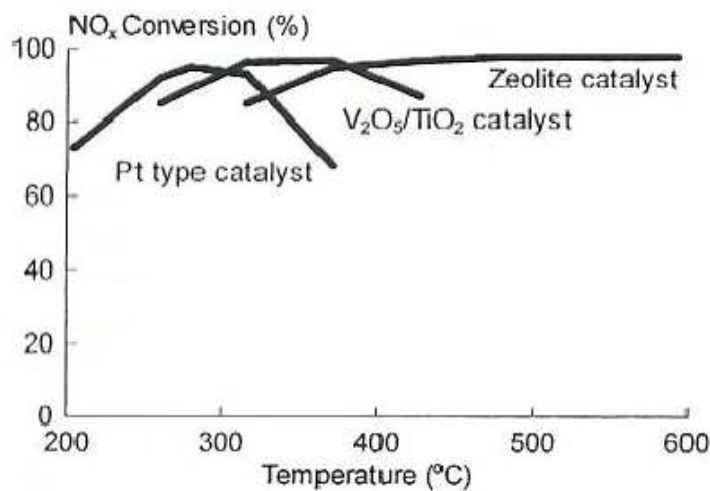


Figura 2.3: Conversione di NO_x per tre differenti tipologie di catalizzatore

2.3 La cinetica chimica delle reazioni SCR

La determinazione di un accurato modello cinetico che sia in grado di descrivere l'evoluzione delle reazioni al di fuori ed all'interno del catalizzatore al variare delle condizioni operative è fondamentale per determinare il design ottimale del catalizzatore ed evidenziare gli aspetti principali che influiscono

sul processo. Una relazione fondamentale per descrivere la modalità con cui avanzano le reazioni chimiche è l'equazione di Arrhenius che lega la costante cinetica k alla temperatura a cui avviene la reazione T_S :

$$k = Ae^{-E_A/RT_S} \quad (2.17)$$

dove:

- A = pre-exponential factor (o fattore di frequenza) [s^{-1}];
- E_a = Energia di attivazione [kcal/mol];
- R = costante universale dei gas [kcal/mol·K];
- T_S = Temperatura del substrato del catalizzatore nel quale avvengono le reazioni [K];

La costante cinetica $k(T)$, funzione della temperatura, rappresenta la velocità con cui avanza la reazione, cioè la velocità con cui i reagenti (parte sinistra della reazione) reagiscono per formare i prodotti (parte destra della reazione). I valori di A e E_a sono costanti empiriche ricavate da prove sperimentali (solitamente per il calcolo di E_a si utilizza il metodo della regressione lineare). In particolare il fattore di frequenza è legato alla probabilità di collisione tra le molecole, quando la loro concentrazione è pari ad 1 mol/L, ed al loro orientamento quando vengono a contatto. L'energia di attivazione, invece, è l'energia minima necessaria affinché abbia inizio la reazione. Questa avviene quando l'energia disponibile delle molecole reagenti è sufficiente a vincere le forze elettriche repulsive generate dalle loro nubi di elettroni esterne. In questo caso le molecole si trovano ad una distanza tale da poter riorganizzare i legami tra gli atomi che le compongono e sono in grado di generare nuovi legami che portano alla formazione dei prodotti della reazione. La presenza del catalizzatore permette di ridurre l'energia di attivazione e rende possibile l'avvio della reazione anche per temperature inferiori. Nel processo la temperatura gioca un ruolo decisivo ed infatti all'aumentare della temperatura aumenta l'agitazione molecolare, aumentano le collisioni tra le molecole e, con queste, la velocità della reazione che si realizza con tempi di residenza più brevi. Per quanto riguarda il reattore termochimico la temperatura alla quale avviene la reazione dipende dalla temperatura del substrato sul quale sono depositati i siti attivi in cui hanno luogo le reazioni SCR. La costante cinetica permette di determinare il tasso di avanzamento della reazione

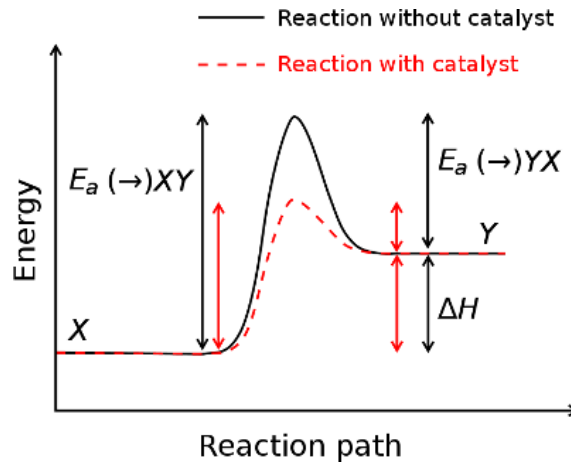


Figura 2.4: Energia di attivazione e variazione di entalpia di una reazione chimica con e senza catalizzatore

(*reaction rate*) che è pari alla variazione di concentrazione in funzione del tempo della specie i -esima coinvolta nella reazione. Per una generica reazione $A+B\rightarrow C$ il “reaction rate” risulta:

$$\frac{d[C]}{dt} = k(T_S)[A]^m[B]^n \quad (2.18)$$

dove m e n sono detti ordini della reazione.

Per descrivere la cinetica delle reazioni del processo SCR diversi autori hanno proposto due modelli in particolare:

- Langmuir-Hinshelwood (LH)
 - i reagenti vengono adsorbiti sulla superficie catalitica e la reazione avviene tra le specie adsorbite.
 - il meccanismo non può avere luogo se tutti i siti attivi sono occupati da un solo reagente, quindi la velocità di reazione diminuisce quando il grado di ricoprimento superficiale di un singolo reagente ($\theta_{reag.}$) tende al valore 1.
- Eley-Rideal (ER)
 - un reagente viene adsorbito ed a seconda dei casi può subire un processo di dissociazione.
 - l’altro reagente non risulta adsorbito ed interagisce con il reagente adsorbito per formare i prodotti della reazione.

- la velocità di reazione aumenta all'aumentare del grado di ricoprimento superficiale del reagente adsorbito e risulta massima per $\theta_{reag.} = 1$.

Mediante l'utilizzo di questi meccanismi si descrive la cinetica delle reazioni e si legano le variabili principali del sistema alla variazione di concentrazione delle specie coinvolte nel processo. La cinetica delle reazioni viene analizzata sia in condizioni stazionarie che in regime di transitorio; quest'ultimo fondamentale per il controllo dell'iniezione di urea nel sistema SCR per applicazioni mobili.

2.3.1 Decomposizione dell'urea

Per la reazione di termolisi dell'urea è stato osservato da vari autori [2] che la cinetica della reazione è ben descritta dal meccanismo LH. Assumendo che la termolisi dell'urea (reazioni 2.3 e/o 2.4) è di primo ordine rispetto alla concentrazione stessa di urea, il tasso di decomposizione è dato da:

$$R_{urea} = k_1 C_{urea} \quad \left[\frac{mol_{urea}}{cm^3 s} \right] \quad (2.19)$$

dove:

- k_1 = costante cinetica della reazione di termolisi [s^{-1}].
- C_{urea} = concentrazione molare dell'urea rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].

Il bilancio di massa in condizioni stazionarie risulta pari a:

$$\frac{dC_{urea}}{d\tau} = -k_1 C_{urea} \quad (2.20)$$

dove τ è il tempo di residenza della reazione ("reactor space time" del flusso di gas espresso in secondi).

2.3.2 Idrolisi dell'acido isocianico

Analogamente per HNCO, essendo la reazione (2.5) di primo ordine, risulta un tasso di idrolisi pari a:

$$R_{HNCO} = k_2 C_{HNCO} \quad \left[\frac{mol_{HNCO}}{cm^3 s} \right] \quad (2.21)$$

dove:

- k_2 = costante cinetica della reazione di idrolisi [s^{-1}].
- C_{HNCO} = concentrazione molare dell'acido isocianico rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].

Mentre il bilancio di massa in condizioni stazionarie deve tener conto sia della produzione di una mole di HNCO da una mole di urea (2.3 o 2.4) sia della sua reazione con l'acqua (2.5):

$$\frac{dC_{HNCO}}{d\tau} = k_1 C_{urea} - k_2 C_{HNCO} C_{H_2O} \quad (2.22)$$

Occorre notare che l'effetto dell'acqua sull'idrolisi dell'acido isocianico può essere trascurato perchè l' H_2O presenta concentrazioni maggiori di ordini di grandezza rispetto a quelle del HNCO (2-5% v/v di H_2O contro 150 ppm di HNCO).

2.3.3 Ossidazione dell'ammoniaca

Come per l'urea e l'acido isocianico, tenuto conto che la reazione di ossidazione dell'ammoniaca (2.13) è di primo ordine, è stato assunto [2] un tasso di ossidazione pari a:

$$R_{NH_3,ox} = k_3 C_{NH_3} \quad \left[\frac{mol_{NH_3}}{cm^3 s} \right] \quad (2.23)$$

dove:

- k_3 = costante cinetica della reazione di ossidazione dell'ammoniaca [s^{-1}].
- C_{NH_3} = concentrazione molare dell'ammoniaca rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].

Mentre altri autori [6] hanno proposto la seguente espressione:

$$R_{NH_3,ox} = k_3 \theta_{NH_3} \quad \left[\frac{mol_{NH_3}}{cm^3 s} \right] \quad (2.24)$$

dove:

- θ_{NH_3} = grado di ricoprimento superficiale di NH_3 , pari al rapporto tra numero di siti occupati e numero di siti totali.

Per quanto riguarda il bilancio di massa in condizioni stazionarie Baik et al. [2] hanno proposto:

$$\frac{dC_{NH_3}}{d\tau} = k_1 C_{urea} + k_2 C_{HNCO} C_{H_2O} - k_3 C_{NH_3} \quad (2.25)$$

In questo caso si deve tener conto che 1 mole di ammoniaca (NH_3) è prodotta dalla termolisi dell'urea, un'altra mole è ottenuta dall'idrolisi dell'acido isocianico (HNCO) mentre 1 mole reagisce con ossigeno (O_2) ossidandosi. Si deve notare che tale espressione non è completa poichè non tiene conto delle reazioni SCR di riduzione tra ammoniaca e ossidi d'azoto (NO_x) che vengono integrate nel paragrafo successivo (2.3.4). Infine è stato osservato che l'effetto della concentrazione molare di ossigeno sull'ossidazione di NH_3 può essere trascurato poichè O_2 è presente in quantità di gran lunga maggiori rispetto alla concentrazione di ammoniaca (2-5% v/v di O_2 contro 500 ppm di NH_3), mentre è riconosciuto da molti autori che l'acqua ha un forte effetto inibitorio sulla reazione di ossidazione. Ciò comporta un significativo aumento nella selettività del processo ad alte temperature.

2.3.4 Reazioni SCR in condizioni stazionarie

Vari autori hanno proposto diversi meccanismi cinetici per le reazioni che avvengono all'interno del catalizzatore e coinvolgono gli ossidi d'azoto. Baker et al. ([23],[1]) hanno proposto per le reazioni SCR, per un catalizzatore a base di vanadio, un meccanismo di Eley-Rideal per temperature elevate e di Langmuir-Hinshelwood per temperature minori (<200 °C). Baik et al. [3] hanno osservato per un catalizzatore Cu-ZSM-5 che le reazioni di riduzione degli NO_x avvengono mediante meccanismo di Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) tra le molecole adsorbite di NO e NH_3 su due diversi siti attivi:

- siti di adsorbimento di NH_3 (siti acidi).
- siti di adsorbimento di NO (siti basici).

La velocità di reazione è derivata dal modello di Hougen-Watson che assume come stadio lento ("rate-determining step") la reazione di superficie. Considerando la reazione "Standard SCR" (2.6) di primo ordine il bilancio di massa per l'NO (2.26) e l' NH_3 (2.27) in condizioni stazionarie risulta:

$$-\frac{dC_{NO}}{d\tau} = \frac{k_4 C_{NO} C_{NH_3}}{(1 + K_{NO} C_{NO})(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})} \quad (2.26)$$

$$-\frac{dC_{NH_3}}{d\tau} = \frac{k_4 C_{NO} C_{NH_3}}{(1 + K_{NO} C_{NO})(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})} + \frac{k_3 C_{NH_3}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})} - k_1 C_{urea} - k_2 C_{HNCO} C_{H_2O} \quad (2.27)$$

- k_3 = costante cinetica della reazione di ossidazione dell'ammoniaca [s^{-1}].
- k_4 = costante cinetica della reazione di riduzione del NO [s^{-1}].
- K_{NO} = costante di equilibrio di adsorbimento del NO.
- K_{NH_3} = costante di equilibrio di adsorbimento del N_3 .
- C_{NO} = concentrazione molare del monossido d'azoto rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].
- C_{NH_3} = concentrazione molare dell'ammoniaca rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].

È da notare che in questo caso è stata trascurata l'ossidazione omogenea non catalitica di NH_3 che avviene durante la decomposizione termica dell'urea. Per catalizzatori a base di vanadio, dai numerosi studi [6] sul meccanismo delle reazioni SCR, è stato concordato che l' NH_3 viene fortemente adsorbita nei siti acidi di Brønsted o Lewis e reagisce con NO il cui adsorbimento è trascurabile. Il vanadio (V), che è l'elemento attivo per la reazione, ma anche i siti di tungsteno (W) e di titanio (Ti), consentono un elevato adsorbimento di ammoniaca e partecipano attivamente alla reazione di riduzione come "riserva" di NH_3 . Per questo catalizzatore, in condizioni stazionarie, la cinetica della reazione de- NO_x SCR (2.6) è ben descritta dal meccanismo di Eley-Rideal ed il tasso di riduzione del NO risulta:

$$R_{NO} = k_c C_{NO} \theta_{NH_3} \quad \left[\frac{mol_{NO}}{cm^3 s} \right] \quad (2.28)$$

dove:

- k_c = costante cinetica intrinseca della reazione chimica [s^{-1}].
- C_{NO} = concentrazione molare, nella fase gas, del monossido di azoto rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].
- θ_{NH_3} = grado di ricoprimento superficiale dell'ammoniaca.

In questo caso è stata trascurata l'influenza di O_2 , approssimazione opportuna per concentrazioni di ossigeno intorno al 2% v/v. Considerando che l'ammoniaca e l'acqua competono nell'adsorbimento nei siti attivi e per entrambe le specie si raggiunge l'equilibrio di adsorbimento, il grado di ricoprimento superficiale risulta:

$$\theta_{NH_3} = K_{NH_3} C_{NH_3} \theta_1 \quad (2.29)$$

$$\theta_{H_2O} = K_{H_2O} C_{H_2O} \theta_1 \quad (2.30)$$

dove:

- K_{NH_3} = costante di equilibrio di adsorbimento del NH_3 .
- K_{H_2O} = costante di equilibrio di adsorbimento del H_2O .
- θ_1 = concentrazione di superficie dei siti attivi vuoti.
- C_{NH_3} = concentrazione molare, nella fase gas, dell'ammoniaca rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].
- C_{H_2O} = concentrazione molare, nella fase gas, dell'acqua rispetto al volume del catalizzatore [mol/cm^3].

L'espressione del tasso di riduzione del NO secondo il meccanismo ER viene espresso come:

$$R_{NO} = \frac{k_c K_{NH_3} C_{NH_3} C_{NO}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_{H_2O} C_{H_2O})} \quad (2.31)$$

Tale espressione si può semplificare trascurando l'effetto del H_2O che essendo presente in concentrazioni elevate (2-5% v/v) non influisce sul tasso di riduzione di NO. Si ottiene:

$$R_{NO} = \frac{k'_c K_{NH_3} C_{NH_3} C_{NO}}{(1 + K_{NH_3} C_{NH_3})} \quad (2.32)$$

che per valori $K_{NH_3} C_{NH_3} \gg 1$ si riduce a:

$$R_{NO} = k'_c C_{NO} \quad (2.33)$$

2.3.5 Reazioni SCR in condizioni non stazionarie

Lo studio della cinetica delle reazioni (2.6 e 2.7) di riduzione degli ossidi d'azoto, NO_x , durante i transitori è di fondamentale importanza per il controllo dell'iniezione di urea nei sistemi SCR impiegati in applicazioni mobili. In queste condizioni è possibile separare lo studio dei meccanismi di adsorbimento e desorbimento dei reagenti dall'analisi della cinetica delle reazioni che avvengono sulla superficie catalitica. I fenomeni di adsorbimento e desorbimento di NH_3 sono di particolare interesse dal momento che l'evoluzione superficiale dell'ammoniaca risulta un fattore determinante nella dinamica delle reazioni.

Noskove et al. hanno assunto, per un catalizzatore a base di vanadio, un tasso di adsorbimento-desorbimento sulla superficie catalitica descritto dal meccanismo di Langmuir che risulta adeguato solo per un ristretto range di condizioni operative, mentre Anderson et al. hanno legato l'energia di adsorbimento al grado di ricoprimento superficiale θ . Altri autori (es. Tronconi et al.) hanno introdotto meccanismi alternativi che tengono conto di aspetti importanti che interessano il processo catalitico. Si ricordano:

- Meccanismo MR (dual-site modified redox) che introduce l'effetto inibitorio del NH_3 osservato durante i transitori per temperature inferiori ai 250 °C. ([28],[14]).
- Temkin-type con adsorbimento isothermico in cui l'energia di attivazione del processo di desorbimento è funzione del grado di ricoprimento superficiale di NH_3 secondo la reazione:

$$E_d = E_d^\circ(1 - \beta * \theta_{\text{NH}_3}^\sigma) \quad (2.34)$$

dove:

- E_d = energia di desorbimento dell'ammoniaca dai siti attivi.
- β = parametro che dipende dalla copertura superficiale.
- σ = parametro che dipende dalla copertura superficiale
- θ = grado di ricoprimento superficiale di NH_3 , pari al rapporto tra numero di siti occupati e numero di siti totali.

Tale espressione tiene conto della eterogeneità della superficie catalitica che dipende dalle caratteristiche fisico-chimiche del catalizzatore ([26],[27]).

Tronconi et al. [26] hanno inoltre proposto per un catalizzatore ternario a base di vanadio (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2) le seguenti espressioni per il tasso di adsorbimento e desorbimento di NH_3 dalla superficie catalitica:

$$R_{ads} = A_{ads} \exp(-E_a/RT) C_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3}) \quad (2.35)$$

$$R_{des} = A_{des} \exp(-E_d/RT) \theta_{NH_3} \quad (2.36)$$

dove:

- A_{ads} = pre-exponential factor del processo di adsorbimento di NH_3 [s^{-1}].
- A_{des} = pre-exponential factor del processo di desorbimento di NH_3 [s^{-1}].
- E_a = energia di attivazione del processo di adsorbimento di NH_3 [kcal/mol].
- E_d = energia di desorbimento del processo di adsorbimento di NH_3 (2.34) [kcal/mol].

ed, ipotizzando assenza di gradienti tra le particelle del catalizzatore dovuta alle ridotte dimensioni delle particelle stesse, hanno proposto i seguenti bilanci di massa in condizioni non stazionarie per l' NH_3 , sulla superficie catalitica (2.37) e nel flusso di gas (2.38), e per N_2 ed NO nella fase gas (2.39-2.40):

- bilancio di massa per l'adsorbimento di NH_3 :

$$\Omega \frac{\partial \theta_{NH_3}}{\partial t} = R_{ads} - R_{des} - R_{NH_3,ox} - R_{NO} \quad (2.37)$$

- bilancio di massa di NH_3 , N_2 ed NO nella fase gas:

$$\varepsilon \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial z} - (1 - \varepsilon)(R_{ads} - R_{des}) \quad (2.38)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{N_2}}{\partial z} + (1 - \varepsilon)(R_{NO} + \frac{1}{2}R_{NH_3,ox}) \quad (2.39)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{NO}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{NO}}{\partial z} + (1 - \varepsilon)R_{NO} \quad (2.40)$$

dove:

- Ω = capacità del catalizzatore [mol_{NH_3}/m_{cat}^3].
- ε = frazione di siti vuoti del catalizzatore.
- v = velocità lineare del gas lungo il reattore [m/s].

Le espressioni delle costanti cinetiche ed i bilanci di massa riportati nei paragrafi precedenti sono le linee guida principali nello sviluppo di un programma di calcolo in grado di descrivere la chimica del processo SCR in tutta la sua complessità. In particolare il modello deve tener conto dei vari processi che hanno luogo sulla superficie catalitica, tra i quali i principali sono l'adsorbimento/desorbimento di NH_3 e le reazioni tra NH_3 adsorbita ed NO , e deve essere sensibile alla variazione delle condizioni operative ed alla variazione di concentrazione delle specie coinvolte nel processo.

Capitolo 3

Il reattore catalitico e le variabili principali

3.1 La modellazione del reattore catalitico

La simulazione del processo di riduzione catalitica degli NO_x presuppone una modellazione accurata del reattore catalitico sede delle principali reazioni. Come presentato nel Capitolo 1 (Paragrafo 1.2) i reattori utilizzati per il processo SCR nel settore automotive sono monolitici con struttura a nido d'ape, i cui canali vengono rivestiti con specie catalitiche mediante processo di washcoating. I modelli per la simulazione del processo SCR, sviluppati negli ultimi anni, presentano le seguenti ipotesi iniziali:

- flusso isoterma: vengono trascurati gli effetti termici legati alle reazioni di riduzione dal momento che le concentrazioni di NO_x e NH_3 nei gas combusti sono ridotte (circa qualche centinaia di ppm).
- flusso laminare all'interno dei canali del monolita.
- flusso isobaro: le perdite di pressione associate al flusso laminare sono trascurabili lungo i condotti dritti del monolita.

É da tenere conto nello sviluppo del modello che i parametri geometrici del reattore influiscono sull'efficienza di conversione. In particolare:

- spessore di parete: non influisce sulla conversione di NO per valori superiori ad un valore critico al di sotto del quale l'efficienza di conversione si riduce drasticamente (Figura 3.1).

- dimensione dei canali: l'aumento del diametro idraulico (d_h) dei canali influisce sulla conversione di NO poichè determina un aumento nella resistenza al trasporto dei reagenti dalla zona del flusso di gas non reagente alla superficie catalitica in cui hanno sede le reazioni. Pertanto canali con ridotte sezioni di passaggio permettono di ottenere elevate riduzioni di NO_x con una ridotta quantità di catalizzatore (in applicazioni stazionarie ciò comporta una riduzione nella conversione di SO_2).
- forma dei canali: la concentrazione periferica non uniforme dei reagenti sulla parete catalitica, dovuta alla resistenza di trasporto dei reagenti, è causa di una riduzione del tasso di conversione degli NO_x per i condotti la cui sezione di passaggio è caratterizzata da angoli (sezione quadrata, triangolare, ecc.). Tale effetto negativo è contenuto per canali di forma circolare.

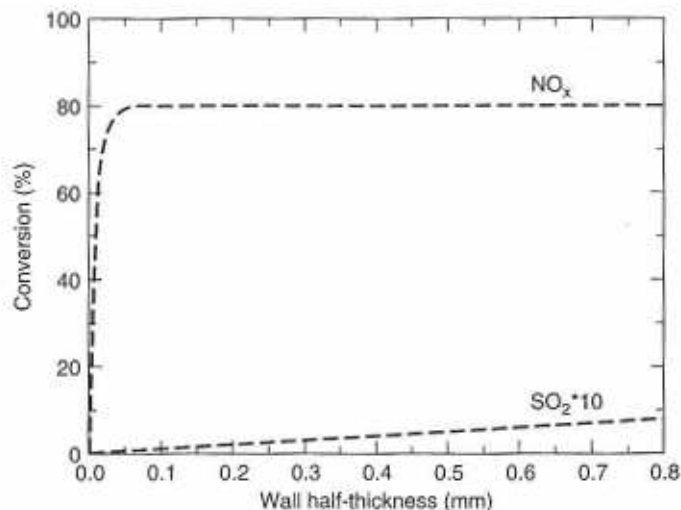


Figura 3.1: Efficienza di conversione di NO_x in funzione dello spessore di parete

3.2 Le principali variabili che influiscono sul processo SCR

Nella modellazione del sistema SCR è indispensabile tenere conto delle principali variabili che influiscono sul corretto svolgersi del processo ed è bene

sottolineare che tali variabili, di natura termodinamica, cinematica, chimica e geometrica, presentano un legame non lineare con le performance di riduzione degli inquinanti. Le condizioni operative da settare in ingresso al modello per la simulazione del processo SCR vengono di seguito descritte ponendo in risalto l'effetto che hanno sull'efficienza di conversione degli NO_x (risultato principale del processo) espresso come:

$$DeNO_x = \frac{NO_{x,IN} - NO_{x,OUT}}{NO_{x,IN}} 100 \quad (3.1)$$

3.2.1 La temperatura della superficie catalitica

La temperatura della superficie catalitica (T_S) indica la temperatura alla quale avvengono le reazioni nel processo di riduzione. Nel caso di applicazioni automotive il range operativo è tra i 150 °C ed i 450 °C. L'efficienza di conversione degli NO_x aumenta all'aumentare di T_S anche se per T_S elevate (> 350 °C) tale aumento risulta meno marcato al variare della temperatura a causa dell'insorgere del processo di ossidazione di NH_3 (Capitolo 2 Paragrafo 2.1.4). A seconda dei parametri cinetici tale processo a temperature elevate può comportare una diminuzione dell'efficienza di conversione tanto più accentuata quanto più è alta la temperatura.

3.2.2 La space velocity

Space velocity SV è un parametro legato alla velocità del flusso di gas ed alla geometria del reattore catalitico. È pari all'inverso del tempo di residenza delle reazioni all'interno del reattore catalitico ed è espressa dal rapporto tra il flusso volumetrico che fluisce all'interno del reattore, misurato in condizioni normali, ed il volume del reattore catalitico. In altre parole esprime il volume di fluido in condizioni normali (20 °, 1 atm) rispetto al volume del catalizzatore che il reattore è in grado di trattare per unità di tempo. Si esprime come:

$$SV = \frac{\dot{V}_N}{V_{\text{Reattore}}} = \frac{A \cdot v}{A \cdot l_{\text{cat}}} \quad \left[\frac{1}{h} \right] \quad (3.2)$$

Spesso viene indicata come GHSV (gas hourly space velocity):

$$GHSV = \frac{\dot{V}}{V_{\text{Reattore}} W_{\text{cat}}} \quad \left[\frac{Ncc}{hg_{\text{cat}}} \right] \quad (3.3)$$

dove:

- A = sezione di passaggio del reattore monolitico [m^2].
- v = velocità del flusso di gas che fluisce all'interno del reattore [m/s].
- l_{cat} = lunghezza del reattore in cui hanno luogo le reazioni SCR, rappresenta la lunghezza della zona reagente [m].
- W_{cat} = quantità di catalizzatore che viene caricata all'interno del reattore monolitico [g_{cat}].

Pertanto la space velocity dipende dalla velocità del flusso nel reattore, dalla lunghezza della zona reagente e dalla quantità di catalizzatore introdotta nel reattore. Un aumento della space velocity, conseguito con un incremento della velocità del flusso di gas o con una riduzione della quantità di catalizzatore caricato nel reattore, comporta una riduzione nell'efficienza di conversione. Infatti una maggiore SV comporta un ridotto tempo di residenza (τ) con la conseguenza che le reazioni necessitano di un tempo maggiore per il loro completamento ed allo scarico del catalizzatore si ha un aumento delle concentrazioni di inquinanti, in particolare di NO_x ed NH_3 . Pertanto l'attività catalitica per unità di volume di due differenti catalizzatori va confrontata considerando l'efficienza di conversione a parità di GHSV. Per i gas di scarico di motori Diesel in tipiche condizioni operative, i valori di GHSV sono intorno $40000\text{-}80000 \text{ h}^{-1}$.

3.2.3 Il rapporto $\alpha = \text{NH}_3/\text{NO}$

La variazione del rapporto tra le concentrazioni molari di NH_3 ed NO (α) nel flusso di gas all'ingresso del catalizzatore determina forti differenze nell'efficienza di conversione. In riferimento al valore stechiometrico ($\alpha=1$) si possono distinguere tre situazioni:

- $\alpha \ll 1 \rightarrow$ Il sistema è caratterizzato da efficienze di conversione molto basse poichè si ha carenza di NH_3 . In questo caso si elimina il problema dell'“ammonia slip”, poichè si riduce il rischio di avere ammoniaca non reagita allo scarico del catalizzatore, ma il prezzo da pagare è in una drastica riduzione de processo di riduzione di NO_x .
- $\alpha \gg 1 \rightarrow$ Valori di α superiori al valore stechiometrico comportano elevate efficienze di conversione ma in questo caso la presenza di NH_3 in grandi quantità può portare a concentrazioni non indifferenti di ammoniaca non reagita allo scarico del catalizzatore.

- $\alpha=1 \rightarrow$ Valori prossimi al rapporto stechiometrico sono il compromesso migliore tra elevata attività di riduzione degli NO_x e ridotta concentrazione di NH_3 allo scarico del catalizzatore.

Il rapporto $\alpha=\text{NH}_3/\text{NO}$ deve essere mantenuto intorno alle condizioni stechiometriche al variare delle condizioni operative. Questo si realizza con un opportuno apporto di urea all'interno del flusso di gas attuato da unità di dosaggio che, nei sistemi di ultima generazione, è controllata da una centralina ECM che elabora i dati contenuti in mappe di dosaggio e provenienti da sensori posti prima e dopo il reattore (vedi Capitolo 1 Figura 1.12).

3.2.4 La concentrazione di NO_2 negli NO_x

Come accennato nel capitolo precedente la presenza di concentrazioni di NO_2 prossime a quelle di NO all'interno del reattore catalitico determina un incremento nell'attività di riduzione catalitica per tutto il range di temperature di utilizzo. In condizioni normali gli NO_x presenti nei gas di scarico dei motori Diesel sono composti per il 90% da NO , pertanto per ottenere un aumento nelle concentrazioni di NO_2 risulta necessario precedere il catalizzatore SCR con un catalizzatore ossidante. Molti autori (Koebel et al., Tronconi et al., Tolonen et al.) hanno indicato, rispettivamente per catalizzatori a base di vanadio ed a base di zeoliti, che il maggior beneficio per l'attività catalitica viene raggiunto con un rapporto $\text{NO}_2/\text{NO}_x=50\%$, pari al rapporto stechiometrico tra NO_2 ed NO della reazione "Fast SCR" (2.7). Devadas et al [7] hanno mostrato che per un catalizzatore a base di zeoliti contenente ferro (Fe-ZSM-5) l'attività di riduzione catalitica aumenta drasticamente all'aumentare della concentrazione di NO_2 all'interno del gas, soprattutto per temperature basse ed intermedie (Figura 3.2. I migliori risultati, in accordo agli altri studi, vengono raggiunti per $\text{NO}_2=\text{NO}_x = 50\%$ per temperature fino a 300 °C, che corrispondono ad un funzionamento a carico parziale del motore Diesel. Mentre elevate efficienze di conversione sono conseguite a temperature intermedie, intorno ai 300-450 °C, con 75% di NO_2 . Tale andamento non si riscontra nei catalizzatori a base di vanadio per i quali l'elevata attività SCR ottenuta con 50% di NO_2 si riduce drasticamente al crescere di tale frazione. Tale differenza di comportamento tra i due catalizzatori è legata all'elevata capacità di quelli a base di zeolite di accumulare oltre all'ammoniaca anche l' NO_2 sottoforma di nitrati di superficie che promuovono le reazioni SCR fornendo NO_x in prossimità dei siti attivi, mentre nei catalizzatori a base di

vanadio solo l'adsorbimento di ammoniaca gioca un ruolo decisivo nel processo. L'elevata efficienza di conversione e l'elevata selettività riscontrata nei

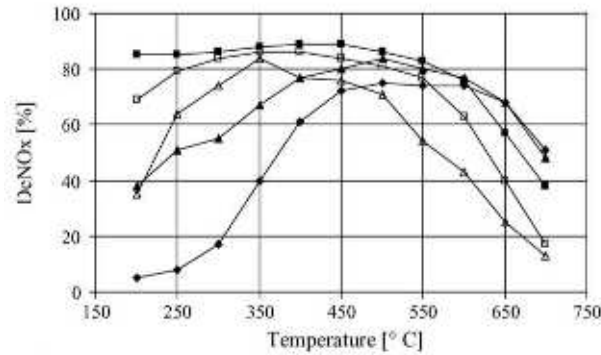
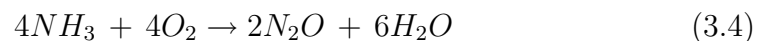
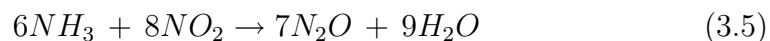


Figura 3.2: *De-NO_x vs. Temperatura per un processo NH₃-SCR mediante catalizzatore monolitico a base di Fe-ZSM-5. Condizioni operative: rapporto $\alpha = \text{NH}_3/\text{NO} = 1$, $\text{GH-SV} = 100,000 \text{ h}^{-1}$. (◆) $\text{NO}_{x,\text{in}} = 1000 \text{ ppm NO}$; (▲) $750 \text{ ppm NO} + 500 \text{ ppm NO}_2$; (■) $500 \text{ ppm NO} + 500 \text{ ppm NO}_2$; (□) $250 \text{ ppm NO} + 750 \text{ ppm NO}_2$; (△) 1000 ppm NO_2*

catalizzatori a base di zeoliti comporta un ridotto consumo di NH₃ che risulta stabile nel range di temperature di interesse e per rapporti $\text{NO}_2/\text{NO}_x \leq 50\%$ (Figura 3.3). La presenza del ferro (Fe) nel catalizzatore facilita l'ossidazione di NO ad NO₂ e promuove l'attività catalitica. La frazione di NO₂ aumenta con la temperatura ma intorno ai 350 ° diminuisce a causa del raggiungimento dell'equilibrio termodinamico tra NO ed NO₂. Inoltre bisogna considerare che l'ossigeno favorisce l'ossidazione di NO ad NO₂ e pertanto indirettamente promuove l'attività de-NO_x del reattore. Tale effetto non risulta significativo per rapporti $\text{NO}_2/\text{NO}_x \geq 50\%$. L'acqua, invece, ostacola l'ossidazione di NO e quindi riduce il processo di riduzione degli NO_x anche se il suo effetto è molto ridotto se non per rapporti NO_2/NO_x bassi (es. $< 25\%$) e per temperature elevate (intorno ai 400 °C). La presenza di NO₂ nei gas di scarico comporta però degli svantaggi dovuti principalmente alla formazione di ossido di diazoto (N₂O). Per un catalizzatore a base di vanadio la formazione di N₂O è dovuta principalmente all'ossidazione dell'ammoniaca per mezzo dell'O₂ (reazione SCO):



Mentre per temperature inferiori ai 350 °C l'NO₂ risulta un elemento ossidante più forte dell'O₂ e contribuisce alla formazione di N₂O secondo le reazioni:



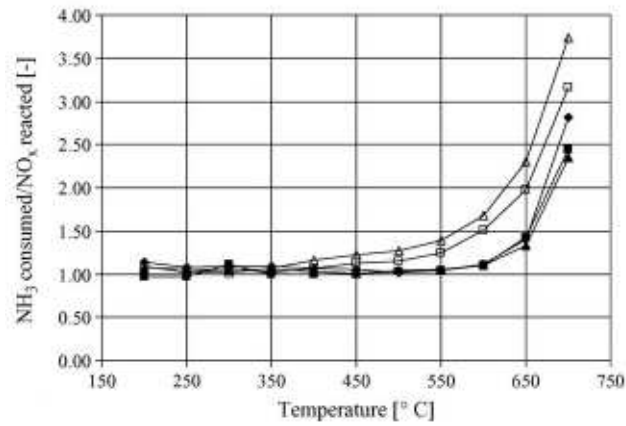
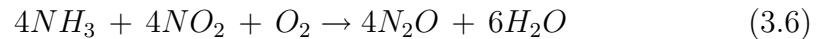
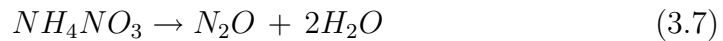


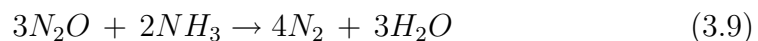
Figura 3.3: Rapporto tra ammoniaca consumata e NO_x per un processo NH_3 -SCR mediante catalizzatore monolitico a base di Fe-ZSM-5. Condizioni operative: $NH_{3,out}$ 10 ppm, $GHSV=52,000 h^{-1}$. (◆) $NO_{x,in}=1000$ ppm NO ; (▲) 750 ppm NO + 500 ppm NO_2 ; (■) 500 ppm NO + 500 ppm NO_2 ; (□) 250 ppm NO + 750 ppm NO_2 ; (△) 1000 ppm NO_2



Nelle regioni di bassa temperatura (< 200 °C) la decomposizione di nitrato d'ammonio, formato secondo la reazione 2.10, può generare N_2O secondo la reazione:



Per concentrazioni di NO_2 fino a 50% la formazione di ossido di diazoto è limitata ma per valori di NO_2 superiori aumenta notevolmente mentre l'efficienza di conversione non cresce ulteriormente. Per tale ragione occorre progettare un catalizzatore ossidante antecedente al reattore SCR in modo da non generare concentrazioni di NO_2 superiori al valore ottimale. La massima formazione di N_2O si riscontra per temperature medio-basse (250-300 °C) quando gli NO_x in ingresso sono costituiti esclusivamente da NO_2 ma si riduce per temperature superiori. La presenza di basse concentrazioni ad elevata temperatura non è in realtà dovuta ad una ridotta attività di formazione ma ad una rapida conversione dell'ossido di diazoto ad N_2 attraverso processi di decomposizione (3.8) e riduzione catalitica ("N₂O-SCR" 3.9):



Queste due reazioni dipendono dal dosaggio di ammoniaca (e quindi di urea) che non solo dà inizio alla reazione N_2O -SCR ma promuove anche la decomposizione del N_2O .

3.2.5 Il parametro cinetico k

Un altro parametro che influisce fortemente sull'efficienza di conversione del catalizzatore è la costante cinetica k . Come è stato visto nel Capitolo 2 Paragrafo 2.3, k è espressa dall'equazione di Arrhenius (2.17) che lega k ai parametri T_S , temperatura della superficie catalitica, A , fattore di frequenza, e E_a , energia di attivazione. Valori elevati della costante cinetica determinano un aumento del reaction rate e quindi comportano un raggiungimento di efficienze di conversione elevate in tempi brevi. Valori elevati di k possono essere ottenuti con un aumento di A o con la diminuzione di E_a . In particolare la presenza del catalizzatore comporta una forte riduzione dell'energia di attivazione, che si verifica per le sole reazioni catalitiche. Ad esempio Baik et al. [2] hanno provato che l'energia di attivazione della reazione di idrolisi dell'acido isocianico viene fortemente ridotta dal catalizzatore. Si passa, infatti, da circa 14800 [cal/mol], in assenza di catalizzatore, a 3800 [cal/mol], quando la reazione avviene in presenza di catalizzatore, mentre la decomposizione di urea, non essendo una reazione catalitica, presenta una energia di attivazione che risulta pressochè invariata (da 5500 a 5400 [cal/mol]).

Alla luce di quanto visto fino ad ora per l'analisi e l'ottimizzazione del processo SCR è necessario realizzare un modello CFD in grado di rappresentare l'andamento delle concentrazioni delle specie inquinanti in funzione dei principali parametri, come il tempo di residenza e la temperatura delle reazioni, che sia il più possibile aderente alla realtà del processo. Nel capitolo seguente viene descritto il modello CFD per la simulazione e l'analisi del flusso reagente nel reattore SCR.

Capitolo 4

Il modello CFD del processo SCR

Lo sviluppo dei modelli CFD per la simulazione dei processi di post-trattamento dei gas combusti nei motori a combustione interna risulta oggi più che mai necessaria vista la crescente complessità di tali processi. Questi modelli sono uno strumento essenziale per una progettazione ottimale rispetto alle numerose condizioni di funzionamento ed ai parametri operativi, integrando tutti gli aspetti fisico-chimici del processo oggetto della simulazione.

4.1 Le caratteristiche generali del modello 3D

Per la simulazione del processo SCR è stato impiegato, su piattaforma Linux, il software di calcolo, con licenza GNU GPL, OpenFOAM® (Open Source Field Operation and Manipulation) nella release di sviluppo 1.4.1. Questo programma consiste in una serie di oggetti (o *classi*), scritti in linguaggio C++, che, compilati, generano librerie utilizzate da eseguibili, noti come applicazioni, che si dividono in due categorie principali:

- *solvers* = solutori creati per risolvere problemi specifici.
- *utilities* = strumenti creati per gestire la manipolazione dei dati.

In Figura 4.1 viene riportata la struttura generale di OpenFOAM ed i tre ambienti principali:

- pre-processing: insieme di utilities per la definizione iniziale del caso oggetto della simulazione. In questa fase si richiede all'utente di:

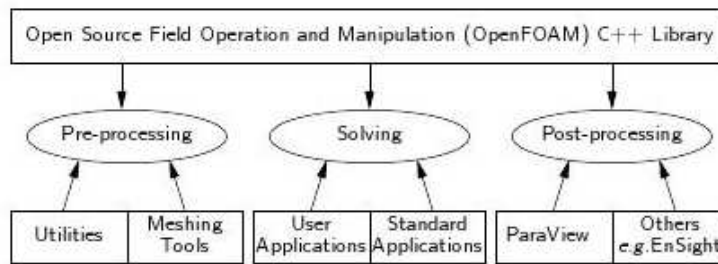


Figura 4.1: *Struttura generale di OpenFOAM*

- Definire la geometria della regione di interesse: il *dominio di calcolo*.
- Generare una griglia che suddivide il dominio in un numero di piccoli e non sovrapposti sotto-domini: *griglia* (o *mesh*) di *celle* (o *volumi di controllo*).
- Selezionare i fenomeni fisico-chimici necessari alla modellazione.
- Definire le proprietà del fluido.
- Specificare opportune condizioni al contorno (*boundary condition*) nelle celle coincidenti al confine del dominio di calcolo.
- solving: simulazione del caso sottoposto ad esame mediante il solutore opportuno. Questa fase si suddivide nei seguenti step:
 - Integrazione delle equazioni che governano il flusso del fluido su tutti i volumi di controllo del dominio di calcolo.
 - Discretizzazione delle equazioni attraverso una varietà di approssimazioni alle differenze finite, per i termini dell'equazione integrata sul volume di controllo (convettivo, diffusivo e sorgente), che rappresentano i processi del flusso.
 - Soluzione delle equazioni algebriche con metodi iterativi.
- post-processing: utilities per l'analisi dei risultati che comprendono:
 - Visualizzazione del dominio di calcolo e della *mesh*.
 - Visualizzazione di grafici 2-D e 3-D.
 - Tracking delle particelle
 - Visualizzazione grafica dei risultati.

OpenFOAM è un codice CFD multidimensionale che prevede la discretizzazione del dominio di calcolo in volumi finiti, di volume noto, a cui vengono applicate singolarmente le equazioni di conservazione della massa, del momento e dell'energia. La generica equazione di conservazione per una generica grandezza espressa per unità di volume, ϕ , risulta:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) = 0 \quad (4.1)$$

Il primo termine esprime il tasso di variazione di ϕ mentre il secondo è il flusso di ϕ in uscita dall'elemento fluido (termine convettivo). La conservazione della massa (o equazione di continuità) in condizioni stazionarie, per un dominio tridimensionale e per un fluido comprimibile risulta:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (4.2)$$

Per la conservazione del momento si sostituiscono all'espressione globale (4.1) le espressioni riportate in Tabella 4.1 dove i termini S_M sono i termini sorgenti del momento.

x-momentum	u	$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{u}) = -\frac{\partial \rho}{\partial x} + \nabla \cdot (\mu \nabla u) + S_{M_x}$
y-momentum	v	$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v \mathbf{u}) = -\frac{\partial \rho}{\partial y} + \nabla \cdot (\mu \nabla v) + S_{M_y}$
z-momentum	w	$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho w \mathbf{u}) = -\frac{\partial \rho}{\partial z} + \nabla \cdot (\mu \nabla w) + S_{M_z}$

Tabella 4.1: *Espressioni della conservazione del momento*

Infine la conservazione dell'energia, in termini di energia interna, è espressa da:

$$\frac{\partial \rho i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho i \mathbf{u}) = -p \nabla \cdot \mathbf{u} + \nabla \cdot (k \nabla T) + \Phi + S_i \quad (4.3)$$

dove il termine Φ ed S_i sono rispettivamente la funzione dissipativa ed il termine sorgente, mentre $(k \nabla T)$ è il termine legato al flusso di energia termica per conduzione.

In OpenFOAM la risoluzione dell'equazioni differenziali risulta agevolata dall'architettura "top level" del programma, ottenuta basando il codice sorgente sul linguaggio C++. Questo permette, ad esempio, di risolvere le equazioni di massa, momento ed energia con espressioni di programmazione molto simili alle reali espressioni matematiche delle reazioni stesse. A titolo di esempio si riporta la stringa di codice che permette la risoluzione dell'equazione di conservazione della massa (4.2):

```
{
  solve(fvm::ddt(rho) + fvc::div(phi));
}
```

Il passo fondamentale nell'approssimazione del modello con volumi finiti è l'integrazione dell'espressione (4.1) ad un volume di controllo tridimensionale, di forma qualsiasi, per un intervallo temporale pari a Δt . Risulta:

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V (\rho\phi) dV \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} \left(\int_V \nabla \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dV \right) dt = 0 \quad (4.4)$$

dove:

- $V \rightarrow$ Volume di controllo.
- $\mathbf{u} \rightarrow$ vettore della velocità.
- $\rho \rightarrow$ densità
- $\phi \rightarrow$ grandezza generica che può assumere i seguenti valori:
 - 1 \rightarrow per la conservazione della massa.
 - $\mathbf{u} \rightarrow$ per la conservazione del momento.
 - $e \rightarrow$ per la conservazione dell'energia.

A questo punto occorre ricordare il teorema di Gauss, secondo il quale l'integrale di volume della divergenza di una grandezza è pari all'integrale di superficie chiusa (frontiera del volume di integrazione) della grandezza stessa:

$$\int_V \nabla \cdot \phi dV = \oint_S \mathbf{n}\phi dS \quad (4.5)$$

dove dS rappresenta una superficie infinitesima a cui è associato un vettore normale uscente dal volume dV . Applicando il teorema della divergenza di

Gauss all'equazione (4.4) si ottiene:

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V (\rho\phi) dV \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} \left(\int_S \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dS \right) dt = 0 \quad (4.6)$$

A questo punto è necessario discretizzare l'espressione (4.6) scegliendo tra una serie di approssimazioni. Il processo di discretizzazione si suddivide in due fasi principali:

- la discretizzazione del dominio.
- la discretizzazione delle equazioni.

4.1.1 La discretizzazione del dominio

La discretizzazione del dominio di calcolo, a sua volta, comprende:

- **discretizzazione spaziale:** il dominio di calcolo è suddiviso in sotto-dominii, denominati *celle* o *volumi di controllo*, mediante una griglia, detta *mesh* computazionale, sulla quale si discretizzano le equazioni differenziali. Le celle sono contigue, cioè non si sovrappongono e coprono interamente il dominio di calcolo. I nodi di calcolo sono collocati nel centroide della cella (P) in modo che sia rispettata la seguente equazione:

$$\int_{V_P} (x - x_P) dV = 0 \quad (4.7)$$

Il volume della cella è caratterizzato da un numero qualsiasi di facce piane orientate a piacimento (solitamente è preferibile l'orientazione lungo gli assi del sistema di riferimento). Alcune proprietà possono essere definite sulle facce della cella. In questo caso si distinguono:

- facce interne (*internal face*): collegano due celle e non di più. Queste facce presentano una cella “proprietario” (*owner*) ed una cella “confinante” (*neighbour*).
- facce al contorno (*boundary face*): appartengono ad una cella che coincide con il contorno del dominio. Presentano solo una cella *owner*.

Se si considera una variazione lineare della grandezza ϕ nel volume infinitesimo dV :

$$\phi(x) = \phi_P + (x - x_P)(\nabla\phi)_P \quad (4.8)$$

si ottiene:

$$\begin{aligned}
 \int_{V_P} \phi(x) dV &= \int_{V_P} [\phi_P + (x - x_P)(\nabla\phi)_P] dV \\
 &= \phi_P \int_{V_P} dV + \left[\int_{V_P} (x - x_P) dV \right] (\nabla\phi)_P \quad (4.9) \\
 &= \int_{V_P} \phi_P dV = \phi_P V_P
 \end{aligned}$$

Infatti il secondo integrale nell'espressione (4.9) è pari a zero in riferimento a (4.7). Quindi la discretizzazione spaziale ha un'accuratezza del secondo ordine, in quanto il primo termine dell'errore di troncamento è quello di secondo grado.

- **discretizzazione temporale:** il dominio di calcolo è suddiviso in una serie di passi temporali (*time-step*) Δt che possono cambiare durante la simulazione numerica per rispettare determinate condizioni di calcolo.

4.1.2 La discretizzazione delle equazioni

L'espressione generale dell'equazione del trasporto per flusso instazionario e fluido Newtoniano comprimibile per una generica variabile ϕ risulta:

$$\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi) + S_\phi(\phi) \quad (4.10)$$

dove:

- $\frac{\partial \rho \phi}{\partial t}$ → derivata temporale di ϕ .
- $\nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u})$ → termine convettivo (o di trasporto).
- $\nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi)$ → termine diffusivo.
- $S_\phi(\phi)$ → termine sorgente.

e tutte le grandezze sono riferite al centroide di ogni singola cella. L'equazione (4.10) è del secondo ordine, visto che il termine diffusivo è rappresentato dalla derivata seconda nello spazio. Per salvaguardare l'accuratezza dei risultati occorre che l'ordine di discretizzazione sia almeno pari all'ordine delle equazioni considerate, anche se questo non è sempre conveniente. Di seguito si analizza la discretizzazione dei singoli termini dell'equazione (4.10).

4.1.2.1 La discretizzazione del termine convettivo

Il termine convettivo integrato sul volume di controllo V e linearizzato risulta:

$$\int_V \nabla \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) dV = \int_S \mathbf{n} \cdot (\rho \phi \mathbf{u}) dS = \sum_f S_f \cdot (\rho \mathbf{u})_f \phi_f = \sum_f F \phi_f \quad (4.11)$$

dove:

- $F = S_f \cdot (\rho \mathbf{u})_f \rightarrow$ flusso volumetrico attraverso la singola faccia; viene calcolato con particolari algoritmi.
- $\phi_f \rightarrow$ variabile che rappresenta il valore della grandezza ϕ nel centro delle facce del volume di controllo.

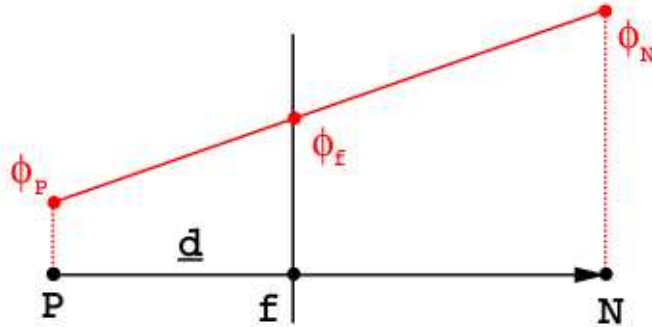


Figura 4.2: Interpolazione della variabile ϕ sulla faccia adiacente a due celle

La variabile ϕ_f è, quindi, un'incognita, dal momento che i valori delle grandezze sono calcolati nel centroide della cella, ed il grado di accuratezza del modello dipende dal modo con cui si ricava questa variabile. In riferimento a due celle adiacenti che hanno in comune una faccia si individua il segmento \overline{PN} che congiunge i due centroidi ed individua il punto f sulla faccia di contatto. In caso di mesh strutturata ed ortogonale il punto f corrisponde al centro della faccia, sia nel caso 1-D che multi-D, altrimenti risulta spostato di una distanza variabile. Il grado di accuratezza dipende fortemente dallo schema utilizzato per interpolare i valori di ϕ_f lungo il segmento \overline{PN} , tra questi i principali sono:

- **Differenze centrate (CD):** Se si ipotizza un andamento lineare della grandezza ϕ lungo la congiungente i due centroidi (\overline{PN}), ϕ_f si può calcolare come:

$$\phi_f = f_x \phi_P + (1 - f_x) \phi_N \quad (4.12)$$

dove in riferimento a Figura 4.2 $f_x \equiv \overline{fN}/\overline{PN}$ dove \overline{fN} è la distanza tra f ed il centro della cella N e \overline{PN} è la distanza tra i centri delle celle P ed N . Tale schematizzazione presenta un'accuratezza del secondo ordine anche per mesh non uniformi, ma solo per mesh strutturata. Inoltre si possono avere oscillazioni non fisiche se il processo in esame è dominato da fenomeni di trasporto.

- **UPWIND DIFFERENCING (UD)**: si determina ϕ_f in funzione della direzione del flusso:

$$\phi_f = \begin{cases} \phi_P & \text{per } F \geq 0 \\ \phi_N & \text{per } F < 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

Si tratta di uno schema del primo ordine in cui la viscosità garantisce l'assenza di oscillazioni numeriche. Tramite questo schema si garantisce una soluzione limitata a scapito dell'accuratezza.

- **BLENDED DIFFERENCING (BD)**: si combinano linearmente i due precedenti schemi (CD e UD) in modo da preservare la condizione TDV della soluzione mantenendo una buona accuratezza:

$$\phi_f = (1 - \gamma)(\phi_f)_{UD} + \gamma(\phi_f)_{CD} \quad (4.14)$$

oppure:

$$\begin{aligned} \phi_f = & [(1 - \gamma)\max(\text{sgn}(F), 0) + \gamma f_x] \phi_P \\ & + [(1 - \gamma)\min(\text{sgn}(F), 0) + \gamma(1 - f_x)] \phi_N \end{aligned} \quad (4.15)$$

dove γ è il *blending factor*, che assumendo valori compresi tra 0 ed 1, indica quanta diffusione numerica è introdotta. Banalmente per γ pari a 0 si ottiene lo schema UD mentre per γ pari a 1 lo schema equivale a CD. Molti autori propongono di utilizzare un valore costante di γ per tutte le facce del dominio di calcolo.

4.1.2.2 La discretizzazione della derivata temporale

Per analizzare le diverse metodologie di discretizzazione della derivata temporale si riscrive l'equazione generale (4.10) integrata nello spazio e nel tempo. Risulta:

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_{V_P} (\rho\phi) dV \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} \left(\int_S \mathbf{n} \cdot (\rho\phi\mathbf{u}) dS \right) dt \\ = & \int_t^{t+\Delta t} \left(\int_S \mathbf{n} \cdot (\Gamma\nabla\phi) dS \right) dt + \int_t^{t+\Delta t} \left(\int_{V_P} S_\phi(\phi) dV \right) dt \end{aligned} \quad (4.16)$$

Esprimendo il termine convettivo secondo (4.11), trascurando il termine diffusivo e linearizzando il termine sorgente, si ottiene la forma semidiscreta dell'equazione di trasporto:

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} V_P \right) + \sum_f F \phi_f \right] dt = \int_t^{t+\Delta t} (S_u V_P + S_p V_P \phi_P) dt \quad (4.17)$$

Il termine di derivata temporale viene discretizzato tramite una semplice differenza nel tempo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_P} (\rho \phi) dV = \frac{(\rho_P \phi_P V_P)^n - (\rho_P \phi_P V_P)^o}{\Delta t} \quad (4.18)$$

L'integrale temporale risulta pari a:

$$\int_t^{t+\Delta t} \phi(t) dt = \frac{1}{2} (\phi^o + \phi^n) \Delta t \quad (4.19)$$

dove:

- $\phi^n \equiv \phi(t + \Delta t) = \phi^t + \Delta t \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^t \rightarrow$ *new value* al *time-step* che stiamo per risolvere che può essere visto come espansione troncata al secondo ordine.
- $\phi^o \equiv \phi(t) \rightarrow$ *old value* salvato dal *time-step* precedente.

Sostituendo le espressioni (4.18) e (4.19) in (4.17) ed ipotizzando che la densità non cambia nel tempo si ottiene:

$$\frac{\phi_P^n - \phi_P^o}{\Delta t} \rho_P V_P + \frac{1}{2} \sum_f F (\phi_f^n + \phi_f^o) = S_u V_P + \frac{1}{2} S_p V_P (\phi_P^o + \phi_P^n) \quad (4.20)$$

Lo schema di discretizzazione temporale che risulta è noto come metodo di **Crank-Nicolson**. Esso è basato sullo schema CD è pertanto garantisce un'accuratezza del secondo ordine, inoltre è incondizionatamente stabile per tutti i *time-step* ma non garantisce la condizione TDV della soluzione. Per determinare la soluzione ϕ_P è necessario determinare il valore della grandezza ϕ nel centro delle facce del volume di controllo (ϕ_f), come visto per il termine di trasporto (4.1.2.1), sia per il tempo ($t + \Delta t$) che per quello precedente (t). Data la dipendenza di (ϕ_f) da (ϕ_P) per ogni centroide di calcolo si può scrivere l'equazione algebrica:

$$a_P \phi_P^n + \sum_N a_N \phi_N^n = R_P \quad (4.21)$$

la quale, considerando tutte le celle del dominio di calcolo, risulta nella seguente espressione matriciale:

$$[A][\phi] = [R] \quad (4.22)$$

dove:

$A \rightarrow$ matrice sparsa.

$\phi \rightarrow$ vettore dei termini ϕ_i associati a tutti i volumi di controllo.

$R \rightarrow$ vettore dei termini sorgenti

Oltre a tale metodo è possibile ricorrere ad altri due schemi di discretizzazione della derivata temporale, i quali garantiscono la condizione TDV per il termine di trasporto. In entrambi i casi si considera trascurabile la variazione di ϕ_f rispetto al tempo:

$$\frac{\phi_P^n - \phi_P^o}{\Delta t} \rho_P V_P + \sum_f F \phi_f = S_u V_P + S_p V_P \phi_P^o \quad (4.23)$$

A seconda di come viene espresso ϕ_f si distingue:

- **schema esplicito:** ϕ_f è determinato in base ai valori delle variabili al *time-step* precedente (t):

$$\phi_f = f_x \phi_P^o + (1 - f_x) \phi_N^o \quad (4.24)$$

e porta alla seguente espressione finale:

$$\phi_P^n = \phi_P^o + \frac{\Delta t}{\rho_P V_P} \left[S_u V_P + S_p V_P \phi_P^o - \sum_f F \phi_f \right] \quad (4.25)$$

Questo schema garantisce un'accuratezza del primo ordine ma risulta instabile per Co (*Courant number*) maggiori di 1, dove Co è dato da:

$$Co = \frac{u \cdot d}{|d|^2 \Delta t} \quad (4.26)$$

- **schema di Eulero implicito:** in questo caso ϕ_f è determinata in base ai valori delle variabili al *time-step* successivo ($t + \Delta t$):

$$\phi_f = f_x \phi_P^n + (1 - f_x) \phi_N^n \quad (4.27)$$

È garantita un'accuratezza del primo ordine ed una stabilità, per casi stazionari, incondizionata anche per $Co > 1$.

Infine un ulteriore metodo di discretizzazione nel tempo è lo schema **Backward differencing** in cui si realizza un'espansione in serie di Taylor fino al secondo ordine:

$$\phi(t) = \phi^o = \phi^n - \frac{\partial\phi}{\partial t}\Delta t + \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (4.28)$$

da cui si ricava il termine di derivata di ϕ rispetto al tempo:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \frac{\phi^n - \phi^o}{\Delta t} + \frac{\partial^2\phi}{\partial t^2}\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (4.29)$$

Facendo le stesse considerazioni per il passo temporale precedente ($t - \Delta t$) e combinando le due espressioni si ottiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_P} (\rho\phi) dV = \frac{3(\rho_P\phi_P V_P)^n - 4(\rho_P\phi_P V_P)^o + (\rho_P\phi_P V_P)^{oo}}{2\Delta t} \quad (4.30)$$

che porta all'espressione della discretizzazione temporale completa:

$$\frac{3(\rho_P\phi_P)^n - 4(\rho_P\phi_P)^o + (\rho_P\phi_P)^{oo}}{2\Delta t} V_P + \sum_f F\phi_f^n = S_u V_P + S_p V_P \phi_P^n \quad (4.31)$$

Questo schema garantisce un'accuratezza del secondo ordine ma necessità di una maggior quantità di spazio di archiviazione per il salvataggio del termine *old-old* ($\phi^{oo} \equiv \phi(t - \Delta t)$).

4.1.3 Le equazioni differenziali ordinarie

I modelli CFD multi-dimensionali permettono la discretizzazione delle equazioni differenziali con metodi che variano a seconda della tipologia di equazione:

- **PDE**: Gli schemi visti fino adesso permettono la discretizzazione di equazioni differenziali parziali per le quali la funzione incognita (o variabile dipendente) è funzione di molteplici variabili indipendenti e l'equazione è caratterizzata da derivate parziali.
- **ODE**: Nelle equazioni differenziali ordinarie, invece, la funzione incognita (o variabile dipendente) è funzione di una sola variabile indipendente.

In OpenFOAM l'approccio ad un problema caratterizzato da *ODE* (come il modello chimico del processo in esame) può avvenire con tre metodi differenti:

- Runge-Kutta (RK)
- Kaps-Rentrop (KRR4)
- Semi-Implicit Bulirsch-Stoer (SIBS)

4.1.3.1 Runge-Kutta

Viene comunemente utilizzato nella risoluzione di equazioni differenziali ordinarie. Si suppone di avere un problema con le seguenti condizioni iniziali:

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0 \quad (4.32)$$

l'espressione alla base dello schema risulta:

$$y_{n+1} = y_n + hf(t_n, y_n) = y_n + h \sum_{i=1}^s b_i k_i \quad (4.33)$$

dove:

- $h \rightarrow$ è il passo temporale.
- $\sum_{i=1}^s b_i k_i \rightarrow$ stima la pendenza (*slope*) della funzione:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(t_n, y_n) \\ k_2 &= f(t_n + c_2 h, y_n + a_{21} h k_1) \\ &\vdots \\ k_s &= f(t_n + c_s h, y_n + a_{s1} h k_1 + a_{s2} h k_2 + \cdots + a_{s,s-1} h k_{s-1}) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Questi coefficienti sono riportati in tabelle note come “Butcher tableau”.

L'indice s indica lo “stage” del metodo mentre il coefficiente b è definito dalle condizioni iniziali. Per uno schema RK del quarto ordine, la derivata è valutata quattro volte ogni passo temporale e da queste derivate si ricava il valore finale (y_{n+1}). Generalmente ciò consente di ottenere elevata accuratezza purchè due derivate riducano gli errori, ma ciò non si verifica sempre. La consistenza di questo schema è garantita se:

$$\sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} = c_i \quad \text{per } i = 2, \dots, s \quad (4.35)$$

4.1.3.2 Kaps-Rentrop

Viene definito metodo di Rosenbrock e si basa sulla sostituzione delle iterazioni di Newton con una singola iterazione che coinvolge una matrice inversa:

$$I - h\gamma f'(y(t_{n-1})) \quad (4.36)$$

Ad esempio ad ogni *time-step* si risolve la seguente formula e si ottiene la soluzione:

$$\begin{aligned} \left(I - h\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)f'(y_{n-1})\right)F_1 &= f(y_{n-1}) \\ \left(I - h\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right)f'(y_{n-1})\right)F_2 &= f\left(y_{n-1} + h\left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{1}{2}\right)F_1\right) \\ y_n &= y_{n-1} + hF_2 \end{aligned} \quad (4.37)$$

4.1.3.3 Semi-Implicit Bulirsch Stoer

Questo schema non si presta alla risoluzione di equazioni differenziali contenenti funzioni irregolari (*nonsmooth*) o punti singolari all'interno dell'intervallo di integrazione, per le quali è preferibile lo schema di Runge-Kutta. Il metodo di Bulirsch e Stoer è il modo migliore per ottenere la soluzione di un sistema di equazioni differenziali ordinarie con elevata accuratezza e minimo sforzo computazionale. Questo schema si basa su tre concetti fondamentali:

1. Estrapolazione di Richardson (*“Richardson’s deferred approach to the limit”*). Si considera la soluzione del calcolo numerico (y_{n+1}) come una funzione analitica di un parametro variabile, come, ad esempio, l'intervallo temporale h . La funzione analitica viene indagata a diversi valori di h ed infine valutata per $h = 0$. In riferimento a Figura 4.3, un ampio intervallo H viene suddiviso in diverse sequenze di sotto-intervalli sempre più piccoli. I risultati ad essi associati vengono estrapolati dalla soluzione associata al sotto-intervallo infinitamente piccolo ($h \rightarrow 0$). Nello schema SIBS le integrazioni sono reazlizzate con il metodo del “punto di mezzo modificato” (*“modified midpoint”*) mentre per l'estrapolazione si distinguono due differenti tecniche:
 - estrapolazione mediante funzioni razionali (*“rational function extrapolation”*).
 - estrapolazione mediante funzioni polinomiali (*“polynomial extrapolation”*).

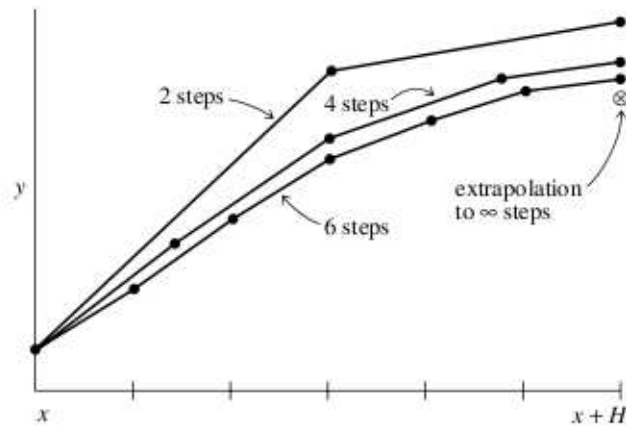


Figura 4.3: Estrapolazione di Richardson utilizzata dal metodo SIBS

2. Il secondo aspetto è legato al tipo di funzione usata per l'estrapolazione dei dati. L'estrapolazione con funzioni razionali nelle applicazioni di Richardson garantisce una buona approssimazione delle funzioni analitiche pari quando i termini della serie di potenza di h hanno un valore comparabile. Per problemi (*smooth*) l'estrapolazione con funzioni polinomiali consente di ottenere una maggiore efficienza rispetto alle funzioni razionali.
3. Il terzo aspetto è legato alla funzione di errore che deve essere rigorosamente pari e pertanto le funzioni di estrapolazione sono legate alla variabile h^2 invece che alla variabile h .

Un singolo passo del metodo SIBS si realizza tra t_0 ed $t_0 + H$, dove H è una distanza non infinitesimale. Questa viene suddiviso in una serie (n) di sotto-intervalli in cui si applica il metodo del “punto di mezzo modificato” (“*modified midpoint*”):

$$\begin{aligned}
 y_0 &= y(t_0) \\
 &\vdots \\
 y_{i+1} &= y(t_{i+1}) = y_{i-1} + 2hf(y_i, t_i) \quad \text{dove } i = 1 \cdots n-1 \\
 y(t_0 + H) &= \frac{1}{2}[y_n + y_{n-1} + hf(y_n, t_n)]
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

Questo metodo presenta l'inconveniente di avere una soluzione parassita instabile ed oscillante, inoltre richiede la conoscenza di y nel punto t_1 e la

valutazione di $n + 1$ funzioni. Il grosso vantaggio è che la formula che esprime l'errore locale è costituita di sole potenze pari di h :

$$y(t_0 + H) - y(t_0) = \sum k_i h^{2i} \quad (4.39)$$

Successivamente si realizza l'extrapolazione per $h \rightarrow 0$. Per scorrere l'intervallo H , Bulirsh e Stoer hanno proposto la seguente sequenza di sotto-intervalli:

$$n = 2, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 32, 48, 64, 96, \dots, [n_j = 2n_{j-2}], \dots \quad (4.40)$$

Successivamente Deufhard ha suggerito una sequenza più efficiente:

$$n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, \dots, [n_j = 2j], \dots \quad (4.41)$$

Per ogni passo temporale non si conosce quanto avanti dovrà procedere la sequenza. Infatti per ogni n si realizza una extrapolazione polinomiale che fornisce sia i valori extrapolati che la stima dell'errore. Se l'errore non è soddisfacente si procede con la sequenza n , in caso contrario si passa al passo temporale successivo e si ricomincia la sequenza da $n = 2$. Risulta necessario porre un limite superiore che indica la presenza di un problema nell'intervallo H che pertanto deve essere ridotto piuttosto che maggiormente suddiviso in sotto-intervalli. Nell'implementazione del metodo il limite superiore per n è definito `kMaxX` e, nel nostro caso, è posto pari a 8. L'ottavo valore della sequenza (4.41) è pari a 16, quindi questo è il numero massimo di sotto-intervalli in cui si può suddividere H .

4.2 La realizzazione del modello per il processo SCR

La simulazione del processo SCR mediante OpenFOAM, ha richiesto lo sviluppo di nuove librerie, e quindi nuove classi, in aggiunta all'utilizzo di molte delle esistenti nella release 1.4.1. Inoltre sono state apportate varie modifiche a molte delle librerie persistenti per rispondere agli scopi della simulazione. Infine è stato necessario realizzare un solutore ad hoc per il processo in esame. Dati una serie di input, quali:

- specie chimiche coinvolte nel processo di riduzione catalitico.
- concentrazioni delle specie della miscela di gas in ingresso al reattore.

- velocità e temperatura del flusso di gas in ingresso al reattore.
- reazioni coinvolte nel processo con gli opportuni parametri cinetici.

il solutore, simulando il processo di riduzione catalitico ed utilizzando le funzioni e le variabili contenute nelle librerie opportunamente dichiarate al suo interno, fornisce in output le concentrazioni delle specie di interesse (in particolare NO_x , NH_3 , HNCO ed urea) all'uscita del reattore.

Di seguito si riportano le principali caratteristiche delle classi di OpenFOAM, che compilate generano le librerie utilizzate dal solutore per la simulazione del processo SCR, e le modifiche ad esse apportate.

4.2.1 Il liquido UREA

Come primo step è stato necessario generare una classe contenente le proprietà dell'urea che, insieme all'acqua, è coinvolta nel processo di iniezione e di riduzione catalitica. Le proprietà inserite nella classe sono:

- Peso molecolare = 60.06 [kg/kmol]
- Temperatura critica = 949.4 [K]
- Pressione critica = $9.05 \cdot 10^6$ [Pa]
- Volume critico = 0.218 [m³/mol]
- Fattore di comprimibilità critico = 0.337
- Temperatura di punto triplo = 405.85 [K]
- Pressione di punto triplo = $9.31 \cdot 10^6$ [Pa]
- Temperatura di ebollizione in condizioni normali = 465 [K]
- Dipole moment = $1.52 \cdot 10^{-29}$ [cm]
- Acentric Factor = 0.3449
- Parametro di solubilità = $4.78 \cdot 10^4$ [Pa]

È da notare che alcuni valori sono stati presi dalle proprietà dell' H_2O non essendo disponibili in letteratura. Oltre a tali proprietà la classe contiene coefficienti NASA per il calcolo di diverse caratteristiche del liquido attraverso le funzioni NSRDS (*National Standard Reference Data Series*):

- densità (ρ)
- pressione di vapore (p_v)
- il calore di vaporizzazione (h_l)
- il calore specifico a pressione costante (c_p)
- l'entalpia (h)
- capacità termica del gas ideale ($c_{p,g}$)
- secondo coefficiente nella espressione della "virial expansion" (B)
- viscosità dinamica (μ)
- viscosità dinamica del vapore (μ_g)
- conduttività termica (K)
- conduttività termica del vapore (K_g)
- tensione superficiale (σ)
- diffusività del vapore (D)

Dopo essere stata generata, la classe `urea` viene salvata nella directory contenente le caratteristiche dei liquidi (`src/thermophysicalModels/liquids`). Nella definizione del caso oggetto della simulazione la libreria generata viene richiamata nel file `constant/thermophysicalProperties`.

4.2.2 Il modello chimico del processo

Un aspetto fondamentale della simulazione è la dinamica delle reazioni all'interno del reattore catalitico, descritta dalle classi contenute in tre particolari directory del `src/thermophysicalModels`:

- `chemistryModel`: in questa directory sono contenuti gli oggetti principali per la definizione e la simulazione delle reazioni di interesse.
- `specie`: contiene tutte le informazioni relative alle specie ed alle reazioni coinvolte nel processo chimico in esame, le quali vengono sfruttate dalle classi del `chemistryModel` per simulare il processo.

- *combustion*: contiene tutte le informazioni termodinamiche necessarie alla descrizione del processo e l'*utility* per la lettura delle reazioni oggetto della simulazione.

4.2.2.1 Il ChemistryModel

All'interno della *directory chemistryModel* è contenuta la classe omonima tramite la quale è possibile simulare l'avanzamento delle reazioni chimiche in base ai parametri cinetici ed alle caratteristiche delle specie coinvolte. Questa classe è stata oggetto di molteplici modifiche in modo che rispecchiasse le esigenze di modellazione del processo SCR. All'interno di questa *directory* è stato, inoltre, generato un nuovo oggetto definito **reactingRegion** il cui scopo è quello di definire diverse zone reagenti a cui possono essere associate reazioni diverse. Di seguito vengono descritte le proprietà delle classi utilizzate nella realizzazione del modello chimico e le principali modifiche apportate. La classe **chemistryModel** permette la modellazione degli aspetti termo-chimici del processo. In essa vengono utilizzate le principali funzioni realizzate per la risoluzione del processo chimico, inoltre vengono richiamate le variabili termodinamiche principali (es. entalpia, temperatura, pressione, comprimibilità, viscosità, calore specifico) e le proprietà della miscela reagente. Mediante le funzioni definite all'interno di questa classe (e nelle classi ad essa associate) è possibile modellare l'avanzamento delle reazioni ed in particolare la variazione di concentrazione delle specie che costituiscono la miscela reagente all'interno di un reattore. A tal scopo, al suo interno, vengono definite una serie di funzioni, tra cui le principali sono:

omega : In essa si realizza il calcolo della variazione di concentrazione molare in funzione del tempo (dC/dt) per ogni singola specie secondo l'equazione:

$$\frac{dC_k}{dt} = \left(K_{fj} \prod_{k=1}^N [x_k]^{\nu'_{kj}} \right) C_f - \left(K_{rj} \prod_{k=1}^N [x_k]^{\nu''_{kj}} \right) C_r \quad (4.42)$$

dove:

- $[x_k]$ = concentrazione molare della specie k [moli/m³].
- ν'_{kj} = coefficiente stechiometrico della specie k-esima tra i reagenti ("left hand side") della reazione j-esima.

- ν''_{kj} = coefficiente stechiometrico della specie k-esima tra i prodotti (“right hand side”) della reazione j-esima.
- K_{fj} = forward rate della reazione j, determinato dall’espressione di Arrhenius (2.17)
- K_{rj} = reverse rate della reazione j, determinato a partire dal forward rate diviso per la costante di equilibrio:

$$K_{rj} = \frac{K_{fj}}{\left(\frac{p_a}{\mathfrak{R}T}\right)^{\sum_{k=1}^N \nu_{kj}} \exp\left(\frac{\Delta S_j^\circ}{\mathfrak{R}} - \frac{\Delta H_j^\circ}{\mathfrak{R}T}\right)} \quad (4.43)$$

- C_f = concentrazione forward della specie di riferimento.
- C_r = concentrazione reverse della specie di riferimento.

La funzione necessita di accedere ad informazioni, contenute in classi separate, relative alle reazioni ed alle specie coinvolte nel processo. In particolare vengono richiamate le reazioni chimiche coinvolte nel processo, introdotte dall’utente nella fase di definizione del caso e contenute in un apposito dizionario (`foamChemistryfile`), come spiegato nel paragrafo (4.2.2.3). Inoltre l’accesso alle reazioni consente l’accesso ai parametri cinetici della reazione stessa e, quindi, il calcolo delle costanti cinetiche che si realizza in apposite classi, descritte nel paragrafo (4.2.2.4). La funzione `omega` viene richiamata in due funzioni adibite al calcolo numerico di dC/dt :

- `derivatives` → sfrutta il metodo delle derivate.
- `jacobian` → sfrutta la matrice jacobiana.

Inoltre tale funzione è richiamata nella funzione `tc` per il calcolo del tempo caratteristico della reazione.

`solve` : È la funzione principale del `chemistryModel` in cui si realizza il calcolo della concentrazione molare di ogni singola specie coinvolta nel processo e del tasso di variazione di tale concentrazione in termini massici. La concentrazione ed il tasso di variazione vengono definiti come:

$$C_k = \rho Y_{k,i} \frac{1}{W_k} \quad (4.44)$$

$$RR_{k,i} = \frac{dC_k W_k}{\Delta T} \quad (4.45)$$

dove:

- $\rho \rightarrow$ densità [kg/m³].
- $Y_{k,i} \rightarrow$ frazione massica della specie k-esima nella cella i-esima $\left[\frac{kg_k}{kg_{gas}} \right]$.
- $W_k \rightarrow$ massa molecolare della specie k-esima $\left[\frac{kg_k}{kmoli_k} \right]$.
- $C_k \rightarrow$ concentrazione molare della specie k per unità di volume $\left[\frac{kmoli_k}{m^3} \right]$.
- $RR_{k,i} \rightarrow$ tasso di variazione della concentrazione massica della specie k nella cella i $\left[\frac{kg_k}{m^3 s} \right]$.
- $\Delta T \rightarrow$ intervallo temporale di calcolo [s].

Il calcolo della variazione di concentrazione dC_k per ogni specie k si realizza attraverso le funzioni definite negli oggetti contenuti nella directory *chemistrySolver*. L'accesso all'omonima classe si realizza mediante un puntatore definito `solver`. In particolare nella funzione `solve` del `chemistryModel` l'accesso alla funzione `solve` del `chemistrySolver` si realizza attraverso il comando: “`solver.solve`”. Nel `chemistrySolver` viene definita la funzione `solve(c, T, p, t0, dt)` dove:

- $c \rightarrow$ concentrazione molare su unità di volume
- $T \rightarrow$ temperatura del gas.
- $p \rightarrow$ pressione del gas.
- $t_0 \rightarrow$ tempo iniziale.
- $dt \rightarrow$ intervallo temporale definito come minimo tra Δt e τ_C (legato alla stima del passo di integrazione).

Gli altri oggetti contenuti nel *chemistrySolver* sono relative al tipo di solutore matematico utilizzato e si distinguono:

- `ode`
- `EulerImplicit`

- `sequential`

Nel nostro caso è stata utilizzato il solutore ode (Ordinary Differential Equation) e all'interno dell'elemento `ode` viene definita la funzione `solve`. L'accesso a tale funzione si realizza evocando il puntatore che punta alla classe `ODESolver`, archiviata nella directory `src/ODE` in cui sono definiti i passaggi matematici per la risoluzione del sistema di equazioni differenziali. Per la soluzione di tali sistemi la classe `ODESolver` si appoggia ai tre metodi descritti nel paragrafo 4.1.3:

- RK
- SIBS
- KRR4

Nel nostro caso è stato utilizzato il metodo SIBS, Semi Implicit Bulirsch Stoer. Inoltre la classe `ODE` viene direttamente richiamata nelle dichiarazioni iniziali del `chemistryModel` e le funzioni `jacobian` e `derivatives`, citate prima, vengono risolte mediante l'accesso a questa classe. La scelta sul tipo di risolutore da impiegare viene effettuata in fase di pre-processing e precisamente nel file `chemistryProperties` nella directory `constant` del caso oggetto della simulazione.

4.2.2.2 Le modifiche al `chemistryModel` ed il `surfaceChemistryModel`

Le modifiche al `chemistryModel` sono principalmente legate alla creazione di una nuova classe chiamata `reactingZone`. Questa permette di definire, all'interno del volume del reattore, determinate zone (gruppi di celle) e ad esse associare determinate reazioni, come verrà spiegato in dettaglio nel paragrafo successivo (4.2.2.3). La lista di celle e di reazioni, appartenenti ad una determinata zona, vengono generate dalla classe `reactingZone` ed opportunamente passate alla classe `chemistryModel`. Così facendo è possibile applicare il modello chimico alla sola zona reagente e risolvere le sole reazioni ad essa associate. A tal fine è stata creata una seconda funzione `solve` che esegue gli stessi calcoli della prima ma per le sole celle della zona reagente. Infatti a tale funzione viene passata la lista di celle definita nel `reactingZone`. In questo caso l'indice `i`, rappresentativo della cella, nelle equazioni (4.44 e 4.45) punta alle sole celle che costituiscono la zona reagente e per queste sole

risolve il modello chimico imposto. Al `chemistryModel` viene, inoltre, passata una lista di reazioni per ogni zona reagente e per queste sole reazioni, che variano al variare del tipo di zona, vengono eseguite le funzioni dichiarate nella classe. A partire dal `chemistryModel` modificato è stata creata una nuova classe definita `surfaceChemistryModel`. Questa, rispetto alla precedente, non presenta più l'accesso alle classi `ODE` ed `ODESolver` e quindi non presenta più le funzioni `derivatives` e `jacobian` per il calcolo della variazione di concentrazione, che viene realizzato dalle funzioni `calculate` e `solve`. In particolare nella funzione `calculate`, alla quale vengono passate le celle della zona reagente, si calcolano:

- concentrazione molare della specie k-esima in $\left[\frac{moli_k}{m^3}\right]$,
- tasso di variazione della concentrazione massica della specie k-esima nella cella i-esima in $\left[\frac{kg_k}{m^3s}\right]$.
- variazione di concentrazione molare delle specie k-esima in funzione del tempo in $\left[\frac{moli_k}{m^3s}\right]$ (4.42).

Quest'ultima si ottiene richiamando la funzione `omega`, che rispetto alla classe `chemistryModel`, è stata semplificata. In essa si realizza il calcolo del *progression rate* della reazione j-esima, che risulta pari alla differenza tra la velocità di reazione “forward” e “reverse”:

$$Q_j = \left(K_{fj} \prod_{k=1}^N [x_k]^{\nu'_{kj}}\right) - \left(K_{rj} \prod_{k=1}^N [x_k]^{\nu''_{kj}}\right) \quad (4.46)$$

Confrontando le due diverse classi del *chemistryModel* non si denotano sostanziali differenze nei risultati ottenuti. Il `surfaceChemistryModel` permette di raggiungere i risultati più rapidamente ma denota, per alcune condizioni di input, una certa instabilità di calcolo. Tale instabilità può essere risolta con la scelta di un *time step* (Δt) minore che, però, comporta un aumento del tempo di calcolo e quindi una riduzione, o al limite un annullamento, dell'effetto positivo del `surfaceChemistryModel` rispetto al `chemistryModel`. Si può quindi concludere che, se le condizioni al contorno definite per il caso garantiscono stabilità di calcolo, il `surfaceChemistryModel` è preferibile al `chemistryModel` poichè riduce lo sforzo computazionale del modello.

4.2.2.3 La definizione delle zone di reazione

La classe `reactingZone`, realizzata prendendo come riferimento la classe che definisce la porosità all'interno di un condotto (`PorousZone`), permette di definire le zone, all'interno del reattore, in cui si realizzano solo determinate reazioni. In particolare è possibile definire, nel settaggio iniziale del caso, una o più zone reagenti in cui prendono parte soltanto le reazioni desiderate. Infatti, come è noto, la reazione di idrolisi e le reazioni di riduzione degli NO_x si realizzano all'interno della zona catalitica mentre la decomposizione dell'urea avviene in tutto il volume del reattore. Le reazioni e le specie coinvolte nel processo vengono definite in un apposito dizionario (`foamChemistryFile`) contenuto nella *directory chemkin* del caso in esame. Di seguito si riporta un esempio in cui vengono definite due zone reagenti, una per il processo di idrolisi (HYD) e l'altra per i processi di riduzione catalitica di NO e di ossidazione di NH_3 (SCR), inoltre viene riportata la reazione di decomposizione termica di urea che interessa tutto il dominio di calcolo:

```

reactions
1
(
irreversiblesTdLangmuirHinshelwoodReaction
  CH4N2O^1 = NH3^0 + HNC0^0
  (4.5e+03 0 2720 423.15 1 0 0 0 0)
);
reactionsHYD
1
(
irreversiblesTdLangmuirHinshelwoodReaction
HNC0^1 + H2O^0 = NH3^0 + CO2^0
(3.1e+04 0 1902.37 423.15 1 0 0 0 0)
);
reactionsSCR
2
(
irreversiblesTdLangmuirHinshelwoodReaction
  NH3^1 + NO^1 + 0.25O2^0 = N2^0 + 1.5H2O^0
  (3.09e+10 0 6542.53 423.15 1 0 0 0 0)

```

```

irreversiblesTdLangmuirHinshelwoodReaction
  NH3^1 + 0.75O2^0 = 0.5N2^0 +1.5H2O^0
  (6.56e+9 0 10065.43 423.15 1 0 0 0 0)
);

```

Nelle espressioni delle reazioni chimiche, oltre ai coefficienti stechiometrici, vengono indicati dei valori esponenziali, che vengono richiamati nell'espressione della costante cinetica (k) come esponenti delle concentrazioni di ogni singola specie coinvolta nella reazione. Per ogni reazione viene definita la tipologia, reversibile o irreversibile, ed il modello per il calcolo della costante cinetica. Inoltre, tra parentesi tonde, si riportano i valori dei parametri cinetici necessari per il calcolo di k (per una descrizione più dettagliata di questi parametri si rimanda al paragrafo 4.2.2.4).

All'interno del `reactingZone`, oltre ai riferimenti, al nome della zona ed alla mesh utilizzata per la simulazione, viene generata una lista di celle per ogni zona e si definisce il modello chimico che verrà applicato alla zona reagente. Vengono, inoltre, definite diverse funzioni all'interno della classe:

- `solve` → rimanda alla funzione `solve` del `chemistryModel` (o `surfaceChemistryModel`) a cui viene passata la lista di celle appartenenti alla zona.
- `RR` → rimanda al calcolo del tasso di variazione della concentrazione in termini massici realizzato nel `chemistryModel` (o `surfaceChemistryModel`).
- `Hr` → permette il calcolo del calore di formazione della reazione.

Quest'ultima funzione è stata realizzata con lo scopo di sottrarre il calore di reazione (Δh_r) dall'energia termica del sistema gas (h). Si ricorda:

$$h = c_p \Delta T \quad (4.47)$$

Il calore specifico a pressione costante (c_p) varia al variare della composizione delle specie coinvolte nel processo:

$$c_p = \sum_{k=1}^N c_{p,k} Y_k \quad (4.48)$$

Ciò comporta una variazione dell'entalpia, anche in assenza di un effettivo scambio di calore con una sorgente termica, che non è presente nel sistema.

Per una miscela di N specie l'entalpia, o calore di formazione, (Δh_f) si esprime come:

$$\begin{aligned}\Delta h_f &= \sum_{k=1}^N \Delta h_k Y_k = \sum_{k=1}^N \left(\underbrace{\int_{T_0}^T c_{p,k} dT}_{\text{entalpia sensibile}} + \underbrace{\Delta h_{f,k}^0}_{\text{entalpia chimica}} \right) Y_k = \\ &= \int_{T_0}^T c_p dT + \sum_{k=1}^N \Delta h_{f,k}^0 Y_k\end{aligned}\quad (4.49)$$

Il calore di reazione risulta pari a:

$$\Delta h_r = \sum_{i=1}^{N_r} \alpha_i \Delta h_f^r - \sum_{i=1}^{N_p} \beta_i \Delta h_f^p \quad (4.50)$$

La scelta di definire il calore di reazione in un'apposita variabile permette di svincolare questo elemento dal sistema gas, infatti nel sistema SCR, come in tutti i sistemi catalitici, le reazioni non avvengono in seno al gas, ma si realizzano sulla superficie catalitica del monolita. Inoltre nel caso in cui si realizzi un bilancio termico del monolita, oltre allo scambio termico per convezione, tra gas e parete, e lo scambio termico per irraggiamento, tra reattore ed ambiente, si può includere il calore di reazione come termine sorgente. Nelle prove che sono state realizzate, tale bilancio non è stato considerato, dal momento che la temperatura del monolita è stata imposta e mantenuta costante, e quindi non si è considerato il calore di reazione tra i termini sorgenti nell'equazione dell'energia. La correzione dell'entalpia del gas si realizza sottraendo ad h il calore di reazione Δh_r ; è eseguita nel *file hEqn.H* del solutore e va ripetuta per ogni zona reagente (vedi paragrafo 4.3.2)

4.2.2.4 Il calcolo del reactionRate

All'interno della directory *specie* sono contenuti vari oggetti relativi alle proprietà termo-chimiche ed al trasporto delle specie. Inoltre sono presenti le classi relative alle reazioni che coinvolgono le specie chimiche. Ai fini della modellazione, sono di particolare interesse quelle relative al calcolo della costante cinetica della reazione ("*reaction rate*"). Per la realizzazione del modello del sistema SCR è stato necessario generare all'interno della directory *specie/reaction/reactionRate* una classe che permettesse il calcolo della cinetica delle reazioni del processo SCR secondo i modelli LH

e ER indicati in letteratura (vedi paragrafo 2.3). È stato, quindi, creato `sTDLangmuirHinshelwood` (*substrate Temperature dependent Langmuir-Hinshelwood*) per il calcolo della costante cinetica della reazione (**k**) secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood (LH). Al suo interno si definiscono:

- A = fattore di frequenza della reazione [s].
- β = esponente della temperatura nell'espressione di Arrhenius.
- $T_a = \frac{E_a}{R}$ = temperatura legata all'energia di attivazione della reazione [K].
- T_S = temperatura del substrato, alla quale avviene la reazione [K].
- γ = fattore di carico del catalizzatore pari al rapporto tra la superficie reagente ed il volume del catalizzatore [$\text{m}_{sup.reag}^2 / \text{m}_{vol.catal}^3$].
- $A_{K_{NO}}$ = fattore di frequenza per il calcolo della costante di adsorbimento di NO tramite espressione di Arrhenius.
- $T_a_{K_{NO}}$ = temperatura di attivazione per il calcolo della costante di adsorbimento di NO tramite espressione di Arrhenius.
- $A_{K_{NH_3}}$ = fattore di frequenza per il calcolo della costante di adsorbimento di NH_3 tramite espressione di Arrhenius.
- $T_a_{K_{NH_3}}$ = temperatura di attivazione per il calcolo della costante di adsorbimento di NH_3 tramite espressione di Arrhenius.

Viene, quindi, introdotta un'espressione della costante cinetica pari a (2.26) e vengono richiamate le concentrazioni delle specie chimiche NO ed NH_3 . La scelta del tipo di modello e dei valori delle variabili ad esso associate viene fatta in fase di pre-processing, nella definizione del caso (vedi esempio pag. 81). In base agli input di queste variabili ed alle concentrazioni delle specie chimiche tramite questo oggetto si calcola la costante cinetica della reazione (**kf**) che viene utilizzata dalla funzione `omega` del `chemistryModel` come visto nel paragrafo precedente (4.2.2.1).

4.2.2.5 Il chemistryReader

Per completare il modello è stato necessario intervenire sulle classi contenute nella directory *combustion*. Tra queste sono state prese sotto esame quelle relative al *chemistryReader*, che consentono di leggere le reazioni e le specie chimiche inserite in fase di pre-processing e di passarle al `chemistryModel` (vedi pag. 77). La scelta del tipo di “lettore” è realizzata in fase di pre-processing (di default OpenFOAM utilizza per la lettura delle reazioni chimiche la libreria `chemkin`). Per il modello del processo SCR è stato scelto di utilizzare la libreria `foamChemistryReader` opportunamente modificata. La classe ad essa associata è stata modificata in modo che fosse in grado di distinguere tra le diverse zone reagenti definite tramite il `reactingRegion` e, per ogni zona, leggere solo e soltanto la reazione o le reazioni ad essa associate. Quindi il `foamChemistryReader` analizzando il dizionario `foamChemistryFile` definito in fase di *pre-processing*, in cui sono riportate le reazioni del modello chimico (vedi esempio a pag.81), cerca di seguito alla dicitura ‘‘`reactions`’’ anche il nome della zona (`zoneName`). Dopo aver individuato il nome della zona, legge le reazioni chimiche definite al suo interno, che vengono, così, associate alla zona voluta dall’utente.

4.3 Il solutore

Il solutore è lo strumento essenziale che permette di simulare il processo in esame all’interno del dominio di calcolo in base alle condizioni al contorno definite in fase di pre-processing. Per la simulazione del processo SCR è stato necessario realizzare un nuovo solutore, ottenuto modificando quello esistente in OpenFOAM, utilizzato per il calcolo di flussi reagenti, denominato `reactingFoam`. Il nuovo solutore, denominato `newreactingFoam`, per l’analisi del processo sfrutta le nuove classi e le modifiche apportate a quelle esistenti. Il `reactingFoam` è un solutore di reazioni chimiche non stazionarie ed è l’unico modello di OpenFOAM in grado di risolvere miscele reagenti non premiscelate in condizioni turbolente. I passi realizzati da questo solutore per la simulazione del processo chimico sono:

1. Calcolare le reazioni chimiche basandosi sulla scala temporale turbolenta e sul tempo caratteristico delle reazioni *tc* (`chemistry.H`).
2. Calcolare la densità ρ (`rhoEqn.H`).

3. Calcolare il campo di velocità, o di pressione (`UEqn.H`).
4. Legge le specie coinvolte nel processo e le invia al chemistry solver, che calcola le nuove concentrazioni (`YEqn.H`).
5. Calcolare la temperatura a partire dall'entalpia delle reazioni chimiche (`hEqn.H`).
6. Calcolare il campo di pressione utilizzando il metodo PISO (`pEqn.H`).
7. Correggere la turbolenza (`turbulence→correct()`).
8. Aggiornare il campo di densità (ρ) mediante la temperatura (`rho = thermo→rho()`).
9. Ritorna al passo 1.

Il `newreactingFoam` compie gli stessi identici passi con qualche differenza. In particolare nel `chemistry.H` oltre alle reazioni chimiche definite per tutto il dominio di calcolo (`chemistry.solve`), vengono risolte, separatamente, le reazioni definite all'interno delle zone reagenti (`zoneName.solve`). Il solutore tiene conto, inoltre, del processo di iniezione di soluzione acquosa di urea definito nel `createSpray.H` e ne calcola l'evoluzione nel tempo e nello spazio (`scrSpray.evolve()`). Ciò comporta l'introduzione del processo di evaporazione del liquido nel bilancio di massa e, quindi, l'aggiunta del termine sorgente di evaporazione nell'equazione di conservazione della massa (4.2) che risulta:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = S_{evap} \quad (4.51)$$

Il processo di evaporazione dello spray comporta anche l'aggiunta di un termine sorgente nell'equazione del momento (risolta in `UEqn.H`) e di un termine sorgente legato allo scambio di calore nel calcolo della temperatura, realizzato in `hEqn.H` (vedi paragrafo 4.3.2). Inoltre, in questo *file*, prima della correzione della temperatura (`thermo→correct()`) si corregge l'entalpia decurtando il calore di reazione, calcolato dalla classe `reactingRegion` come visto nel paragrafo (4.2.2.3). Ulteriori modifiche sono state introdotte nel *file* per il calcolo dell'equazione di trasporto delle specie chimiche (`YEqn.H`); in particolare sono stati aggiunti nuovi termini sorgenti:

- `scrSpray.evaporationSource→` legato all'evaporazione dello spray di urea+acqua.

- `zoneName.RR` → rappresenta la variazione della frazione massica della specie *i*-esima, dovuta ad una determinata reazione in una zona ben precisa del dominio di calcolo.

Inoltre per sfruttare la rapidità di calcolo garantita dalla classe *surfaceChemistryModel* è stato realizzato un nuovo solutore definito `surfaceReactingFoam`, nel quale la risoluzione del modello chimico non si realizza attraverso la classe ODE ma attraverso le funzioni, `solve` e `calculate`, della classe *surfaceChemistryModel* (come descritto in 4.2.2.2).

Una corretta modellazione del trasporto delle speci chimiche, in un processo come quello SCR, caratterizzato da un complesso schema di reazioni che coinvolge diverse specie, è una caratteristica fondamentale per il solutore che si vuole realizzare. Questo aspetto necessita di essere approfondito.

4.3.1 L'equazione di trasporto delle specie chimiche

In aggiunta alle proprietà trasportate dal fluido (massa, momento ed energia), in presenza di reazioni chimiche, è necessario modellare il trasporto delle specie chimiche. L'equazione di trasporto delle specie chimiche per fluido incomprimibile (densità costante) risulta:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(u_i c) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathbf{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right) = S \quad (4.52)$$

dove:

- c → concentrazione massica della specie chimica per unità di volume [kg/m₃].
- u_i → velocità del flusso di gas [m/s].
- D → coefficiente di diffusione.
- S → termine sorgente.

L'equazione viene risolta in forma discretizzata in modo da calcolare il trasporto e la concentrazione locale delle specie coinvolte nel processo. Si analizzano in dettaglio i vari termini dell'equazione:

- **termine di trasporto** $\left[\frac{\partial}{\partial x_i}(u_i c) \right]$: il flusso da una cella a quella vicina risulta pari al prodotto tra area, velocità normale e concentrazione della specie. Ad esempio, dalla cella P alla cella E (Figura 4.4), risulta:

$$A_e \cdot u_e \cdot c_e \quad (4.53)$$

È necessario conoscere i valori sulle facce della cella e per ottenere un

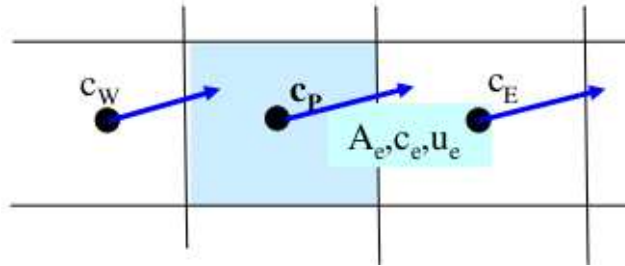


Figura 4.4: Trasporto delle specie chimiche tra due celle contigue nel dominio di calcolo

accuratezza elevata occorre utilizzare schemi caratterizzati da ordini di discretizzazione elevati.

- **termine diffusivo** $\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \right]$: il flusso diffusivo da una cella a quella vicina è dato dal prodotto tra il coefficiente diffusivo, l'area ed il gradiente della concentrazione della specie. Dalla cella P alla cella E risulta:

$$\mathbf{D} \cdot A_e \cdot u_e \frac{dc}{dx} \quad (4.54)$$

Il gradiente di concentrazione all'interfaccia delle celle non è difficile da calcolare mentre risulta più complesso determinare il coefficiente \mathbf{D} . Nel modello si considera un coefficiente di diffusione turbolenta D_t , secondo il quale il trasporto è dovuto all'azione di miscelamento causata dalle fluttuazioni della velocità in condizioni turbolente. Questo coefficiente di diffusività turbolenta è calcolato a partire dalla viscosità turbolenta:

$$D_t = \frac{\mu_t}{\rho S c_t} \quad (4.55)$$

dove:

- $\mu_t \rightarrow$ viscosità turbolenta.
 - $\rho \rightarrow$ densità.
 - $S c_t \rightarrow$ coefficiente di Schmidt, pari a 0.7 per modello di turbolenza $\kappa - \epsilon$.
- **termine sorgente** $[S] \rightarrow$ tiene conto dei processi di creazione e distruzione delle specie chimiche dovuti alle reazioni coinvolte nel processo. Inoltre tiene conto degli altri fenomeni fisici che si vogliono implementare nel modello (es. processo di evaporazione dello spray).

Il codice risulta:

```

{
  label inertIndex = -1;
  volScalarField Yt = 0.0*Y[0];

  for(label i=0; i<Y.size(); i++)
  {
    if (Y[i].name() != inertSpecie)
    {
      volScalarField& Yi = Y[i];

      solve
      (
        fvm::ddt(rho, Yi)
        + mvConvection->fvmDiv(phi, Yi)
        - fvm::laplacian(turbulence->muEff(), Yi)
        ==
        scrSpray.evaporationSource(i)
        + chemistry.RR(i)
        + hyd.RR(i)
        + scr.RR(i),
        mesh.solver("Yi")
      );

      Yi.max(0.0);
      Yt += Yi;
    }
    else
    {
      inertIndex = i;
    }
  }
}

```

Occorre definire nel modello le specie presenti nella miscela reagente e le proprietà ad esse associate. Se sono presenti N_s specie, il solutore risolverà N_s-1 equazioni, poichè la concentrazione della N -esima specie viene ricavata considerando che la somma delle frazioni massiche (Y_i) delle specie presenti

nel sistema deve essere sempre pari a 1. Quindi:

$$\sum_{i=1}^{N_s} Y_i = 1 \quad (4.56)$$

dove:

$$Y_i = \frac{c_i}{\rho_{miscela}} = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^{N_s} c_i} \quad (4.57)$$

Inoltre bisogna tenere conto di tutti i processi fisici del sistema. Come detto nel paragrafo precedente, il processo in esame prevede una o più fasi di iniezione di liquido (urea+acqua) che evapora a contatto con il flusso di gas caldi. Il termine sorgente di evaporazione dello spray (S_{evap}), così come nell'equazioni di massa, momento ed energia, va considerato tra i termini sorgenti dell'equazione di trasporto delle specie chimiche. S_{evap} è, infatti, il termine di trasporto lagrangiano del liquido dal quale, attraverso il processo di evaporazione, si ha formazione di specie chimiche gassose e, quindi, variazione delle frazioni massiche delle specie presenti nel sistema.

4.3.2 Il calcolo dell'entalpia

La risoluzione dell'equazione dell'energia è realizzata tramite l'`hEqn.H` del solutore nel quale si determina la temperatura del sistema attraverso il calcolo dell'entalpia. L'equazione differenziale risolta nell'`hEqn.H` risulta:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi h) - \nabla \cdot (\alpha_t \nabla h) = \frac{Dp}{Dt} + Q_{evap} \quad (4.58)$$

dove:

- $\phi \rightarrow$ flusso di massa attraverso le facce delle celle ($\rho \mathbf{u} S_f$),
- $p \rightarrow$ pressione,
- $\rho \rightarrow$ densità,
- $h \rightarrow$ entalpia,
- $\alpha_t \rightarrow$ diffusività termica turbolenta,
- $Q_{evap} \rightarrow$ flusso di calore legato al processo di evaporazione del liquido iniettato nel sistema.

Il codice di calcolo che esprime l'equazione dell'energia risulta:

```
fvScalarMatrix hEqn
(
    fvm::ddt(rho, h)
    + mvConvection->fvmDiv(phi, h)
    - fvm::laplacian(turbulence->alphaEff(), h)
    ==
    DpDt
    + scrSpray.heatTransferSource()
);
solve(hEqn);
```

Calcolata l'entalpia del gas si sottrae, per ogni zona reagente, il calore di reazione calcolato dalla classe `reacingZone` (come visto nel paragrafo 4.2.2.3). Il codice nel quale si realizza la correzione dell'entalpia è il seguente:

```
for(label i=0; i<=1; i++)
{
    if( i == 0 )
    {

h -= hyd.Hr();

    }
    else
    {
h -= scr.Hr();
    }

}
```

Infine, dal valore di entalpia che risulta, si determina la temperatura:

```
thermo->correct();
```


Capitolo 5

La validazione del modello

Realizzato il modello di simulazione del processo SCR, occorre valutarne la bontà dei risultati. A tal scopo abbiamo confrontato, a parità di condizioni di funzionamento, i risultati prodotti dal modello con i dati disponibili in letteratura. I processi del sistema SCR sono stati, inizialmente, analizzati singolarmente, trascurando aspetti come l'iniezione di urea e l'adsorbimento/desorbimento di NH_3 . Infine è stato simulato il processo completo.

5.1 La termolisi di urea e l'idrolisi di HNCO nel reattore catalitico

Sono stati presi in esame i dati forniti da Baik et al. [2]. Questi hanno eseguito una serie di prove sperimentali per analizzare, in un reattore catalitico a base di Cu-ZSM-5, la decomposizione termica e catalitica dell'urea da cui si formano acido isocianico ed ammoniaca coinvolti rispettivamente nei processi di idrolisi ed ossidazione.

5.1.1 Le caratteristiche del sistema utilizzato per il confronto con il modello

Il sistema utilizzato dagli autori per la simulazione (vedi Figura 5.1) è costituito da quattro parti principali:

- sistema di iniezione di urea: il tubo di iniezione e la camera di miscelamento sono opportunamente isolate in modo da mantenere la tem-

peratura intorno ai 120 °C ed evitare la condensazione dell'urea e la formazione di specie con alto peso molecolare.

- reattore orizzontale: in esso si realizza la decomposizione termica dell'urea (reazioni 2.1, 2.2 e 2.3) ed è caratterizzato da un tubo di alluminio di 7.5 mm-i.d. (diametro idraulico).
- reattore verticale: è identico al primo ma in esso è contenuto il catalizzatore. Presenta 0.1-1 g di pellets di Cu-ZSM-5 caratterizzati da 20/30 mesh size (dimensioni delle particelle del catalizzatore) in modo da limitare la caduta di pressione ed il trasporto di massa.
- apparato di analisi delle concentrazioni di NH₃, HNCO ed urea: la concentrazione di ammoniaca viene analizzata tramite un analizzatore on-line NDIR-type NH₃ (Rosemount Analytical, modello 880 A) mentre le concentrazioni di urea ed acido isocianico sono rilevate mediante bottiglie di adsorbimento, contenenti 200 mL di acqua deionizzata, analizzate con un HPLC con rilevatore di UV (Younglin UV730D).

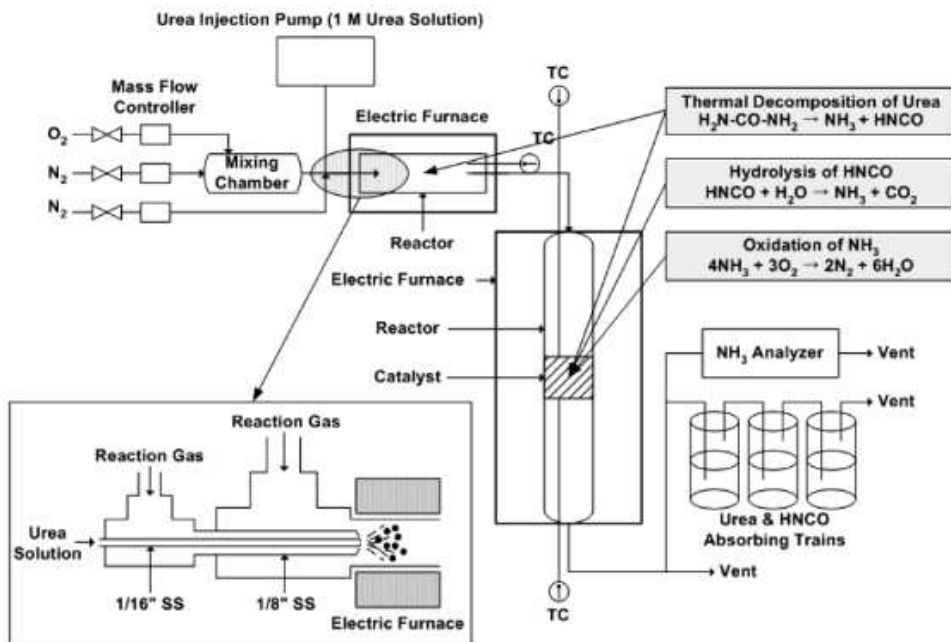


Figura 5.1: Schema impianto per la simulazione del processo SCR realizzato da Baik et al.

La soluzione con due reattori consente di svincolare la temperatura alla quale si realizza la decomposizione termica dell'urea da quella relativa alle reazioni catalitiche. Nel sistema viene introdotto un flusso di gas costituito da 5% v/v di O₂, 2% v/v di H₂O e 93% v/v di N₂. Il sistema di iniezione, costituito da un iniettore collegato ad una pompa, introduce continuamente nel sistema una soluzione acquosa di urea di 1.0 M (1 mole di urea per ogni litro di soluzione), in modo da garantire una concentrazione di 250 ppm. Il processo in esame prevede inizialmente l'iniezione della soluzione di urea nel flusso di gas, la miscela che ne risulta viene introdotta nel reattore orizzontale, in cui avviene la decomposizione termica dell'urea con relativa produzione di acido isocianico (HNCO) ed ammoniaca (NH₃). Il flusso di gas principale, con presenza di NH₃, HNCO ed urea non reagita, viene introdotto nel reattore verticale dove si realizzano le reazioni di idrolisi dell'acido isocianico (reazione 2.5), ossidazione dell'ammoniaca (reazione 2.13) e decomposizione catalitica dell'urea non reagita (reazione 2.3). All'uscita di questo reattore si analizzano le concentrazioni di urea, HNCO ed NH₃.

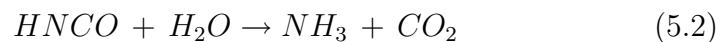
5.1.2 Il confronto con il modello di calcolo

La risposta del modello è stata verificata simulando due dei tre processi che avvengono all'interno del reattore catalitico:

- decomposizione catalitica dell'urea non reagita nel reattore orizzontale:



- idrolisi dell'acido isocianico:



Sono state realizzate tre campagne di prove al variare della SV e della temperatura (T_{th}) del reattore di decomposizione termica (reattore orizzontale), con conseguente variazione, all'ingresso del reattore catalitico (reattore verticale), delle concentrazioni di urea, HNCO ed NH₃. Ogni campagna di prove è stata indagata nell'intervallo di temperatura compreso tra i 150 °C ed i 450 °C, tipico delle applicazioni mobili. Inizialmente è stata realizzata la geometria del reattore. Il volume del reattore catalitico è stato ricavato dalla SV e dalla portata volumetrica, ricordando (3.2) si ottiene:

$$V_{catal} = \frac{\dot{v}}{SV} \quad (5.3)$$

Questo rappresenta il volume della zona reagente del reattore, in cui hanno luogo le reazioni in esame. Per semplificare la discretizzazione del dominio di calcolo il condotto di ingresso e di uscita sono stati realizzati con geometria rettilinea, senza tratti convergenti e divergenti, con sezione rettangolare (vedi Figura 5.2). Inoltre, per minimizzare i tempi di calcolo, è stata realizzata una

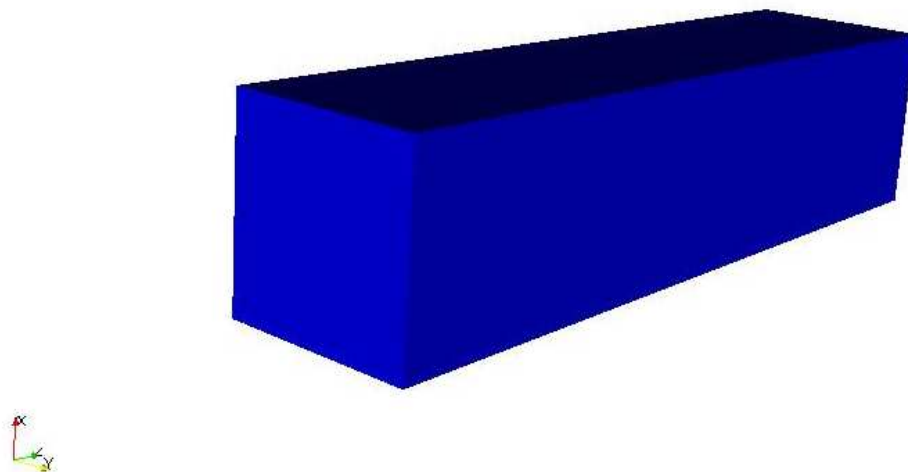


Figura 5.2: *Reattore a sezione rettangolare 12.6x12.6x52.6 [cm³]*

griglia di calcolo grossolana (525 celle), verificando opportunamente che ciò non influisse eccessivamente sull'accuratezza dei risultati (vedi Figura 5.3). Il passo successivo è consistito nella definizione all'interno del dominio di calcolo delle zone di reazione. Questo si realizza mediante l'*utility* `cellSetDict`, nella quale si definisce un *box* a cui si assegna un nome e le coordinate, nel piano cartesiano, di due vertici opposti, che identificano le dimensioni e la posizione del box all'interno del dominio di calcolo. Tutte le celle del dominio, che si trovano all'interno di questo *box*, vengono assegnate alla zona il cui nome è ripreso da quello del box. Nel caso in esame è stata definita la zona "HYD" di dimensioni pari al volume della zona catalitica del reattore (V_{catal}). In riferimento alla griglia computazionale di Figura 5.3 questa zona è costituita da 125 celle; ciò riduce i tempi di calcolo di ogni simulazione, che viene completata in poco più di un minuto. A questo punto occorre introdurre lo schema chimico da risolvere ed associarlo alla zona reagente. Questo si realizza nel `foamChemistryfile`, contenuto della directory `chemkin` del caso, richiamato dalla classe `chemistryReader` e risolto dalla classe `chemistryModel`, come spiegato nei paragrafi 4.2.2.1 e 4.2.2.5. In questo file vengono definiti:

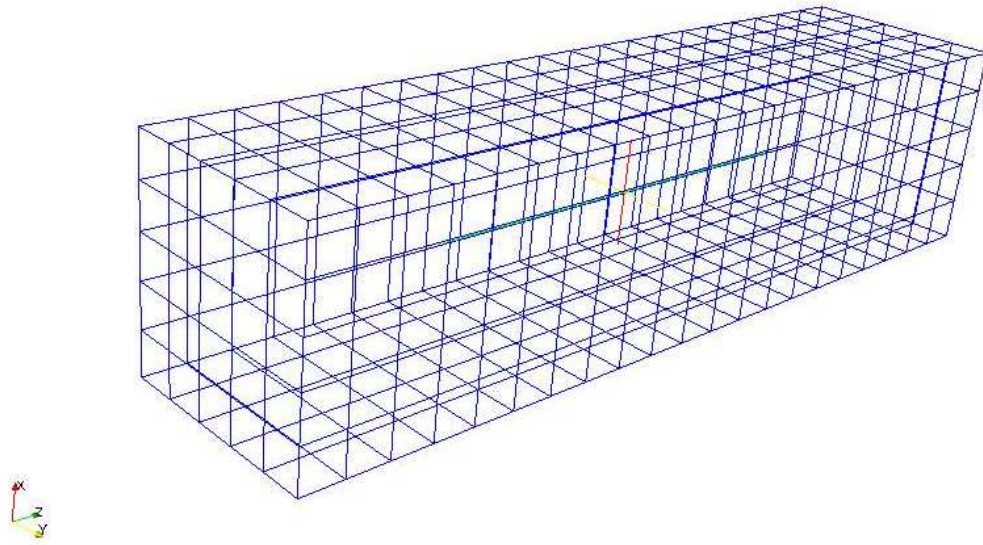


Figura 5.3: Griglia computazionale del reattore a sezione rettangolare $12.6 \times 12.6 \times 52.6$ $[cm^3]$

- le specie chimiche coinvolte nel processo,
- le reazioni chimiche suddivise per zone reagenti. Per ogni zona reagente si specifica:
 - nome della zona,
 - il numero di reazioni risolte per quella determinata zona e per ogni reazione si riporta:
 - * il modello per il calcolo della costante cinetica (vedi paragrafo 4.2.2.1) ed il tipo di reazione,
 - * l'espressione della reazione chimica,
 - * i parametri cinetici e gli esponenti per il calcolo della costante cinetica (k).

Nel caso in esame le specie chimiche coinvolte sono:

- $CH_4N_2O \rightarrow$ urea,
- $HNCO \rightarrow$ acido isocianico,
- $NH_3 \rightarrow$ ammoniaca,
- $CO_2 \rightarrow$ anidride carbonica,

- $N_2 \rightarrow$ azoto,
- $O_2 \rightarrow$ ossigeno,
- $H_2O \rightarrow$ acqua.

Come visto prima è stata definita una sola zona reagente, identificata dall'etichetta "HYD", ed al suo interno sono state riportate le espressioni delle reazioni chimiche (5.1) e (5.2). Per il calcolo della costante cinetica è stato utilizzato, per entrambe le reazioni, il modello di Langmuir-Hinshelwood e sono stati forniti i parametri (descritti in 4.2.2.4) riportati in Tabella 5.1 per la reazione (5.1) ed in Tabella 5.2 per la reazione (5.2).

Parametro	Simbolo	Valore	S.I.
Pre-exponential factor	A	$4.5 \cdot 10^3$	[s]
Esponente della temperatura	β	0	-
Energia di attivazione	E_a	5405	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$
Temperatura della superficie attiva	T_S	$423.15 \leq T_S \leq 723.15$	[K]
Fattore di carico del catalizzatore	γ	1	$\left[\frac{m_{sup.reag}^2}{m_{vol.catal}^3} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NO)	$A_{K_{NO}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NO)	$E_{a-K_{NO}}$	0	$\left[\frac{kcal}{mol} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NH_3)	$A_{K_{NH_3}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NH_3)	$E_{a-K_{NH_3}}$	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$

Tabella 5.1: Valore dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, per la reazione di termolisi (5.1)

Successivamente vengono definite le condizioni al contorno e gli input in ingresso al modello. In particolare:

Parametro	Simbolo	Valore	S.I.
Pre-exponential factor	A	$3.1 \cdot 10^4$	[s]
Esponente della temperatura	β	0	-
Energia di attivazione	E_a	3780	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$
Temperatura della superficie attiva	T_S	$423.15 \leq T_S \leq 723.15$	[K]
Fattore di carico del catalizzatore	γ	1	$\left[\frac{m_{sup.reag}^2}{m_{vol.catal.}^3} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NO)	$A_{K_{NO}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NO)	$E_{a-K_{NO}}$	0	$\left[\frac{kcal}{mol} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NH ₃)	$A_{K_{NH_3}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NH ₃)	$E_{a-K_{NH_3}}$	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$

Tabella 5.2: Valore dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, per la reazione di idrolisi (5.2)

1. Nella sezione di ingresso (*inlet*) del dominio di calcolo si impongono:

- $T = T_{th}$ [K] \rightarrow temperatura del gas in ingresso al reattore catalitico, pari alla temperatura di decomposizione termica dell'urea.
- $U_x = 0$; $U_y = 0$; $U_z = SV \cdot l_{cat}$ [m/s] \rightarrow velocità del flusso di gas ricavata dalla definizione della SV (3.2):

$$SV = \frac{A \cdot U}{A \cdot l_{cat}} \Rightarrow U = SV \cdot l_{cat} \quad (5.4)$$

- frazioni massiche delle specie coinvolte nel processo \rightarrow in letteratura le concentrazioni sono, generalmente, espresse in termini molari, si necessita quindi di un'opportuna sostituzione. Noto che:

$$Y_i = \sum_{i=1}^{N_s} X_i \frac{Mm_i}{Mm_{tot}} \quad \left[\frac{moli_i}{moli_{tot}} \right] \quad (5.5)$$

per ogni specie (i) si ricava la frazione massica (Y_i) note la massa molecolare della specie (Mm_i) e quella totale della miscela, quest'ultima espressa da:

$$Mm_{tot} = \sum_{i=1}^{N_s} X_i \cdot Mm_i \quad \left[\frac{g_{tot}}{moli_{tot}} \right] \quad (5.6)$$

La frazione molare di azoto è ricavata dal seguente bilancio (vedi anche 4.56):

$$X_{N_2} = 1 - \sum_{i=1}^{N_s-1} X_i \quad (5.7)$$

- parametri del modello di turbolenza $\kappa - \epsilon$ definiti:
 - $\kappa \rightarrow$ energia cinetica turbolenta [J/kg]:

$$\kappa = \frac{1}{2}(U_x'^2 + U_y'^2 + U_z'^2) \quad (5.8)$$

dove $U_x'^2, U_y'^2$ e $U_z'^2$ sono le componenti di fluttuazione della velocità nelle direzioni x, y e z rispettivamente. Assumendo la turbolenza iniziale isotropa, cioè $U_x'^2 = U_y'^2 = U_z'^2$, e pari al 5% della velocità del flusso di gas, risulta:

$$\kappa = \frac{3}{2} \left(\frac{5}{100} \cdot U \right)^2 \quad (5.9)$$

– $\epsilon \rightarrow$ coefficiente di dissipazione [J/(s·kg)]:

$$\epsilon = \frac{C_{\mu}^{0.75} \kappa^{1.5}}{l} \quad (5.10)$$

dove:

- * $C_{\mu} \rightarrow$ costante del modello $\kappa - \epsilon$ pari a 0.09,
 - * $l \rightarrow$ 20% della larghezza della sezione di ingresso.
- $p \rightarrow$ per la pressione si impone gradiente nullo all'ingresso del dominio.
2. Nella sezione di uscita (*outlet*) del dominio di calcolo si impone la pressione pari a quella atmosferica (10^5 [Pa]) mentre per tutti gli altri parametri si definisce gradiente nullo.
 3. Sulle pareti (*walls*) del dominio si impone velocità nulla mentre per tutti gli altri parametri i valori sono costanti.

Prima di lanciare la simulazione si definiscono le proprietà del modello attraverso i *file* contenuti nella *directory constant* del caso:

- *chemistryProperties* \rightarrow riporta le proprietà del solutore del modello chimico. Nel caso in esame si utilizza la classe ODE ed in particolare il modello SIBS, descritto in (4.1.3.3).
- *enviromentalProperties* \rightarrow si definisce l'accelerazione di gravità $g = 9.81$ m/s²,
- *thermophysicalProperties* \rightarrow si indicano i *file* in cui sono contenute le specie e le reazioni coinvolte nel processo (*foamChemistryFile*) ed i relativi coefficienti termodinamici (*foamThermodynamicsFile*). Inoltre si indica la specie inerte (N₂) e la composizione del liquido introdotto nel sistema (urea+H₂O) attraverso l'iniezione (non considerata nel caso in esame),
- *turbulenceProperties* \rightarrow si definiscono il modello di turbolenza utilizzato ($\kappa - \epsilon$) ed una serie di coefficienti ad esso associati.

Infine si definiscono i parametri temporali della simulazione:

- tempo iniziale = 0 [s],

- tempo finale = 0.3 [s] → garantisce il raggiungimento del regime di funzionamento,
- *time-step* = 0.0001 [s],
- $Co_{max} = 0.7$ → garantisce stabilità del calcolo.

Prima della simulazione vera e propria si stabilizza il flusso all'interno del dominio con una breve simulazione in cui all'interno del reattore si introduce solo aria ($N_2=76.6$ % v/v e $O_2=23.4$ % v/v) con velocità (U), temperatura (T) e pressione (p) del flusso di gas. A questo punto si realizza la simulazione, suddivisa in tre prove differenti:

1. Prima prova:

- $\dot{v} = 3.3$ [l/min],
- $W_{catal} = 1$ [g]
- $SV = 99,000$ [h^{-1}],
- $T_{th} = 250$ [$^{\circ}C$],
- composizione del flusso di gas in ingresso (concentrazioni espresse in rapporti molari) = 5% O_2 , 2% H_2O , 93% N_2 , 115 [ppm] Urea, 125 [ppm] NH_3 , 110 [ppm] $HNCO$.

2. Seconda prova:

- $\dot{v} = 3.3$ [l/min],
- $W_{catal} = 0.1$ [g]
- $SV = 990,000$ [h^{-1}],
- $T_{th} = 250$ [$^{\circ}C$],
- composizione del flusso di gas in ingresso (concentrazioni espresse in rapporti molari) = 5% O_2 , 2% H_2O , 93% N_2 , 115 [ppm] Urea, 125 [ppm] NH_3 , 110 [ppm] $HNCO$.

3. Terza prova:

- $\dot{v} = 3.3$ [l/min],
- $W_{catal} = 0.1$ [g]
- $SV = 990,000$ [h^{-1}],

- $T_{th} = 350$ [°C],
- composizione del flusso di gas in ingresso (concentrazioni espresse in rapporti molari) = 5% O₂, 2% H₂O, 93% N₂, 55 [ppm] Urea, 180 [ppm] NH₃, 170 [ppm] HNCO.

Per la realizzazione di tutte le prove, tra i solutori descritti nel paragrafo 4.3, è stato utilizzato il `surfaceReactingFoam`. Nei paragrafi successivi si riportano i risultati ottenuti per ognuna delle tre prove.

5.1.3 Prova 1: $SV = 99,000$ [h⁻¹] ; $T_{th}=250$ [°C]

La temperatura del reattore termico (orizzontale), pari a 250 °C, risulta troppo bassa per una completa decomposizione termica dell'urea. Ciò determina concentrazioni elevate di urea non reagita in ingresso al reattore catalitico. Nel primo reattore termico entrano 250 ppm di urea e di conseguenza nel secondo, catalitico, risulta in ingresso una concentrazione di 115 ppm. Questo comporta, inoltre, ridotte concentrazioni di HNCO e NH₃ in ingresso al reattore catalitico: 110 ppm e 125 ppm rispettivamente. Le ridotte concentrazioni di ammoniaca e di acido isocianico, da cui si forma ammoniaca per idrolisi, comportano una scarsa efficienza di riduzione degli NO_x da parte del reattore. D'altro canto il valore relativamente basso di SV determina tempi di residenza delle reazioni, all'interno del reattore catalitico, molto alti favorendo il completamento delle reazioni e quindi la formazione di ammoniaca. L'aumento delle concentrazioni di ammoniaca consentono il raggiungimento di efficienze di conversione degli NO_x elevate. In Tabella 5.3 si riportano le frazioni massiche e molari, per ogni specie chimica coinvolta nel processo in esame, in ingresso al reattore catalitico. Il modello di calcolo fornisce in uscita le concentrazioni delle specie di interesse sottoforma di frazioni massiche. Per confrontare tali valori con le frazioni molari ricavate dalla letteratura si trasformano le frazioni massiche (Y_i) in frazioni molari (X_i) con un procedimento inverso rispetto a (5.5). In questo caso la Mm_{tot} è espressa da:

$$Mm_{tot} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_s} \frac{Y_i}{Mm_i}} \left[\frac{g_{tot}}{moli_{tot}} \right] \quad (5.11)$$

Inizialmente sono state realizzate una prova, considerando la sola reazione di idrolisi all'interno della zona reagente, nell'intervallo di temperature di reazione $150 \leq T_s \leq 450$ °C. In Figura 5.4 sono riportati i risultati forniti dal

Specie	Mm $\left[\frac{g_i}{mol_i}\right]$	X $\left[\frac{mol_i}{mol_{tot}}\right]$	Y $\left[\frac{g_i}{g_{tot}}\right]$
urea	60.06	$115 \cdot 10^{-6}$	$246.62 \cdot 10^{-6}$
HNCO	43	$110 \cdot 10^{-6}$	$168.9 \cdot 10^{-6}$
NH ₃	17	$125 \cdot 10^{-6}$	$75.9 \cdot 10^{-6}$
O ₂	32	0.05	0.05713
H ₂ O	18	0.02	0.01286
CO ₂	44	0	0
N ₂	28	0.92965	0.92952
TOT	28.004	1	1

Tabella 5.3: Frazioni massiche e molari delle specie in ingresso al reattore catalitico con temperatura di decomposizione termica pari a 250 °C

modello (in rosso) confrontati con i dati ricavati dalla letteratura (in blu). Per temperature superiori ai 200 ° i dati ricavati dal modello risultano quasi sovrapposti a quelli forniti in letteratura (lo scarto è inferiore a 0.5 ppm). La sottostima iniziale del modello, di soli 4 ppm, è principalmente legata al avere trascurato la reazione di decomposizione dell'urea. Questa determina un aumento della concentrazione di HNCO in particolare per temperature di reazione basse, dove l'idrolisi non è ancora estremamente attiva.

Per verificare questo si ripete la prova introducendo nella zona reagente oltre alla reazione di idrolisi anche la reazione di decomposizione catalitica dell'urea. In Figura 5.5 si riportano i risultati per l'acido isocianico (HNCO) mentre in Figura 5.6 si confrontano le concentrazioni di urea all'uscita del catalizzatore. Per l'acido isocianico si nota che lo scarto iniziale, per temperature di reazione intorno ai 150-200 °C, come atteso, è diminuito, mentre per temperature maggiori la sovrastima del modello è leggermente superiore, ma comunque intorno ad 1 ppm. Per quanto riguarda la decomposizione dell'urea si nota che i risultati del modello seguono con buona approssimazione i dati sperimentali. Occorre, infine, notare che in queste condizioni operative, con $SV = 99,000 \text{ h}^{-1}$, la reazione di idrolisi è molto attiva nell'intervallo di temperature preso in esame. Infatti dai 110 ppm in ingresso, già per temperature di reazione (T_S) di 150-200 °C, la concentrazione scende prima a 5 e poi a poco più di 0 ppm. In tali condizioni è difficile confrontare la bontà dei risultati del modello poichè per numeri così piccoli l'errore di calcolo incide in misura maggiore. Si rimanda alle prove 2 e 3, nelle quali la $SV = 990,000 \text{ h}^{-1}$ consente confronti migliori tra modello e dati sperimentali.

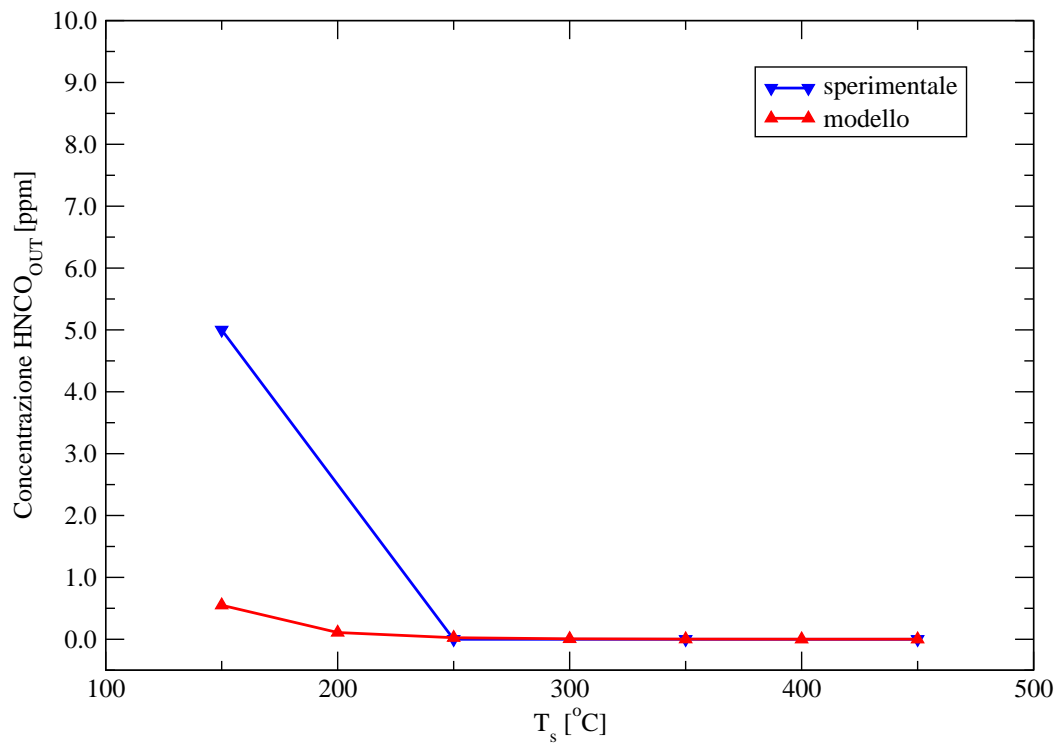


Figura 5.4: Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano la sola reazione di idrolisi. Condizioni operative: SV pari a $99,000 \text{ h}^{-1}$; $T_{catal} = 250 \text{ °C}$; $T_{th} = 250 \text{ °C}$

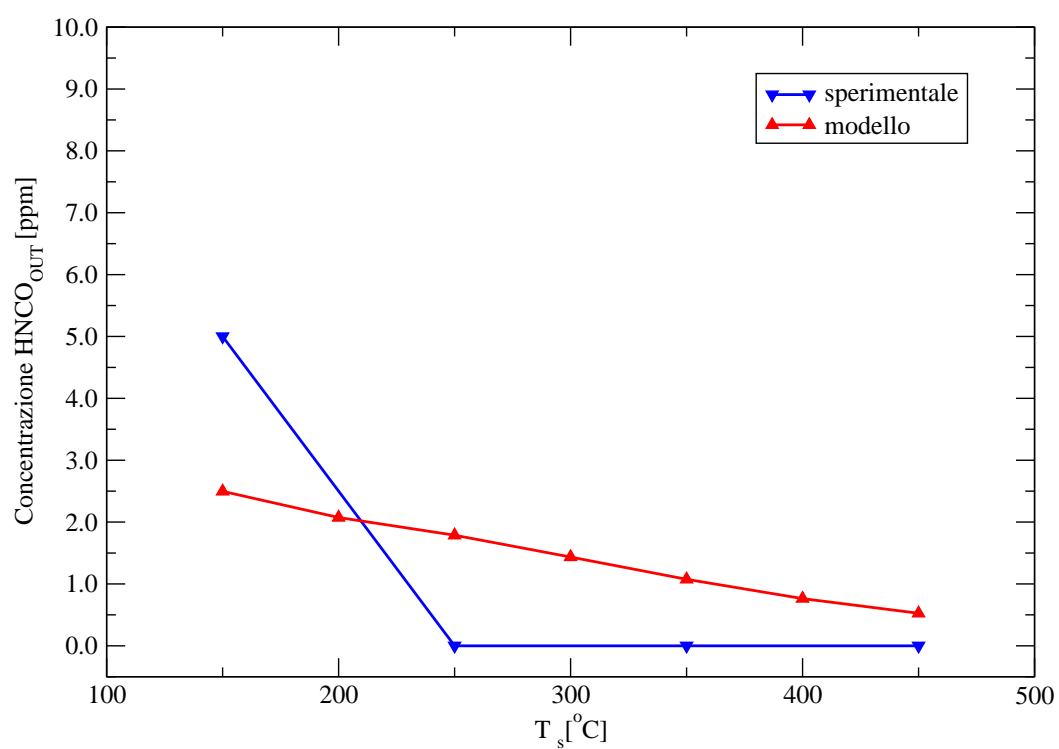


Figura 5.5: Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano le reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica. Condizioni operative: SV pari a $99,000 \text{ h}^{-1}$; $T_{\text{catal}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{th}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$

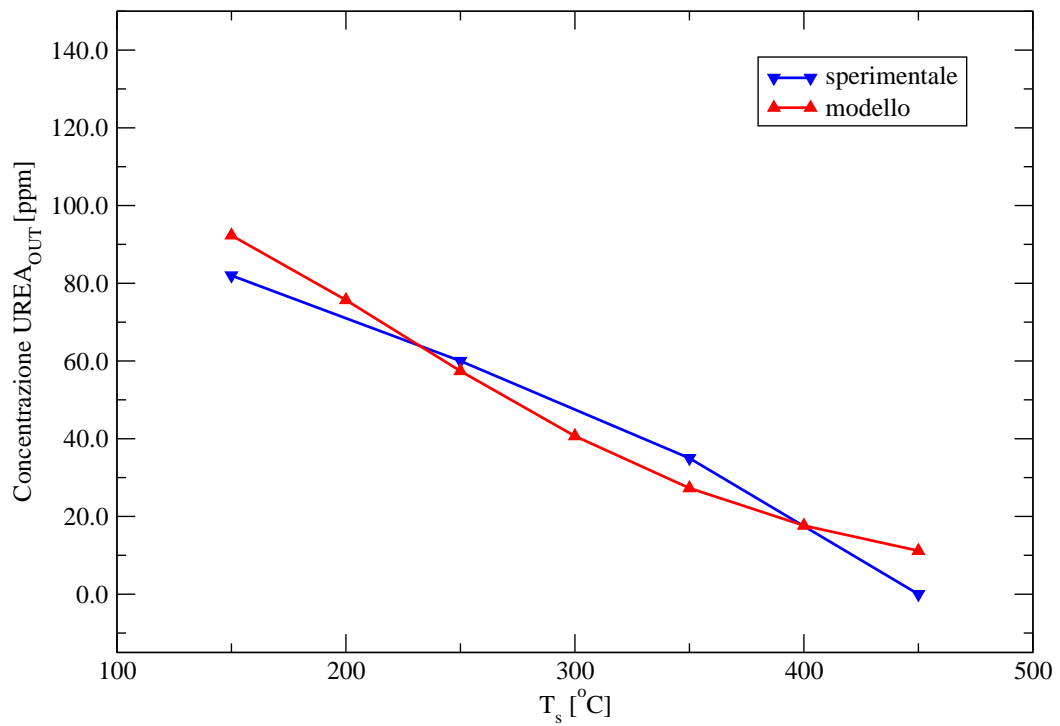


Figura 5.6: Concentrazione di urea (CH_4N_2O) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano le reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica. Condizioni operative: SV pari a $99,000\ h^{-1}$; $T_{catal} = 250\ ^\circ C$; $T_{th} = 250\ ^\circ C$

5.1.4 Prova 2: $SV = 990,000 \text{ [h}^{-1}\text{]} ; T_{th} = 250 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Rispetto alla prova precedente viene aumentata la SV di un fattore 10. Questo si realizza, dal punto di vista sperimentale, con una riduzione del carico di catalizzatore introdotto nel reattore, mentre nel modello si ottiene riducendo il volume del dominio di calcolo ed aumentando la velocità del flusso. La temperatura del reattore di decomposizione termica dell'urea è la stessa della prova 1, pertanto le concentrazioni delle specie in ingresso al reattore catalitico sono riportate in Tabella 5.3. Come prima, inizialmente si considera la sola reazione di idrolisi dell'acido isocianico. I risultati del modello (in rosso) confrontati con i dati sperimentali (in blu) sono rappresentati in Figura 5.7.

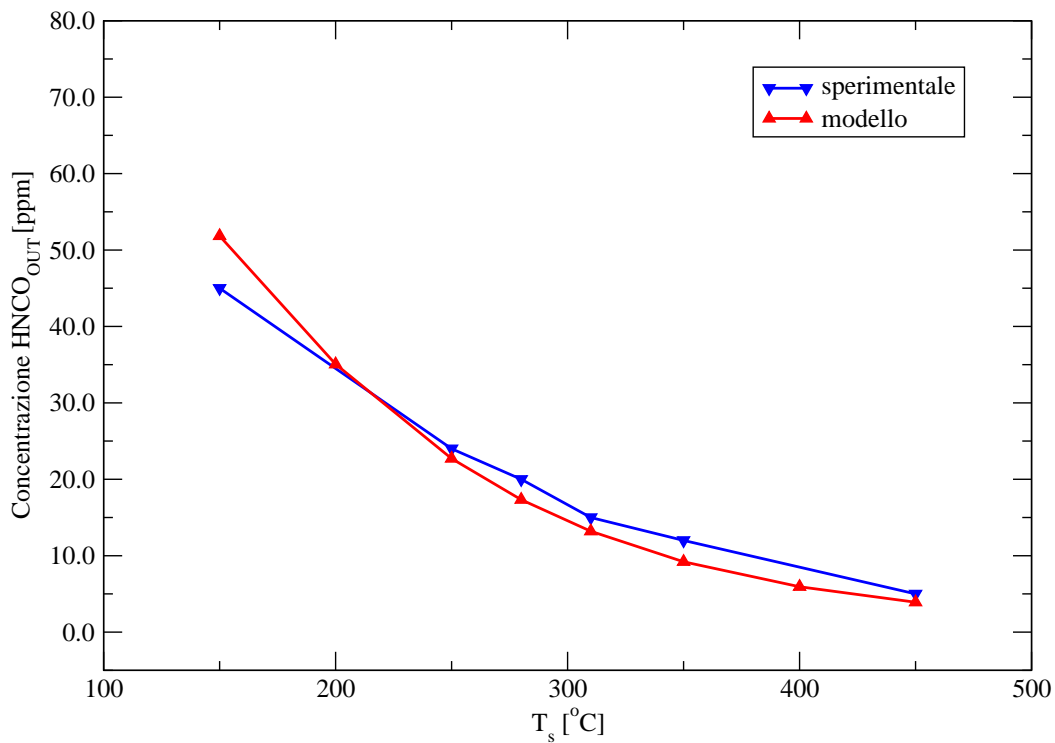


Figura 5.7: Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizza la sola reazione di idrolisi. Condizioni operative: SV pari a $990,000 \text{ h}^{-1}$; $T_{catal} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{th} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$

lisi, anche la decomposizione catalitica dell'urea. I risultati del modello (in rosso) vengono confrontati con i dati sperimentali (in blu) in Figura 5.8 per l'HNCO ed in Figura 5.9 per l'urea. In queste condizioni operative si denota

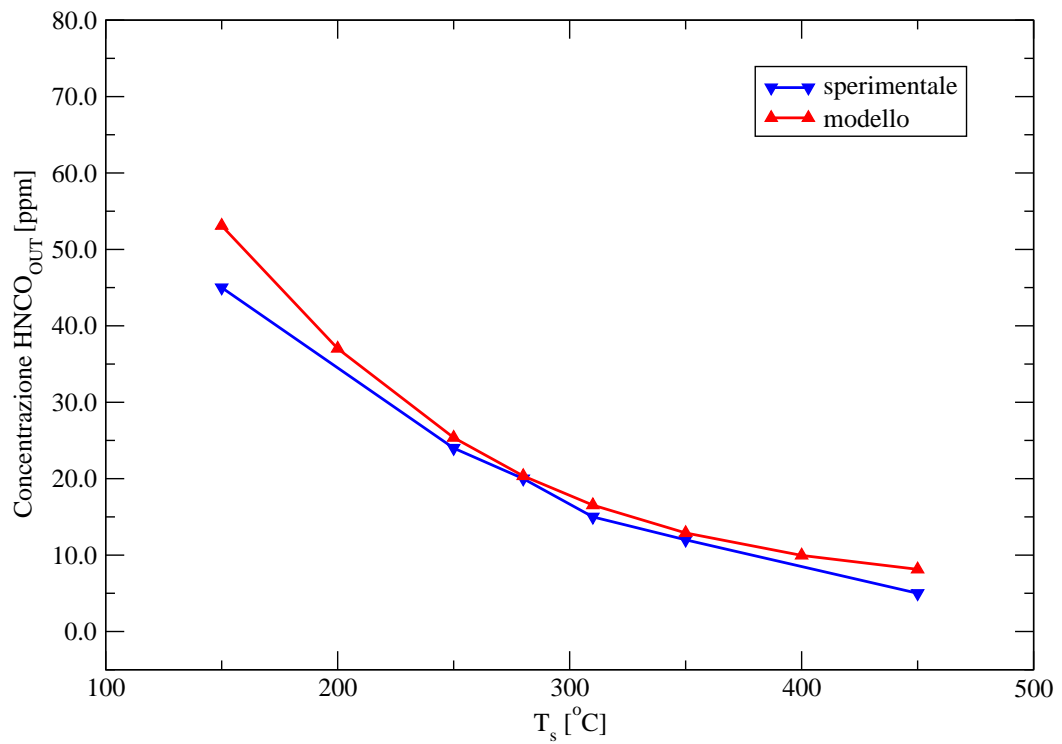


Figura 5.8: Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano le reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica. Condizioni operative: SV pari a $990,000 \text{ h}^{-1}$; $T_{catal} = 250 \text{ °C}$; $T_{th} = 250 \text{ °C}$

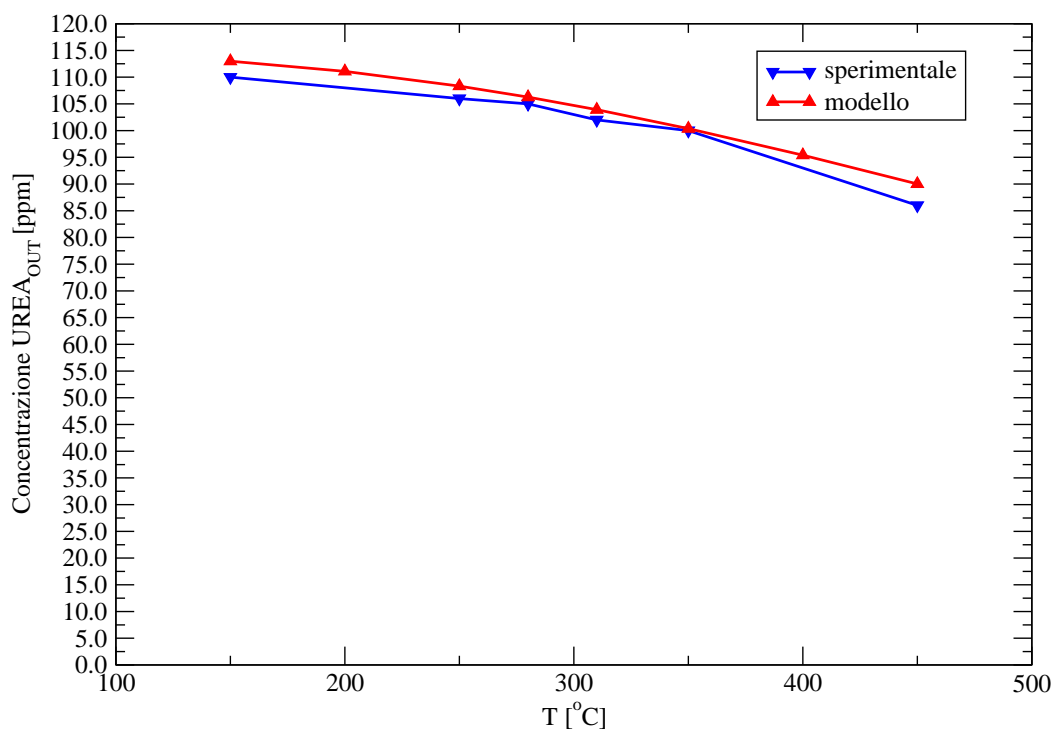


Figura 5.9: Concentrazione di urea (CH_4N_2O) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano le reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica. Condizioni operative: SV pari a $990,000 h^{-1}$; $T_{catal} = 250 ^\circ C$; $T_{th} = 250 ^\circ C$

una riduzione dell'attività delle reazioni chimiche che risulta maggiormente influenzata dalla temperatura di reazione. Infatti le concentrazioni all'uscita del catalizzatore, per temperature di reazione basse (intorno ai 150 °C), risultano molto elevate sia per l'HNCO (da 110 ppm in ingresso a 50 ppm in uscita) che per l'urea (da 115 ppm a 110 ppm). Tra le due reazioni, come ci si aspettava, la reazione principale è quella di idrolisi. Infatti, confrontando le concentrazioni in uscita di HNCO, ottenute con sola reazione di idrolisi (Figura 5.7), con quelle ottenute considerando entrambe le reazioni (Figura 5.8), si rileva una differenza di pochi ppm. Infine occorre notare la forte dipendenza dell'attività delle reazioni dalla temperatura di reazione (T_S). All'aumentare di T_S le concentrazioni all'uscita del catalizzatore si riducono fortemente. La dipendenza è marcata per la reazione di idrolisi, anche se, tale effetto, si riduce a temperature elevate (intorno ai 400-450 °).

5.1.5 Prova 3: $SV = 990,000 \text{ [h}^{-1}\text{]} ; T_{th} = 350 \text{ [}^\circ\text{C]}$

Rispetto alla prova precedente viene incrementata la temperatura del reattore di decomposizione termica dell'urea. Come già anticipato, ciò comporta una maggiore attività della reazione di decomposizione che si traduce nelle seguenti condizioni all'ingresso del reattore catalitico:

- riduzione della concentrazione di urea non reagita,
- aumento delle concentrazioni di HNCO e di NH_3 ,
- la presenza di alte concentrazioni di ammoniaca, già disponibili in ingresso al reattore, determina migliori efficienze di conversione degli NO_x .

Le concentrazioni delle specie chimiche in ingresso al reattore catalitico, in queste condizioni, sono riportate in Tabella 5.4.

Analogamente a quanto fatto nelle prove precedenti, si considera, inizialmente, la sola reazione di idrolisi (Figura 5.10) per poi comprendere nella zona reagente entrambe le reazioni (Figura 5.11 e Figura 5.12). In tutte le prove si denota una buona aderenza del modello (in rosso) ai dati sperimentali (in blu).

Specie	Mm $\left[\frac{g_i}{mol_i}\right]$	X $\left[\frac{mol_i}{mol_{tot}}\right]$	Y $\left[\frac{g_i}{g_{tot}}\right]$
urea	60.06	$55 \cdot 10^{-6}$	$117.96 \cdot 10^{-6}$
HNCO	43	$170 \cdot 10^{-6}$	$261 \cdot 10^{-6}$
NH ₃	17	$180 \cdot 10^{-6}$	$109.3 \cdot 10^{-6}$
O ₂	32	0.05	0.05713
H ₂ O	18	0.02	0.01286
CO ₂	44	0	0
N ₂	28	0.9296	0.92951
TOT	28.002	1	1

Tabella 5.4: Frazioni massiche e molari delle specie in ingresso al reattore catalitico con temperatura di decomposizione termica pari a 350 °C

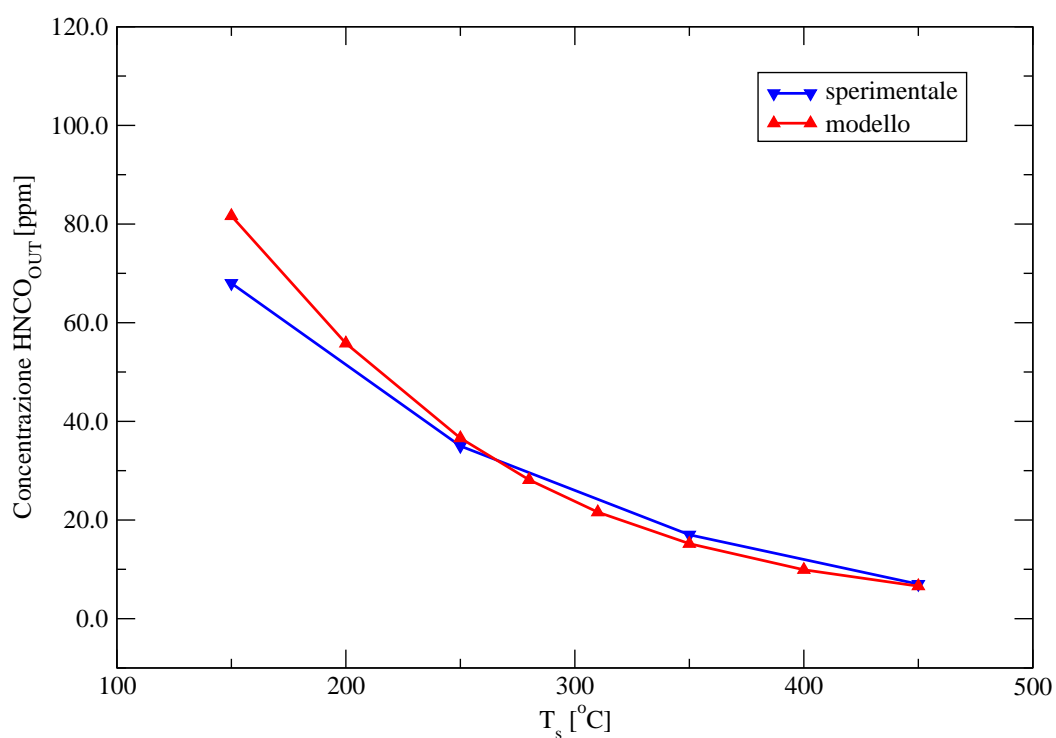


Figura 5.10: Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizza la sola reazione di idrolisi. Condizioni operative: SV pari a $990,000 \text{ h}^{-1}$; $T_{catal} = 350 \text{ °C}$; $T_{th} = 350 \text{ °C}$

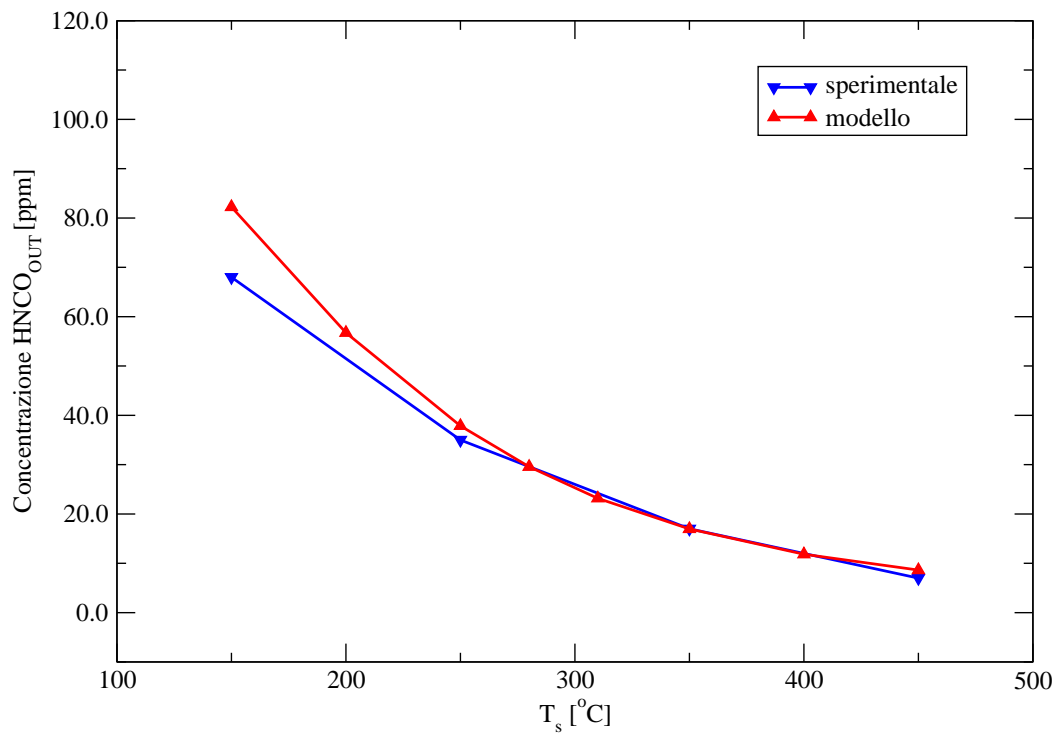


Figura 5.11: Concentrazione di acido isocianico (HNCO) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano le reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica. Condizioni operative: SV pari a $990,000 \text{ h}^{-1}$; $T_{catal} = 350 \text{ °C}$; $T_{th} = 350 \text{ °C}$

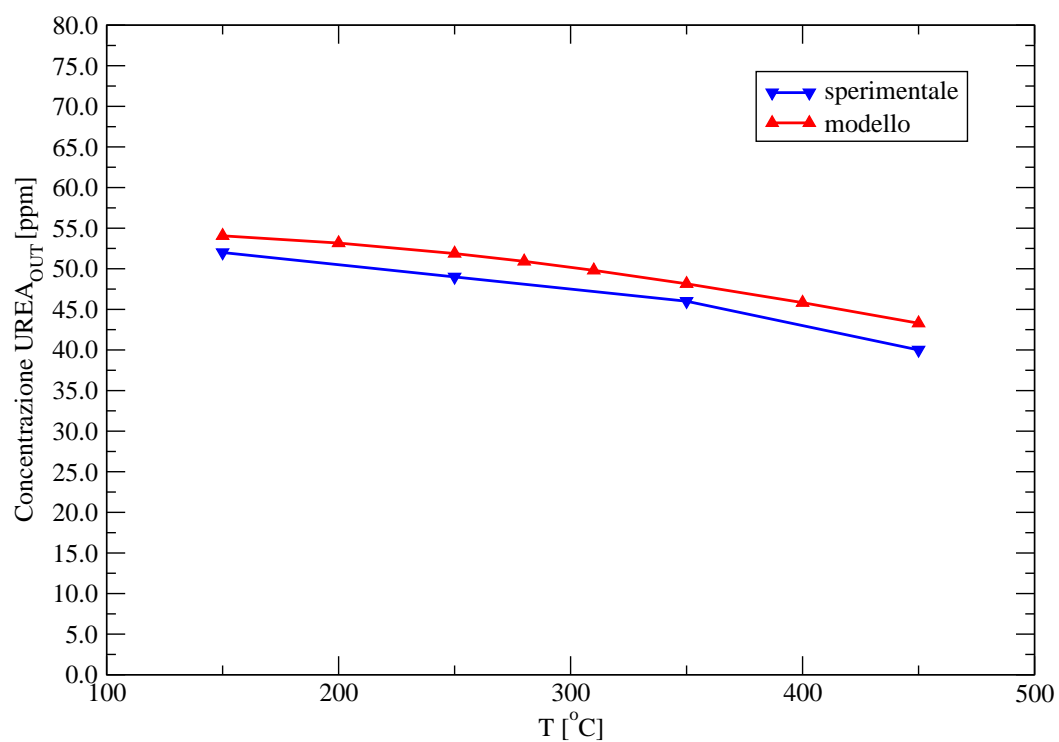


Figura 5.12: Concentrazione di urea (CH_4N_2O) all'uscita del reattore catalitico, nel quale si realizzano le reazioni di idrolisi e decomposizione catalitica. Condizioni operative: SV pari a $990,000 h^{-1}$; $T_{catal} = 350 °C$; $T_{th} = 350 °C$

5.2 La riduzione catalitica di NO e l'ossidazione di NH₃

La validazione del modello, in relazione alle reazioni di riduzione catalitica selettiva di NO ed ossidazione di NH₃, è stata realizzata prendendo come riferimento le prove sperimentali realizzate da E. Tronconi, A. Grossale e I. Nova [11]. Questi hanno analizzato, per un reattore SCR a base di Fe-zeolite fornito dalla DaimlerChrysler, l'attività delle reazioni di riduzione degli NO_x (*standard* e *fast*) e l'influenza dell'ossidazione di NH₃ sul sistema.

5.2.1 Le caratteristiche delle prove sperimentali

Le prove sperimentali sono state realizzate su un reattore monolitico con matrice a nido d'ape (400 cps), caratterizzato da una superficie attiva di zeolite catalizzata con Fe. La frazione massica della fase attiva di zeolite, stimata a partire dalla frazione massica di washcoat e dalla densità del monolite, è di circa 0.262 g. Le prove sperimentali sono state condotte su due strutture differenti:

- catalizzatore in polvere ottenuto rompendo e filtrando (140-200 mesh-size) il reattore monolitico originale,
- un campione del reattore monolitico in scala (tubo di sezione quadrata 11.5x11.5 mm, lungo 50 mm).

La determinazione dei parametri cinetici è stata realizzata su un microreattore costituito da un tubo di quarzo (6 mm i.d.) caricato con 160 mg di catalizzatore in polvere. L'attività delle reazioni è stata analizzata in un intervallo di temperatura esteso da 150 a 450 °C per un flusso di gas costituito da 1000 ppm di NO_x ed NH₃, 1% v/v di H₂O e 2% v/v di O₂. Come elemento inerte è stato impiegato elio (He), in modo tale da rilevare le concentrazioni di N₂, prodotto principale delle reazioni SCR. Infine è stata definita una pressione all'interno del sistema pari alla pressione ambiente ed il flusso volumetrico di gas è stato posto pari a 120 o 280 Ncc/min corrispondenti, rispettivamente, a GHSV = 172,000 e 800,000 Ncc/(h·g_{cat}). L'analisi del gas è stata ottenuta con un analizzatore UV (ABB LIMAS 11HV) direttamente connesso all'uscita del reattore.

5.2.2 La definizione del dominio di calcolo, della griglia computazionale e della zona reagente

Il primo passo nel definire il modello di calcolo è la definizione del dominio di calcolo, cioè la realizzazione della geometria. Nel caso in esame si è fatto riferimento alle prove realizzate sul campione monolitico in scala, del quale sono note le dimensioni della zona catalitica (11.5x11.5x50 mm). La lunghezza è stata portata a 70 mm in modo da garantire un ingresso ed un'uscita del flusso dalla zona reagente. La geometria è stata creata mediante il dizionario `blockMeshDict` di OpenFOAM ed è riportata in Figura 5.13. Successivamente è stata realizzata la mesh, in modo tale da definire i volu-

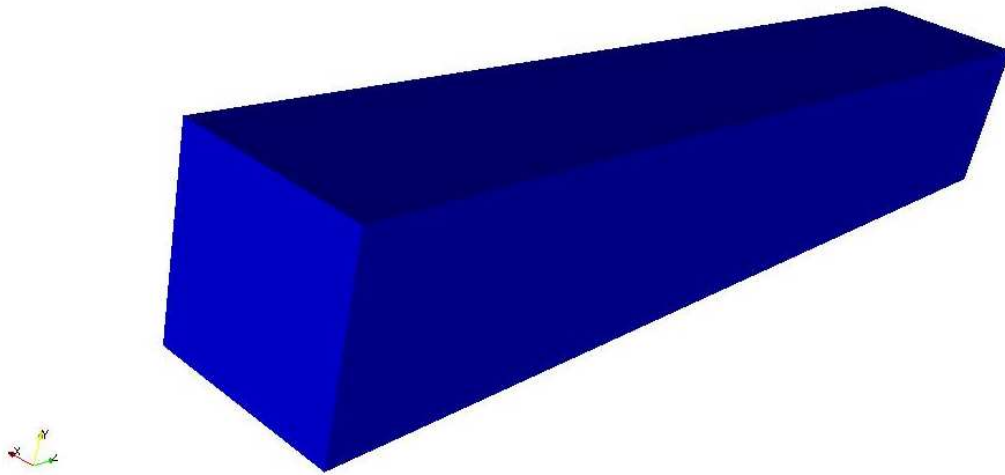


Figura 5.13: *Reattore monolitico a sezione rettangolare 11.5x11.5x70 [mm³]*

mi di controllo (celle) su cui vengono risolte le equazioni del sistema. Si è definita una griglia computazionale di 1332 celle (Figura 5.14), non troppo fitta, in modo da avere un buon compromesso tra accuratezza dei risultati e rapidità di calcolo. Il passo successivo è la definizione della zona reagente all'interno del dominio di calcolo, nella quale devono essere risolte le reazioni chimiche del processo. Volendo modellare l'attività di riduzione di NO e di ossidazione di NH₃, si definisce all'interno del dominio di calcolo una zona reagente, denominata "SCR", di volume pari al volume della zona catalitica del reattore (11.5x11.5x50 mm). In funzione della griglia computazionale, precedentemente definita, questa zona risulta costituita da 972 celle e ad essa vengono associate le reazioni di riduzione ed ossidazione.

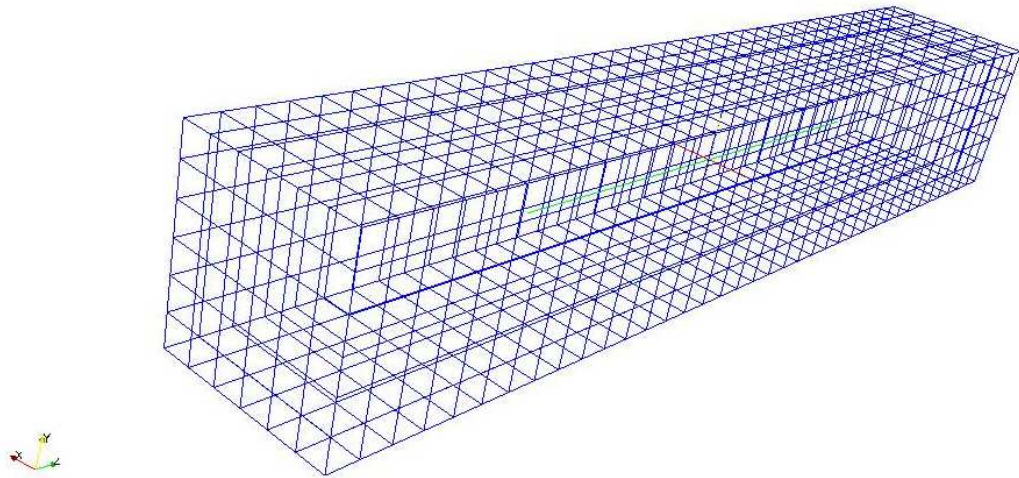


Figura 5.14: Griglia computazionale del reattore monolitico di Figura 5.13

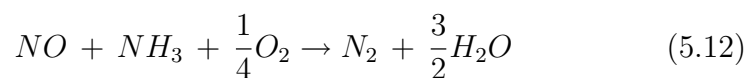
5.2.3 La definizione del modello chimico

A questo punto occorre definire il modello chimico che si vuole risolvere all'interno del dominio di calcolo. Nel dizionario `foamChemistryFile` si definiscono le specie coinvolte nel processo e si introducono all'interno della zona "SCR", precedentemente definita, le due reazioni oggetto della simulazione. Le specie chimiche coinvolte risultano:

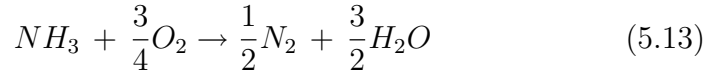
- NH₃ → ammoniaca,
- NO → monossido di azoto,
- N₂ → azoto,
- O₂ → ossigeno,
- H₂O → acqua,
- He → elio.

Mentre le reazioni chimiche definite all'interno della zona sono:

- riduzione catalitica di NO:



- ossidazione di NH_3 :



Per ogni reazione, all'interno del dizionario, si definiscono i valori dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , riportati in Tabella 5.5 per la reazione (5.12) e Tabella 5.6 per la reazione (5.13).

Parametro	Simbolo	Valore	S.I.
Pre-exponential factor	A	$6 \cdot 10^{10}$	[s]
Esponente della temperatura	β	0	-
Energia di attivazione	E_a	14300	$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}\right]$
Temperatura della superficie attiva	T_S	$423.15 \leq T_S \leq 723.15$	[K]
Fattore di carico del catalizzatore	γ	1	$\left[\frac{m_{sup.reag}^2}{m_{vol.catal.}^3}\right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NO)	$A_{K_{NO}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NO)	$E_{a-K_{NO}}$	0	$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NH_3)	$A_{K_{NH_3}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NH_3)	$E_{a-K_{NH_3}}$	0	$\left[\frac{\text{kcal}}{\text{kg}}\right]$

Tabella 5.5: Valore dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, per la reazione di riduzione catalitica degli ossidi di azoto (5.12)

È da notare che i valori dei parametri cinetici, non essendo forniti in letteratura, sono stati ricavati a partire dal modello in riferimento ai risultati sperimentali. L'incertezza sul valore di questi parametri determina un certo scarto tra i risultati del modello ed i risultati forniti dalla letteratura. In compenso, come verrà mostrato più avanti, l'andamento della curva fornita

Parametro	Simbolo	Valore	S.I.
Pre-exponential factor	A	$5 \cdot 10^6$	[s]
Esponente della temperatura	β	0	-
Energia di attivazione	E_a	19800	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$
Temperatura della superficie attiva	T_S	$423.15 \leq T_S \leq 723.15$	[K]
Fattore di carico del catalizzatore	γ	1	$\left[\frac{m_{sup.reag}^2}{m_{vol.catal.}^3} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NO)	A_K _{NO}	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NO)	E _a -K _{NO}	0	$\left[\frac{kcal}{mol} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NH ₃)	A_K _{NH₃}	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NH ₃)	E _a -K _{NH₃}	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$

Tabella 5.6: Valore dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, per la reazione di ossidazione dell'ammoniaca (5.13)

dal modello è molto simile a quello della curva sperimentale, segno che il modello risponde in maniera positiva alla variazione delle condizioni operative del sistema.

5.2.4 Le condizioni al contorno ed i parametri iniziali

Definite le specie e le reazioni coinvolte nel processo chimico risulta necessario definire le condizioni al contorno ed i valori iniziali delle principali variabili del sistema:

- campo di velocità (U):
 - *inlet*: il campo di velocità in ingresso si ricava dall'espressione (3.2). Nota la geometria del reattore ed imposta una SV paria a 27,000 [h⁻¹] si ottiene: $U_x = 0$; $U_y = 0$; $U_z = 0.375$ [m/s].
 - *walls*: si impone $U_x = 0$; $U_y = 0$; $U_z = 0$.
 - *outlet*: $\nabla U = 0$.
- temperatura (T):
 - *inlet*: si impone una temperatura del gas pari a 623.15 [K]
 - *walls*: $\nabla T = 0$.
 - *outlet*: $\nabla T = 0$.
- pressione (p):
 - *inlet*: $\nabla p = 0$.
 - *walls*: $\nabla p = 0$.
 - *outlet*: si impone una pressione del gas pari a $p_{amb}=1$ [bar].
- parametri del modello di turbolenza ($\kappa - \epsilon$):
 - *inlet*: in riferimento all'espressione (5.9), nota la velocità, si ricava il valore di κ . Noto κ e la geometria del reattore, dall'espressione (5.10) si ricava il valore di ϵ .
 - *walls*: $\nabla \kappa = \nabla \epsilon = 0$.
 - *outlet*: $\nabla \kappa = \nabla \epsilon = 0$.
- frazioni massiche delle specie chimiche (Y_i):

- *inlet*: dalla prova sperimentale si ricavano per ogni specie le frazioni molari che vanno opportunamente trasformate in rapporti massici secondo la relazione (5.5). I valori delle concentrazioni, in termini massici e molari, per ogni specie chimica coinvolta nel processo, sono riportati in Tabella 5.7.
- *walls*: $\nabla Y_i = 0$.
- *outlet*: $\nabla Y_i = 0$.

Specie	Mm $\left[\frac{g_i}{mol_i}\right]$	X $\left[\frac{mol_i}{mol_{tot}}\right]$	Y $\left[\frac{g_i}{g_{tot}}\right]$
NO	30	0.001	0.00633045
NH ₃	17	0.001	0.00358725
O ₂	32	0.02	0.13504959
H ₂ O	18	0.01	0.03798270
N ₂	28	0	0
He	4	0.968	0.81705001
TOT	28.004	1	1

Tabella 5.7: Frazioni massiche e molari in ingresso al reattore delle specie coinvolte nel processo di riduzione catalitica di NO ed ossidazione di NH₃

5.2.5 Le proprietà del modello

Le proprietà del modello, come visto per le prove precedenti (5.1.2), vengono definite nella cartella *constant* del caso. Si trascurano le proprietà associate al processo d'iniezione di AdBlue (*injectorProperties* e *sprayProperties*), poichè, anche in questo caso, non è stato incluso nel modello. Per quanto riguarda le restanti proprietà del modello, come prima, si considerano:

- *chemistryProperties* → proprietà del solutore del modello chimico (classe ODE e modello SIBS).
- *enviromentalProperties* → accelerazione di gravità $g = 9.81 \text{ m/s}^2$,
- *thermophysicalProperties* → riporta il dizionario delle specie e delle reazioni coinvolte nel processo (*foamChemistryFile*) e dei coefficienti termodinamici (*foamThermodynamicsFile*). Inoltre si specifica la specie inerte (He),

- *turbulenceProperties* → si definisce il modello di turbolenza utilizzato ($\kappa - \epsilon$) ed una serie di coefficienti ad esso associati.

5.2.6 La definizione dei parametri temporali

Infine, prima di lanciare la simulazione, occorre definire l'istante temporale finale ed il passo temporale, con il quale si suddivide l'intervallo temporale definito. La scelta di queste due variabili è dettata dalla volontà di ottenere il raggiungimento delle condizioni di regime, all'interno del dominio di calcolo, con il minimo sforzo computazionale possibile, in accordo alla stabilità numerica del modello. Per la prova in esame sono stati definiti:

- istante temporale finale (t_f) pari a 2.0 secondi,
- passo temporale (∇t) pari a 10^{-5} secondi.

La simulazione risulta estremamente rapida mantenendo buona stabilità numerica e discreta accuratezza dei risultati.

5.2.7 Risultati

Il confronto con i dati sperimentali è stato realizzato variando la temperatura di reazione (T_S) da 150 a 450 °C. La temperatura, tra una prova e l'altra, è stata incrementata di 50 °C e, quindi, per ogni simulazione, sono state eseguite un totale di sette prove. In ogni prova vengono valutate, e confrontate con i dati sperimentali, le efficienze di conversione di NO ed NH₃ espresse rispettivamente da:

$$\epsilon_{NO} = \frac{NO_{IN} - NO_{OUT}}{NO_{IN}} \cdot 100 \quad (5.14)$$

$$\epsilon_{NH_3} = \frac{NH_{3,IN} - NH_{3,OUT}}{NH_{3,IN}} \cdot 100 \quad (5.15)$$

Le concentrazioni in ingresso di NO ed NH₃ sono fissate per ogni prova a 1000 ppm, mentre le concentrazioni in uscita in termini molari vengono ricavate dalle concentrazioni massiche, fornite in uscita dal modello, con un procedimento inverso rispetto a (5.5), dove la Mm_{tot} è espressa da (5.11). Inizialmente è stata realizzata una breve simulazione con gas costituito da sola aria (76% N₂+24% O₂) in modo da stabilizzare il flusso. Successivamente è stato necessario realizzare una serie di simulazioni per determinare i parametri

cinetici delle due reazioni. Nell'articolo preso in esame sono fornite indicazioni sulle energie di attivazione ($E_a \approx 13000$ kcal/mol per 5.12 e $E_a \approx 20000$ kcal/mol per 5.13). Si considera inizialmente la sola reazione di riduzione catalitica di NO (5.12) e fissato il fattore di frequenza (A) a $5 \cdot 10^{10}$ secondi si aumenta l'energia di attivazione da 12700 a 14700 kcal/mol. Si riportano in Figura 5.15 i risultati ottenuti (in rosso) confrontati con i dati sperimentali (in blu). Dai risultati proposti si denota che un aumento dell'energia di attivazione determina, a parità di fattore di frequenza, una riduzione delle efficienze di conversione, molto marcata per temperature di reazione medio-basse. Andamenti prossimi a quelli sperimentali sono ottenuti con energia di attivazione intorno ai 13900-14300 kcal/mol (5.15(f) e 5.15(g)). Non avendo considerato la reazione di ossidazione dell'ammoniaca le concentrazioni di NH₃ all'uscita del reattore sono pari a quelle di NO, e, quindi, le efficienze di conversione di NH₃ ed NO sono uguali. I risultati ottenuti per NH₃ sono riportati in Figura 5.16. In questo caso lo scarto con i dati sperimentali è maggiore poichè questi tengono conto del processo di ossidazione per ora trascurato nel modello. Successivamente, fissata l'energia di attivazione a 14300 kcal/mol, si è progressivamente aumentato il fattore di frequenza da $5 \cdot 10^{10}$ a $7 \cdot 10^{10}$. I risultati, in termini di efficienze di conversione di NO ed NH₃, sono riportati in Figura 5.17 e Figura 5.18 rispettivamente. Dai risultati ottenuti si denota che un aumento del fattore di frequenza determina una maggiore cinetica delle reazioni chimiche che, a sua volta, determina una migliore efficienza di conversione. Inoltre valori elevati di conversione vengono ottenuti a temperature di reazioni sempre più basse. In generale si osserva una buona aderenza del modello ai dati sperimentali con valori di A prossimi a $6 \cdot 10^{10}$ secondi. Il maggiore scarto rilevato per la conversione di NH₃, in particolare per T_S superiore a 300 °C, è imputabile principalmente all'aver trascurato la reazione di ossidazione di ammoniaca. Come verrà mostrato più avanti questa reazione, proprio per temperature di reazione superiori a 300 °C, influisce in maniera decisiva sulle concentrazioni di NH₃ all'uscita del reattore ed indirettamente sulla conversione di NO. Determinati i parametri cinetici per la reazione di riduzione catalitica (5.12) si introduce nel modello chimico la reazione di ossidazione di NH₃ (5.13). Come prima si realizzano una serie di simulazioni per verificare l'andamento dei risultati forniti dal modello, al variare dei parametri cinetici, confrontati con i dati sperimentali. Fissata l'energia di attivazione a 19800 kcal/mol si varia il fattore di frequenza (A), i risultati sono riportati in Figura 5.19, 5.20 e 5.21.

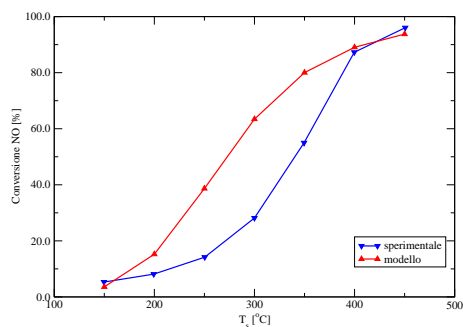
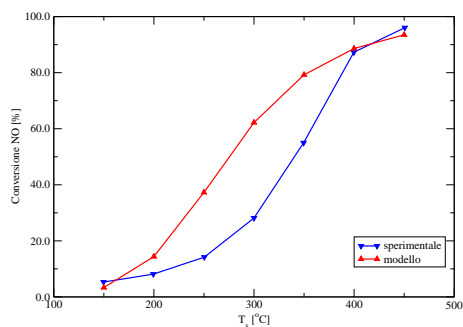
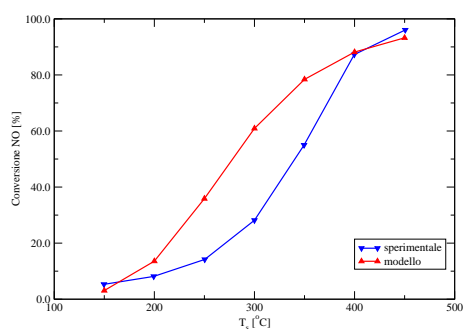
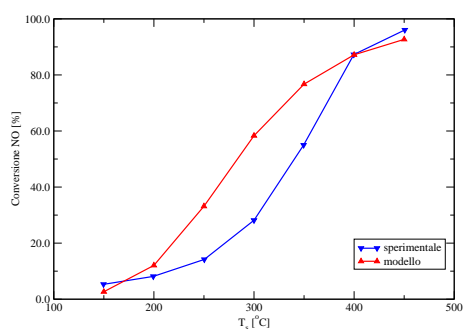
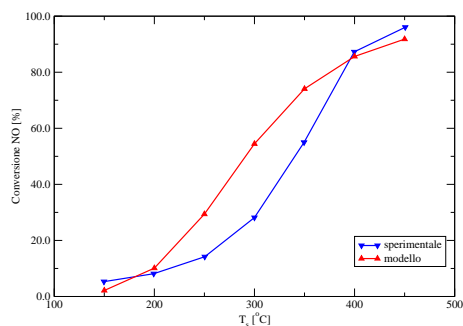
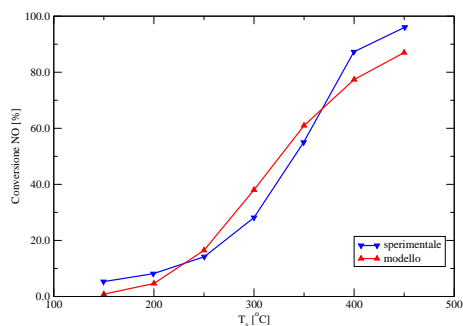
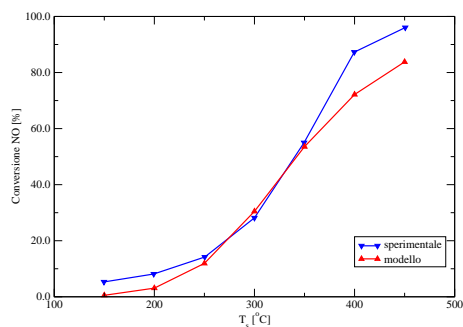
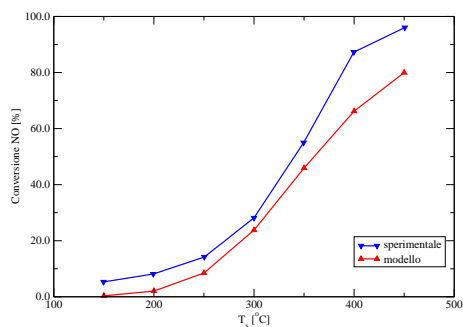
(a) $E_a=12700$ kcal/mol(b) $E_a=12730$ kcal/mol(c) $E_a=12800$ kcal/mol(d) $E_a=12900$ kcal/mol(e) $E_a=13100$ kcal/mol(f) $E_a=13900$ kcal/mol(g) $E_a=14300$ kcal/mol(h) $E_a=14700$ kcal/mol

Figura 5.15: Efficienza di conversione di NO al variare dell'energia di attivazione con fattore di frequenza costante e pari a $5 \cdot 10^{10}$ secondi

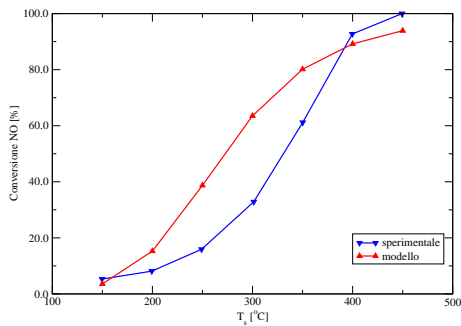
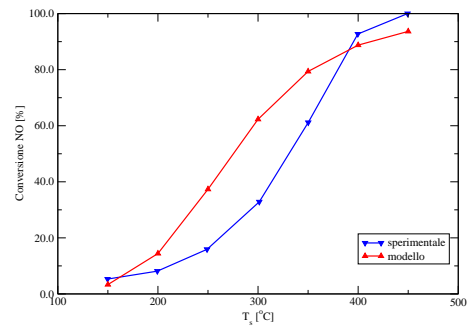
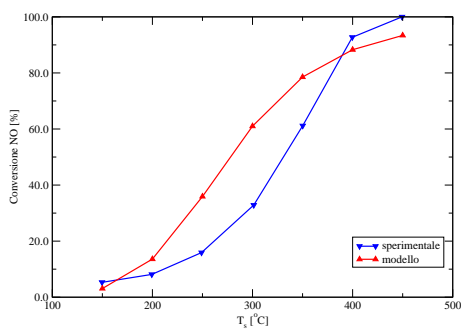
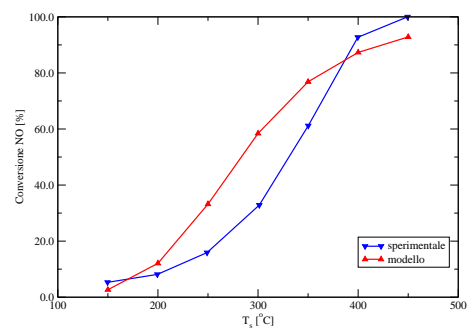
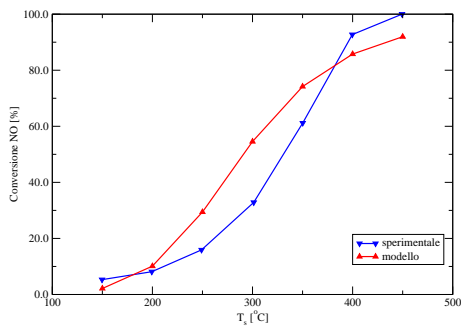
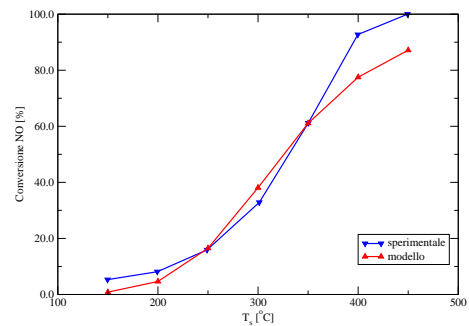
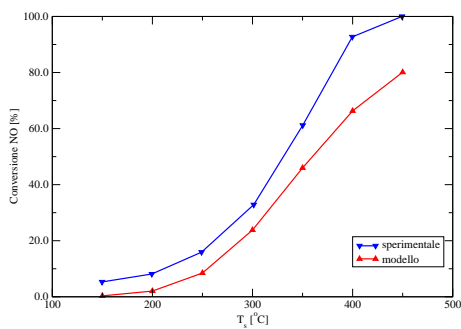
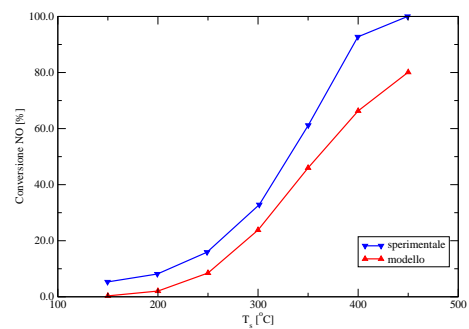
(a) E_a = 12700 kcal/mol(b) E_a = 12730 kcal/mol(c) E_a = 12800 kcal/mol(d) E_a = 12900 kcal/mol(e) E_a = 13100 kcal/mol(f) E_a = 13900 kcal/mol(g) E_a = 14300 kcal/mol(h) E_a = 14700 kcal/mol

Figura 5.16: Efficienza di conversione di NH₃ al variare dell'energia di attivazione con fattore di frequenza costante e pari a 5·10¹⁰ secondi

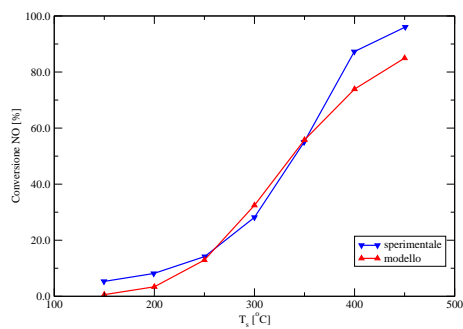
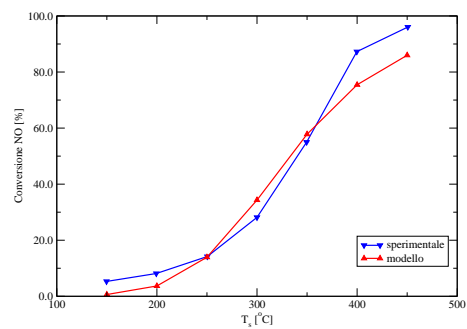
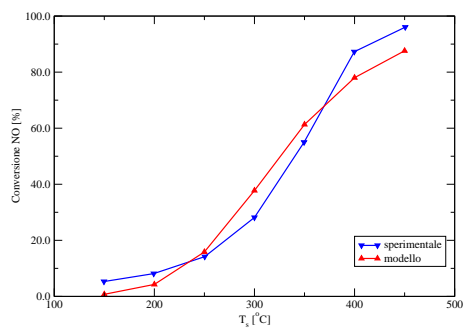
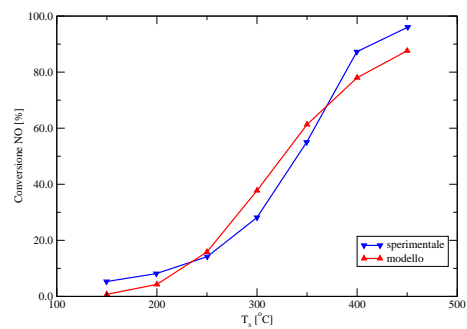
(a) $A=5.5 \cdot 10^{10}$ s(b) $A=6 \cdot 10^{10}$ s(c) $A=6.5 \cdot 10^{10}$ s(d) $A=7 \cdot 10^{10}$ s

Figura 5.17: Efficienza di conversione di NO al variare del fattore di frequenza con energia di attivazione costante e pari a 14300 kcal/mol

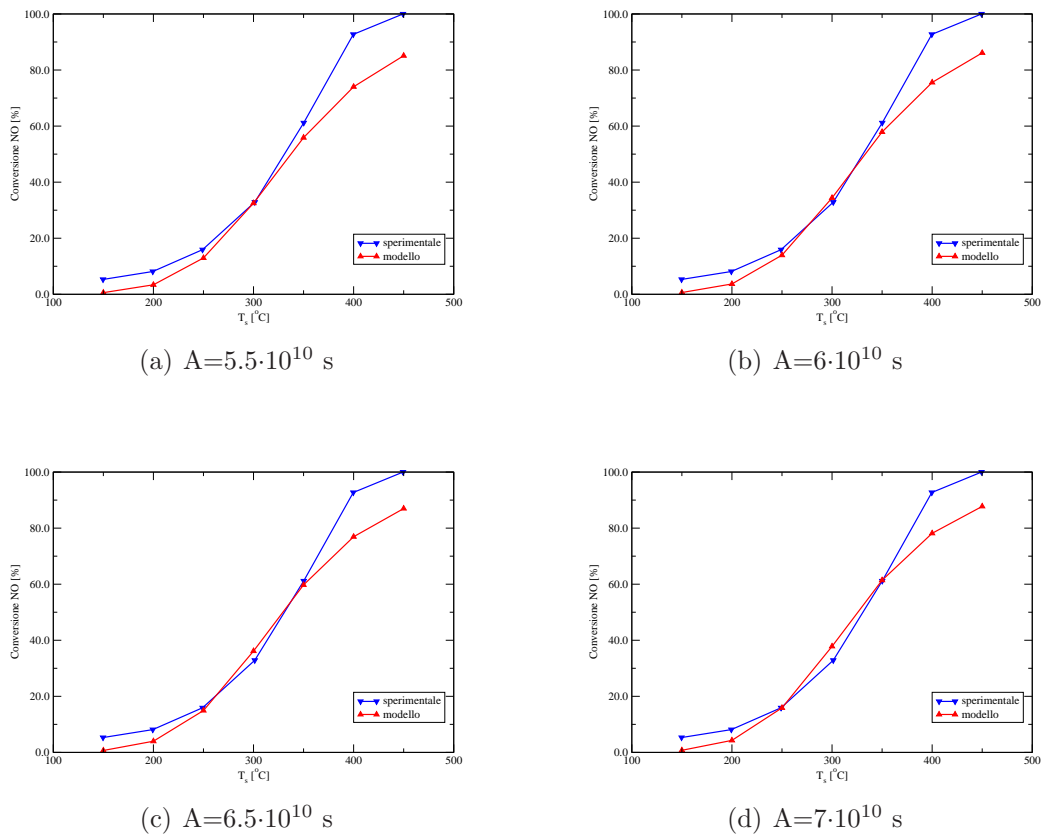


Figura 5.18: Efficienza di conversione di NH₃ al variare del fattore di frequenza con energia di attivazione costante e pari a 14300 kcal/mol

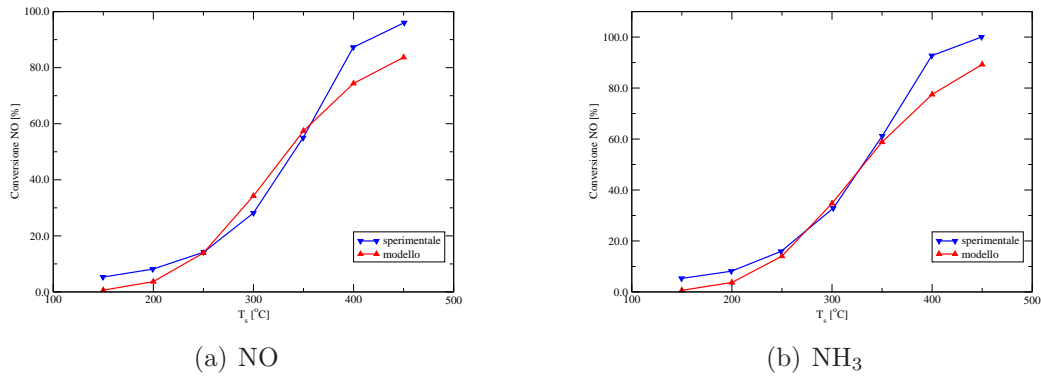


Figura 5.19: Efficienza di conversione di NO ed NH₃ in presenza di ossidazione di ammoniaca caratterizzata da fattore di frequenza $A = 1.5 \cdot 10^6$ [s] ed energia di attivazione $E_a = 19800$ [kcal/mol]

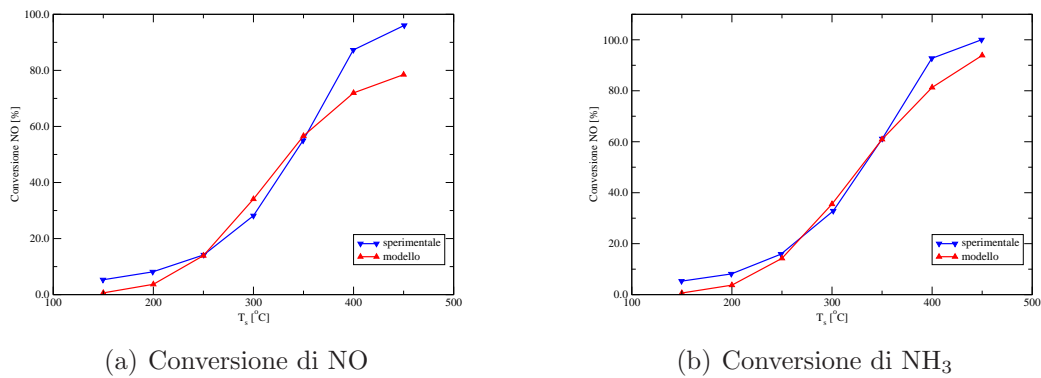


Figura 5.20: Efficienza di conversione di NO ed NH₃ in presenza di ossidazione di ammoniaca caratterizzata da fattore di frequenza $A = 5 \cdot 10^6$ [s] ed energia di attivazione $E_a = 19800$ [kcal/mol]

Si osserva una discreta aderenza dei risultati forniti dal modello ai dati sperimentali con parametri cinetici, per la reazione di ossidazione, pari a $A = 5 \cdot 10^6$ [s] e $E_a = 19800$ [kcal/mol] riportati in Figura 5.20. I parametri cinetici del modello chimico costituito dalle reazioni (5.12) e (5.13) sono riportati in Tabella 5.5 e Tabella 5.6 rispettivamente. In presenza di ossidazione di ammoniaca le concentrazioni molari di NO ed NH₃ risultano diverse e, quindi, risultano diverse le efficienze di conversione. Tale differenza è osservata per temperature di reazione superiori ai 300 °C, per le quali la reazione di ossidazione risulta attiva. Questa determina una minore concentrazione di NH₃ allo scarico ed una riduzione dell'efficienza di conversione del NO. Si ricorda che

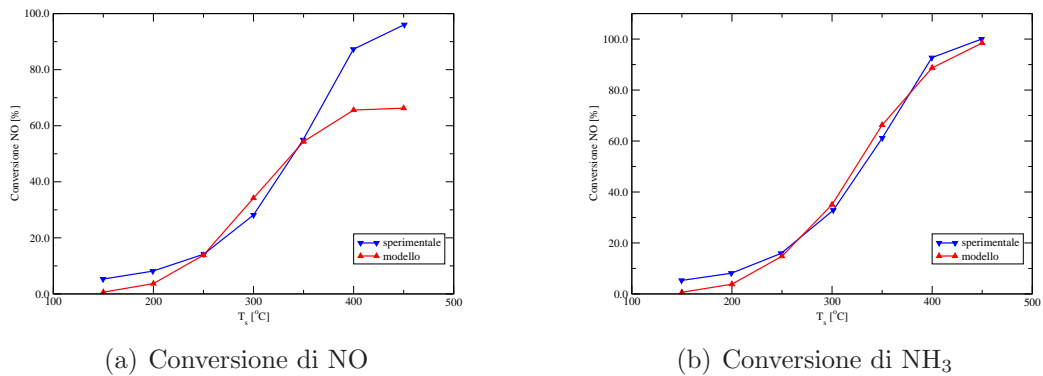


Figura 5.21: Efficienza di conversione di NO ed NH₃ in presenza di ossidazione di ammoniaca caratterizzata da fattore di frequenza $A = 1.5 \cdot 10^7$ [s] ed energia di attivazione $E_a = 19800$ [kcal/mol]

uno scarto minimo tra l'efficienza di conversione di NO e di NH₃ indica che la reazione di ossidazione, anche per $T_S > 300$ °C, non è particolarmente attiva. Questo permette di ottenere ridotte emissioni di NH₃ all'uscita del reattore (ridotta "ammonia slip") pur mantenendo un'elevata efficienza di conversione di NO. Nel caso la reazione di ossidazione risulti particolarmente attiva, cioè se è caratterizzata da un elevato fattore di frequenza (Figura 5.21(b)), le ridotte concentrazioni di ammoniaca allo scarico del reattore sono associate ad una drastica riduzione di ϵ_{NO} , venendo a mancare nella reazione (5.12) l'elemento riducente NH₃ (Figura 5.21(a)).

5.3 La simulazione del processo SCR completo

Si è verificata la validità del modello nel simulare il processo SCR nel suo completo, dalla fase di iniezione di AdBlue in ingresso alla riduzione effettiva di NO allo scarico. La simulazione è stata realizzata considerando geometrie e condizioni iniziali ricavate da applicazioni reali, attualmente in fase di sviluppo, in campo automotive.

5.3.1 La definizione della geometria e della mesh

Come nelle prove precedenti si è realizzata la geometria del reattore riportata in Figura 5.22 mediante l'*utility* `blockMesh` di OpenFOAM. Si distinguono

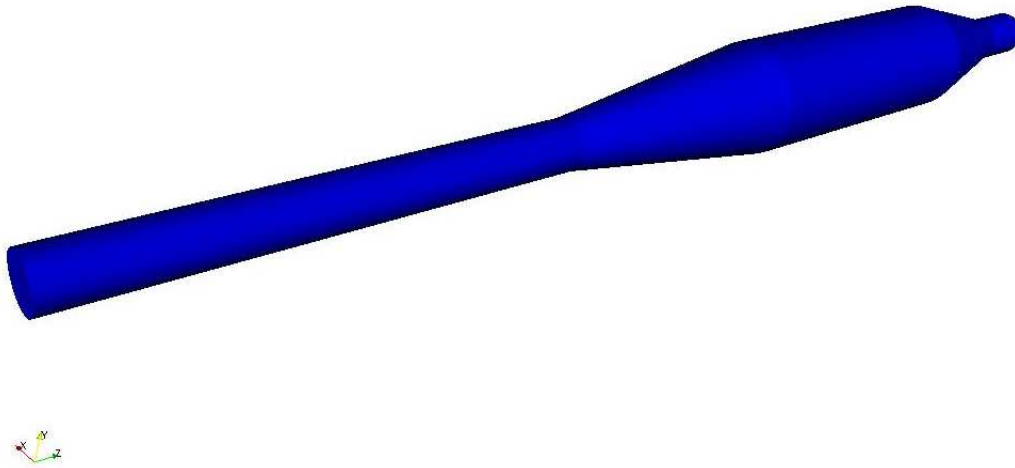


Figura 5.22: Geometria di reattore catalitico SCR per applicazioni automotive

cinque parti principali:

- **condotto di ingresso:** in esso si realizza l'iniezione di AdBlue ed è caratterizzato da una lunghezza notevole che favorisce una completa decomposizione dell'urea ed una buona uniformità del flusso prima dell'ingresso nel reattore catalitico.
- **condotto divergente:** consente l'ingresso della miscela di gas e particelle liquide (nel caso la il processo di evaporazione non sia completo) all'ingresso del reattore catalitico. Il tratto divergente ha una lunghezza

considerevole in modo da evitare instabilità fluidodinamiche nel flusso di gas generate da brusche variazioni di sezione.

- **reattore catalitico**: è costituito da numerosi canali sulle cui superfici, ricoperte con il catalizzatore, hanno luogo l'idrolisi dell'acido isocianico, la riduzione catalitica di NO e l'ossidazione di NH_3 .
- **condotto convergente**: questo tratto convoglia il flusso in uscita dal reattore catalitico nel condotto di scarico. Come per il tratto divergente, anche in questo caso si limitano brusche variazioni di sezioni che comporterebbero instabilità del flusso che si ripercuotono, in maniera negativa, sulle prestazioni del motore.
- **condotto di scarico**: i gas in uscita dal reattore vengono condotti verso ulteriori sistemi di trattamento e/o verso il silenziatore per poi essere espulsi in ambiente.

Realizzata la geometria è stata creata la mesh, riportata in Figura 5.23 e costituita da 70,000 celle. Di seguito sono state definite due zone rea-

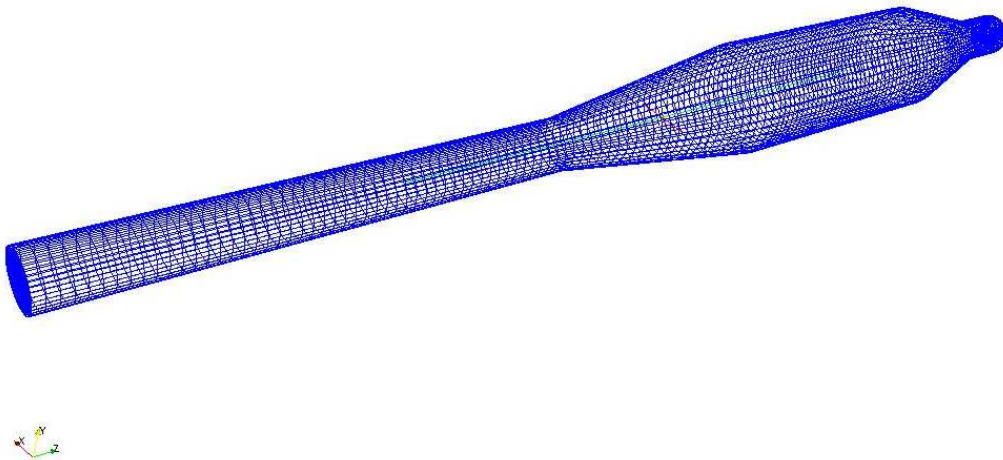


Figura 5.23: Mesh della geometria di Figura 5.22

genti sovrapposte di dimensioni pari al volume del reattore catalitico. In particolare:

- “*HYD*”: in essa viene definita la reazione di idrolisi di HNCO,
- “*SCR*”: in essa si realizzano la riduzione catalitica di NO e l'ossidazione di NH_3 .

5.3.2 La definizione del modello chimico

Il modello chimico, da risolvere durante la simulazione, è definito nel dizionario `foamChemistryFile`, nel quale si riportano tutte le specie chimiche e le reazioni coinvolte nel processo oggetto della simulazione. Tra le specie coinvolte nel processo, una parte costituisce il flusso di gas principale, mentre l'altra parte è legata al processo di iniezione ed evaporazione di AdBlue:

- Tra le specie che costituiscono il flusso di gas principale si distinguono:
 - NO → monossido d'azoto,
 - CO → monossido di carbonio,
 - N₂ → azoto,
 - O₂ → ossigeno,
 - H₂O → acqua.
- Le specie formate durante il processo di iniezione+evaporazione sono:
 - CH₄N₂O (aq.) → urea iniettata insieme all'acqua durante il processo di iniezione,
 - CH₄N₂O (g) → urea gassosa prodotta dal processo di evaporazione,
 - H₂O → vapor d'acqua prodotta dal processo di evaporazione dell'urea acquosa.
 - HNCO → acido isocianico prodotto dalla decomposizione termica dell'urea,
 - NH₃ → ammoniaca prodotta dalla decomposizione termica dell'urea e dall'idrolisi dell'acido isocianico,
 - CO₂ → anidride carbonica prodotta dall'idrolisi dell'acido isocianico.

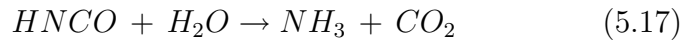
Dopo aver indicato le specie si completa il dizionario con le reazioni, che si vuole risolvere durante la simulazione, divise per zone. Si definiscono:

- Per tutto il dominio di calcolo:
 - Decomposizione termica dell'urea:



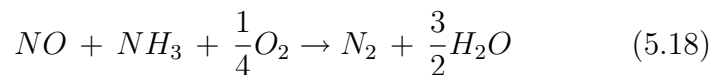
- Per la zona “*HYD*”:

– Idrolisi dell’acido isocianico:

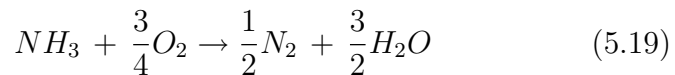


- Per la zona “*SCR*”:

– Riduzione catalitica di NO:



– Ossidazione di NH₃:



5.3.3 La definizione dei parametri cinetici delle reazioni chimiche

Per quanto riguarda il calcolo della costante cinetica (k) si utilizza, per tutte le reazioni, il modello di Langmuir-Hinshelwood. All’interno del dizionario (`sTdLangmuirHinshelwood`), per ogni reazione, si riportano i parametri cinetici sfruttati dal modello per il calcolo di k (come spiegato nel paragrafo 4.2.2.4). I valori sono tipici dei sistemi SCR per applicazioni automotive e sono stati ricavati dalla letteratura ([2] e [11]). Per le reazioni di decomposizione termica dell’urea 5.16 e di idrolisi dell’acido isocianico i valori dei parametri cinetici sono riportati in Tabella 5.1 e 5.2 rispettivamente. Invece per la reazione di riduzione degli NO e di ossidazione di NH₃ si fa riferimento a Tabella 5.8 e 5.9.

5.3.4 Le condizioni al contorno

Per ogni variabile del sistema si definiscono le condizioni al contorno al *time step* iniziale (0) per la sezione di ingresso (*inlet*), le pareti (*walls*) e la sezione di uscita (*outlet*). In particolare:

- campo di moto del gas (U):

– *inlet* $\rightarrow U_x = 0, U_y = 0, U_z = 9$ [m/s],

– *outlet* $\rightarrow \nabla U = 0$ (gradiente nullo \Rightarrow termine costante),

Parametro	Simbolo	Valore	S.I.
Pre-exponential factor	A	$\sim 3 \cdot 10^{10}$	[s]
Esponente della temperatura	β	0	-
Energia di attivazione	E_a	~ 16000	$\left[\frac{kcal}{mol} \right]$
Temperatura della superficie attiva	T_S	$423.15 \leq T_S \leq 723.15$	[K]
Fattore di carico del catalizzatore	γ	1	$\left[\frac{m_{sup.reag}^2}{m_{vol.catal}^3} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NO)	$A_{K_{NO}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NO)	$E_{a-K_{NO}}$	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NH_3)	$A_{K_{NH_3}}$	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NH_3)	$E_{a-K_{NH_3}}$	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$

Tabella 5.8: Valore dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, per la reazione di riduzione catalitica (5.18)

Parametro	Simbolo	Valore	S.I.
Pre-exponential factor	A	$\sim 6 \cdot 10^9$	[s]
Esponente della temperatura	β	0	-
Energia di attivazione	E_a	~ 20000	$\left[\frac{kcal}{mol} \right]$
Temperatura della superficie attiva	T_S	$423.15 \leq T_S \leq 723.15$	[K]
Fattore di carico del catalizzatore	γ	1	$\left[\frac{m_{sup.reag}^2}{m_{vol.catal.}^3} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NO)	A_ K_{NO}	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NO)	E $_a$ - K_{NO}	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$
Pre-exponential factor (adsorbimento di NH ₃)	A_ K_{NH_3}	0	[s]
Energia di attivazione (adsorbimento di NH ₃)	E $_a$ - K_{NH_3}	0	$\left[\frac{kcal}{kg} \right]$

Tabella 5.9: Valore dei parametri cinetici per il calcolo della costante cinetica k , secondo il modello di Langmuir-Hinshelwood, per la reazione di ossidazione dell'ammoniaca (5.19)

$$- \text{walls} \rightarrow U_x = 0, U_y = 0, U_z = 0 \text{ [m/s]}.$$

- temperatura del gas (T):

$$- \text{inlet} \rightarrow T = 458 \text{ [K]},$$

$$- \text{outlet} \rightarrow \nabla T = 0 \text{ (gradiente nullo} \Rightarrow \text{termine costante)},$$

$$- \text{walls} \rightarrow \nabla T = 0.$$

- pressione del gas (p):

$$- \text{inlet} \rightarrow \nabla p = 0 \text{ (gradiente nullo} \Rightarrow \text{termine costante)},$$

$$- \text{outlet} \rightarrow p = 1 \text{ [bar]} \text{ (pressione ambiente)},$$

$$- \text{walls} \rightarrow \nabla p = 0.$$

Nota la velocità del flusso di gas nella sezione di ingresso si determinano i valori dei coefficienti κ ed ϵ sfruttando le relazioni viste in precedenza (5.9 e 5.10 rispettivamente). Risulta:

- energia cinetica turbolenta (κ):

$$- \text{inlet} \rightarrow \kappa = 0.31 \text{ [J/kg]},$$

$$- \text{outlet} \rightarrow \nabla \kappa = 0 \text{ (gradiente nullo} \Rightarrow \text{termine costante)},$$

$$- \text{walls} \rightarrow \nabla \kappa = 0.$$

- coefficiente di dissipazione (ϵ):

$$- \text{inlet} \rightarrow \epsilon = 0.38 \text{ [J/(s·kg)]},$$

$$- \text{outlet} \rightarrow \nabla \epsilon = 0 \text{ (gradiente nullo} \Rightarrow \text{termine costante)},$$

$$- \text{walls} \rightarrow \nabla \epsilon = 0.$$

Per quanto riguarda le concentrazioni iniziali delle specie, sono note le frazioni molari, quindi, come nelle simulazioni precedenti, si ricorre alla relazione (5.5) per ricavare le frazioni massiche (Y_i), definite per la sezione di ingresso e riportate in Tabella 5.10. Le concentrazioni di urea, HNCO e NH_3 sono strettamente legate al processo di iniezione, descritto nel paragrafo successivo (5.3.5). Infine sulle pareti (*walls*) e sulla sezione di uscita (*outlet*) si impone per ogni specie i la condizione $\nabla Y_i = 0$.

Specie	Mm $\left[\frac{g_i}{mol_i}\right]$	X $\left[\frac{mol_i}{mol_{tot}}\right]$	Y $\left[\frac{g_i}{g_{tot}}\right]$
urea	60.06	-	-
HNCO	43	-	-
CO ₂	44	-	-
NH ₃	17	-	-
NO	30	$51 \cdot 10^{-6}$	$54 \cdot 10^{-6}$
O ₂	32	0.05	0.0571
H ₂ O	18	0.02	0.0128
CO	28	$730 \cdot 10^{-6}$	$73 \cdot 10^{-6}$
N ₂	28	0.9292	0.9292
TOT	28	1	1

Tabella 5.10: Frazioni massiche e molari delle specie che costituiscono il gas in ingresso al sistema SCR

5.3.5 Il processo di iniezione

Le caratteristiche dell'iniezione e la legge d'iniezione vengono definite in un dizionario (`injectorProperties`) contenuto nella cartella *constant* del caso, dove vengono riportate le principali proprietà del modello. All'interno di questo dizionario si definiscono:

- tipologia di iniettore:
 - singolo
 - common-rail

L'iniezione nei sistemi SCR è realizzata, generalmente, da un unico iniettore, pertanto per la simulazione corrente si è scelta la tipologia di iniettore singolo (*“unit injector”*),

- posizione dell'iniettore → si definiscono le coordinate (x, y, z) del punto di iniezione,
- inclinazione dell'iniettore → si definiscono i versori lungo gli assi coordinati (i_x, i_y, i_z) che determinano l'inclinazione del getto in uscita dall'ugello,
- diametro dell'ugello dell'iniettore (D) → generalmente da 0.5 a 1 mm,

- coefficiente di efflusso (C_d) → posto pari a 0.9,
- massa totale iniettata durante il processo di iniezione (espressa in kg),
- temperatura di iniezione → caratterizzata da valori intorno ai 320 K,
- numero di particelle introdotte nel sistema → circa 10,000,
- frazione delle specie che costituiscono il liquido iniettato → nel caso in esame si inietta AdBlue (68% di H₂O e 32% di urea),
- legge di iniezione → si definiscono due o più punti sul piano “tempo-frazione massica iniettata” che vengono interpolati dal programma per creare la legge di iniezione voluta.

Nel dettaglio la prova è stata realizzata con una legge di iniezione di AdBlue costante e continua (Figura 5.24). L’iniezione ha inizio a $t=2.0001$ secondi e termina dopo 1 secondo a $t=3.0001$. La massa totale di liquido inietta è pari a 0.04 kg ottenuti iniettando ad ogni passo temporale ($\nabla t = 10^{-6}$ [s]) 0.04 mg. Questa legge di iniezione è caratterizzata, inoltre, da una pressione di iniezione di circa 6 bar superiore alla pressione del sistema ($p_{amb}=1$ bar) e da una velocità media di iniezione di circa 10 m/s. L’iniezione è stata modellata posizionando l’iniettore al centro della sezione di ingresso (*inlet*) ed indirizzando lo spray lungo l’asse z. Le proprietà dello spray sono indicate in un apposito dizionario (*sprayProperties*) nel quale si specificano le caratteristiche dei diversi modelli che determinano l’evoluzione dello spray all’interno del dominio di calcolo. Di seguito si riportano i diversi modelli ed i settaggi per il caso in esame:

- atomizzazione (*atomizationModel*) → non considerato,
- break-up (*breakupModel*) → ReitzKHRT,
- tipologia di iniettore (*injectorModel*) → hollowcone,
- collisione tra le particelle (*collisionModel*) → non considerato,
- evaporazione (*evaporationModel*) → standardEvaporationModel,
- scambio di calore (*heatTransferModel*) → RanzMarshall,
- dispersione (*dispersionModel*) → non considerato,

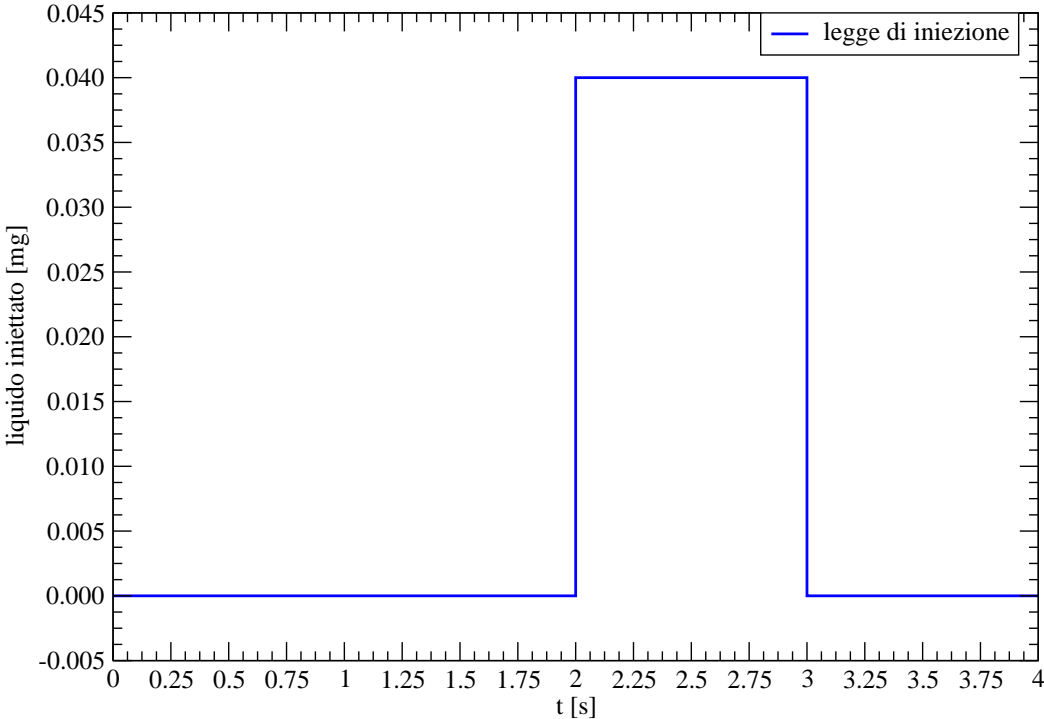


Figura 5.24: Legge di iniezione costante di 0.04 kg di AdBlue di durata 1 secondo

- forza di trascinamento (*dragModel*) → `standardDragModel`,
- interazione con le pareti (*wallModel*) → riflessione.

La distribuzione dello spray per i primi istanti temporali è riportata in Figura 5.25.

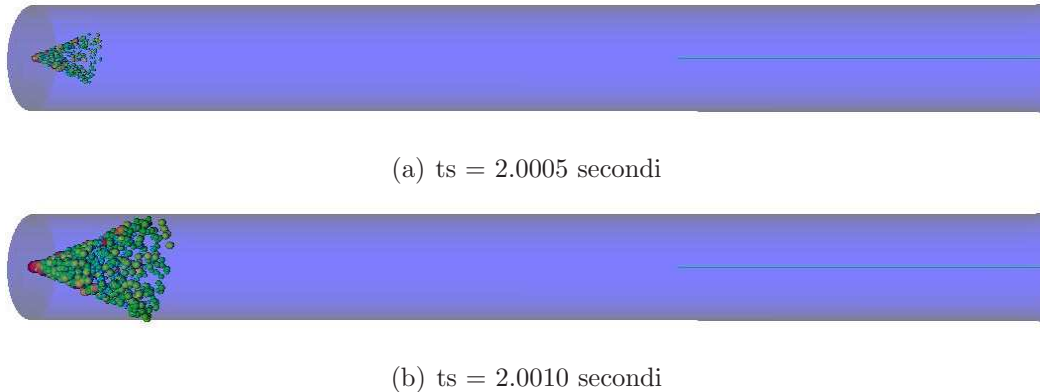


Figura 5.25: *Evoluzione dello spray a diversi istanti temporali*

5.3.6 Ulteriori settaggi del modello

Oltre alle proprietà sull'iniezione all'interno della *directory constant*, come visto nelle simulazioni precedenti, vengono indicate altre proprietà del modello. In particolare:

- *chemistryProperties* → si indica il solutore del modello chimico; nel caso in esame si utilizza la classe ODE ed il modello SIBS (4.1.3.3),
- *enviromentalProperties* → accelerazione di gravità $g = 9.81 \text{ m/s}^2$,
- *thermophysicalProperties* → si specifica il dizionario delle specie e delle reazioni (`foamChemistryfile`) ed i relativi coefficienti termodinamici (`foamChemistryThermoFile`). Inoltre si indica la specie inerte (N_2) e le specie che costituiscono la soluzione inietta. Nel sistema SCR si inietta AdBlue, cioè urea ed H_2O .
- *turbulenceProperties* → si definiscono il modello di turbolenza utilizzato ($\kappa - \epsilon$) ed una serie di coefficienti ad esso associati.

5.3.7 Parametri temporali del modello

La scelta dell'intervallo e del passo temporale viene realizzata con due obiettivi:

- raggiungere le condizioni di regime all'interno del dominio di calcolo,
- evitare instabilità numeriche durante la simulazione.

A tale scopo la simulazione è stata realizzata in un intervallo pari a 4 secondi con passo temporale (Δt) di 10^{-6} secondi. L'iniezione, come visto nel paragrafo precedente (5.3.5), ha inizio a 2.0001 secondi, quando all'interno del dominio di calcolo sono state raggiunte le condizioni di regime del flusso di gas, e termina, dopo 1 secondo, a 3.0001 secondi.

5.3.8 Realizzazione della simulazione e risultati

Dato l'elevato sforzo computazionale necessario per completare interamente la simulazione è stata presa in esame solo la prima parte dell'iniezione, da 2.0001 a 2.1000 secondi. Infatti, anche in questo caso, sono già rilevabili tutti i processi di interesse. In particolare, poco dopo i primi istanti di iniezione (Figura 5.25), nel condotto di ingresso, a diverse sezioni, si rilevano concentrazioni di urea gassosa formata dal processo di evaporazione dell'AdBlue a contatto con i gas caldi (Figura 5.26). In presenza di urea gassosa ha inizio il processo di termolisi (5.16) da cui si formano ammoniaca (NH_3) ed acido isocianico (HNCO). Questo comporta la presenza nel condotto di ingresso di concentrazioni di NH_3 ed HNCO ed una contemporanea riduzione delle concentrazioni di urea gassosa, come si vede in (Figura 5.26). Le concentrazioni di ammoniaca ed acido isocianico rilevate nel condotto di ingresso, per diverse sezioni ed istanti temporali, sono riportate in (Figura 5.27, 5.28 e 5.29).

Infine è stata rilevata l'attività nella zona catalitica del reattore per quanto riguarda l'idrolisi di HNCO (5.17), la riduzione catalitica di NO (5.18) e l'ossidazione di NH_3 (5.19). Viene riportato il tasso di variazione delle concentrazioni massiche in funzione del tempo (4.45) per ogni specie di interesse, a diverse sezioni del catalizzatore. In particolare per la reazione di idrolisi si riporta il tasso di variazione di concentrazione massica di HNCO in Figura 5.30 e di NH_3 in Figura 5.31. Occorre notare che la variazione di HNCO è negativa mentre quella di NH_3 è positiva, infatti l'acido isocianico forma per idrolisi ammoniaca. Si procede analogamente per la reazione di riduzione catalitica di NO e la reazione di ossidazione di NH_3 . Si riporta in Figura 5.32 il

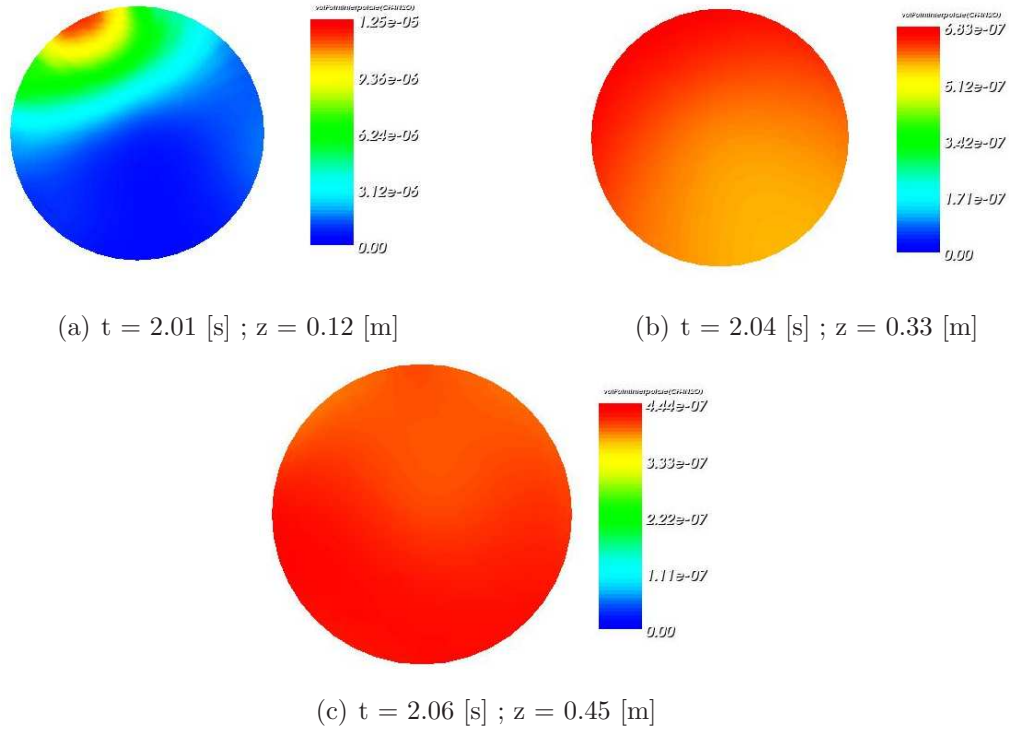


Figura 5.26: Concentrazioni di urea gassosa nel condotto di ingresso a diverse sezioni ed istanti temporali

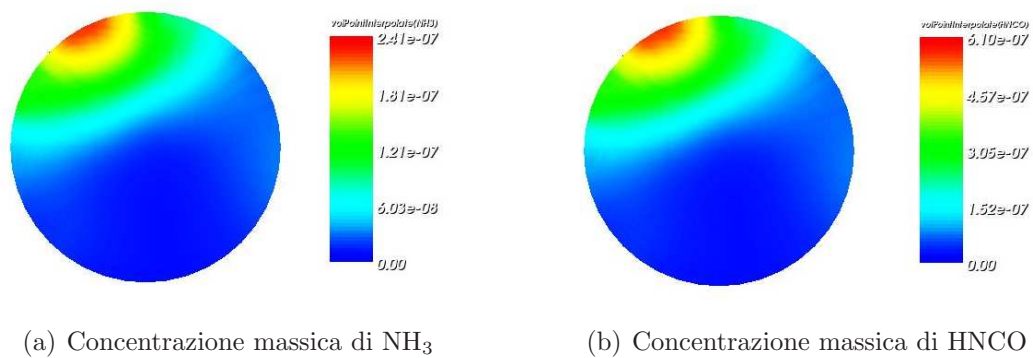


Figura 5.27: $t = 2.01$ [s] ; $z = 0.12$ [m]

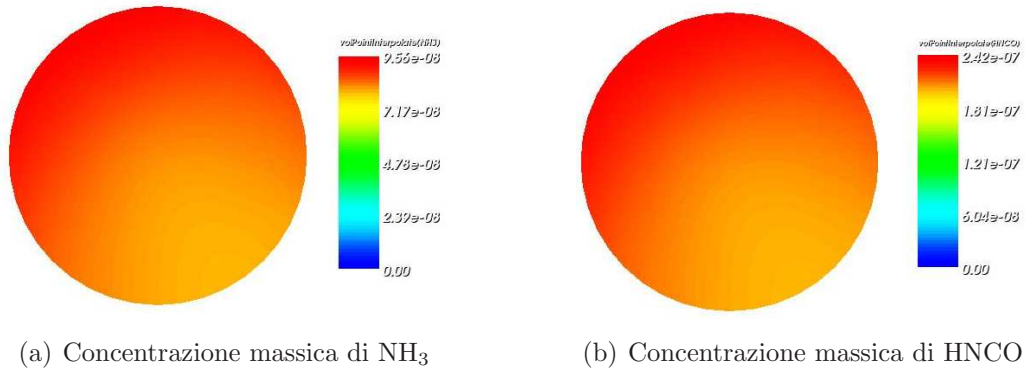


Figura 5.28: $t = 2.04$ [s] ; $z = 0.33$ [m]

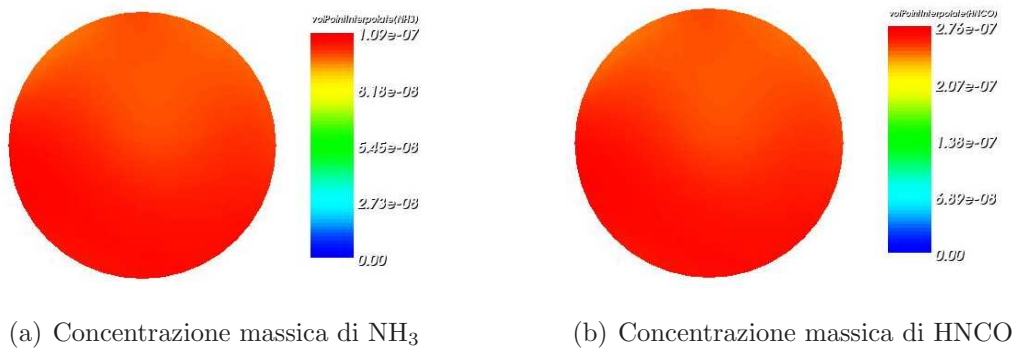


Figura 5.29: $t = 2.06$ [s] ; $z = 0.45$ [m]

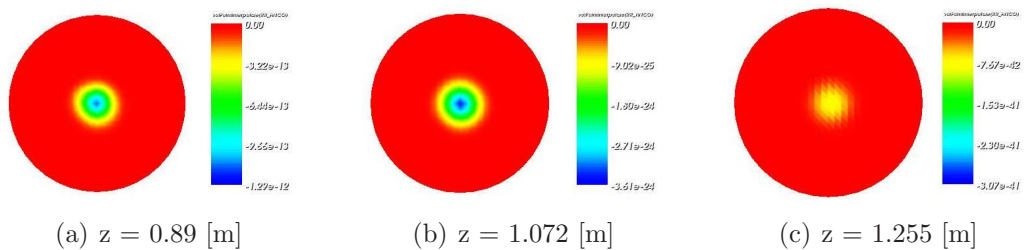


Figura 5.30: Tasso di variazione della concentrazione massica di HNCO per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico

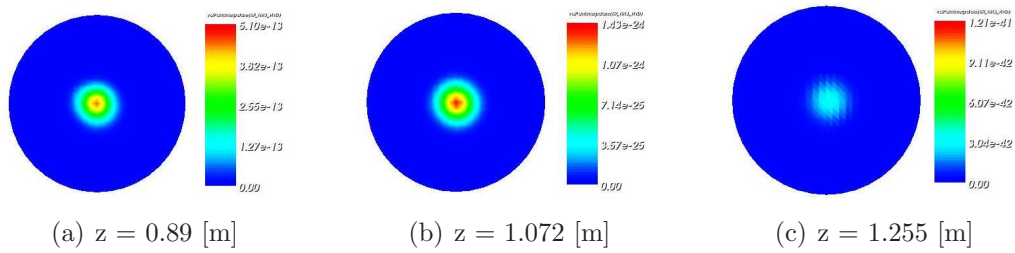


Figura 5.31: Tasso di variazione della concentrazione massica di NH_3 per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico (formata per idrolisi di HNCO)

tasso di variazione della concentrazione di NO per diverse sezioni del reattore catalitico mentre per la concentrazione massica di NH_3 il tasso di variazione è rappresentato in Figura 5.33. In entrambi i casi i tassi di variazione del-

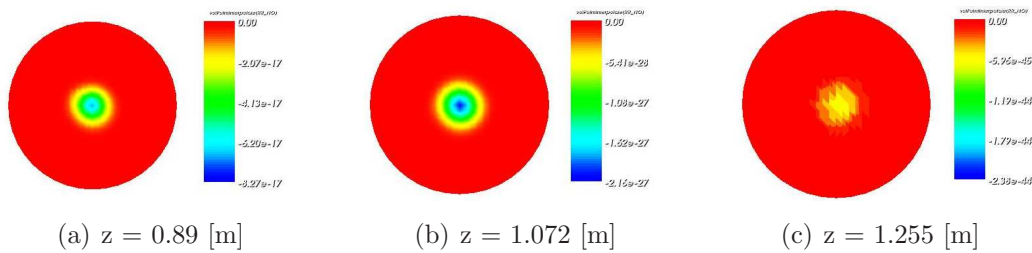


Figura 5.32: Tasso di variazione della concentrazione massica di NO per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico

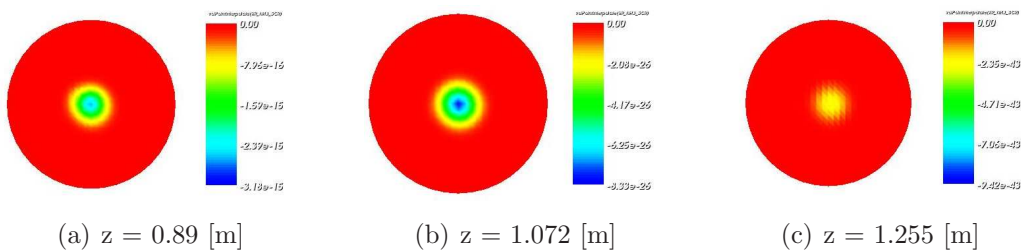


Figura 5.33: Tasso di variazione della concentrazione massica di NH_3 per $t = 2.05$ [s] a diverse sezioni del reattore catalitico (ridotta per ossidazione)

le concentrazioni massiche risultano negative, infatti NO ed NH_3 reagiscono nella reazione di riduzione (5.18) per formare N_2 ed H_2O . Inoltre l'ammoniacca in presenza di ossigeno si ossida secondo la reazione (5.19). Dai risultati mostrati si osserva che il modello è in grado di rilevare tutti gli aspetti del processo che avvengono simultaneamente all'interno del dominio di calcolo.

Inoltre si evidenzia che i processi catalitici (idrolisi, riduzione ed ossidazione) non avvengono in tutto il dominio ma solo nella zona reagente definita dall'utente.

Capitolo 6

Conclusioni e sviluppi futuri

Questo lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo sviluppo di un modello CFD in grado di simulare la cinetica delle reazioni chimiche che avvengono all'interno di un reattore SCR. Dopo uno studio iniziale del fenomeno è stato prima realizzato il modello e poi sono stati confrontati i risultati forniti da questo con i dati ricavati dalla letteratura. Inizialmente sono state inserite nel modello le proprietà del liquido urea necessarie per simulare il processo di iniezione ed evaporazione. Dallo studio dei sistemi SCR si è osservato che i principali processi che caratterizzano la riduzione catalitica selettiva sono:

- evaporazione dell'AdBlue e termolisi dell'urea → questi fenomeni iniziano immediatamente dopo l'iniezione di AdBlue nel flusso di gas ed interessano l'intero volume del reattore,
- idrolisi di HNCO, riduzione di NO ed ossidazione di NH₃ → questi processi hanno luogo nella zona reagente del reattore, nella quale la superficie del reattore è rivestita dal catalizzatore.

Per tali ragioni è stato necessario realizzare un modello in grado di definire, all'interno del dominio di calcolo, differenti zone reagenti (insieme di celle) e risolvere solo per queste le reazioni volute. Per realizzare ciò è stata creata nel modello una apposita *classe*, definita *reactingZone*, la quale permette di definire all'interno del dominio di calcolo una o più zone reagenti ed associare a queste determinate reazioni chimiche. In questa *classe*, inoltre, si è realizzato il calcolo del calore di reazione (Δh_r) che viene sottratto all'entalpia del gas poichè le reazioni, nel sistema SCR, non avvengono in seno al gas ma sulla superficie catalitica. Successivamente, è stato necessario introdurre una *classe* per la risoluzione del modello chimico (*chemistryModel*) in grado

di risolvere per ogni zona reagente solo le reazioni definite al suo interno. Per il calcolo delle costanti cinetiche (k) di ogni reazione chimica si è fatto riferimento al modello di Langmuir-Hinshelwood inserito nel modello di calcolo sviluppato tramite un'apposita classe definita *substrateTemperatureDependentReactionRate*. Lo sviluppo del modello è stato completato con la realizzazione di un solutore in grado di simulare il processo di iniezione e di evaporazione dello spray e risolvere il modello chimico definito per ogni zona reagente. Per quanto riguarda l'evaporazione è stato introdotto un termine sorgente legato all'evaporazione dello spray all'interno delle equazioni di massa, momento, energia e trasporto delle specie chimiche. La risoluzione delle reazioni chimiche per diverse zone reagenti ha comportato l'introduzione nell'equazione di trasporto delle specie chimiche di un termine sorgente per ogni zona di reazione. Allo scopo di ridurre i tempi di calcolo è stato realizzato un secondo modello chimico che, a differenza del primo, non sfrutta le classi ODE per la risoluzione delle reazioni chimiche. In tal caso si è verificato l'ottenimento di risultati analoghi al modello precedente con un miglioramento dei tempi di calcolo. Si è, però, rilevata una certa instabilità numerica per passi temporali elevati. Una volta realizzato il modello sono state effettuate, a partire dai dati forniti in letteratura, una serie di simulazioni. I risultati ottenuti dal modello sono stati confrontati con i dati sperimentali riscontrando un minimo scarto. La validazione del modello è stata realizzata prendendo in esame prima i singoli processi ed in questo caso è stata verificata l'influenza dei parametri cinetici sui risultati del modello. Successivamente, è stata realizzata una simulazione del processo completo e si è verificato che il modello fosse in grado di risolvere simultaneamente tutti i processi che caratterizzano il sistema SCR. Si può concludere che il modello risulta un valido strumento per la progettazione di tali sistemi poichè a fronte della definizione della geometria, delle zone reagenti, del modello chimico e delle condizioni di input è in grado di simulare l'abbattimento degli inquinanti di interesse. Inoltre risulta estremamente flessibile essendo facilmente adattabile a diverse geometrie e condizioni operative ed essendo in grado di simulare singoli aspetti del processo o il processo nel suo completo, semplicemente variando il dizionario delle reazioni chimiche, a seconda delle esigenze.

Infine occorre tenere conto dei limiti del modello realizzato e dei futuri sviluppi per superare tali limiti. Innanzitutto nel modello sono stati trascurati fenomeni quali lo scambio termico tra gas e parete, la presenza di NO_2 nei gas e l'adsorbimento/desorbimento di NH_3 sulla superficie catalitica che

influenzano, in particolare, le concentrazioni di NO ed NH₃ a temperature di reazione elevate. Durante le simulazioni sono stati rilevati problemi legati all'instabilità del flusso, che dovrebbero essere risolti con l'introduzione nel modello di una camera per il miscelamento del flusso di gas con lo spray di AdBlue. Un ulteriore sviluppo dovrebbe tener conto di un termine di riscaldamento delle pareti del reattore in modo da evitare il forte raffreddamento delle pareti stesse causato dal processo di evaporazione dello spray, che causa una riduzione dell'attività di abbattimento del reattore. In tal caso sarebbe opportuno tener conto dello scambio termico tra parete del reattore e flusso di gas e del transitorio termico necessario al reattore per raggiungere la temperatura di funzionamento ottimale. Per ultimo è necessario studiare nuovi accorgimenti per ridurre ulteriormente lo sforzo computazionale richiesto dal modello, il quale, per simulazione completa del processo, risulta non indifferente.

Bibliografia

- [1] Roduit B., Wokaun A., and Baiker A. Global kinetic modeling of reactions occurring during selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadia/titania-based catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37:4577–4590, 1998.
- [2] Baik, Yim, Nam, Mok, Cho, and Se H.Oh. Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43:4856–4863, 2004.
- [3] Baik, Yim, Nam, Mok, Cho, and Se H.Oh. Modeling of Monolith Reactor Washcoated with CuZSM5 Catalyst for Removing NO from Diesel Engine by Urea. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:5258–5267, 2006.
- [4] Felix Birkhold, Ulrich Meingast, Peter Wassermann, and Olaf Deutschmann. Analysis of the Injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO_x-Systems: Modeling of Two-phase Flow and Spray/Wall-Interaction. *SAE*, 2006.
- [5] Laura Casagrande, Luca Lietti, Isabella Nova, Pio Forzatti, and Alfons Baiker. SCR of NO by NH₃ over TiO₂-supported V₂O₅-MoO₃ catalysts: reactivity and redox behavior. *Catalysis Today*, 22:63–77, 1999.
- [6] Andrzej Cybulski and Jacob A. Moulijn. *Structured catalyst and reactor*. Taylor & Francis, 2005.
- [7] Mukundan Devadas, Oliver Krocher, Martin Elsener, Alexander Wokaun, Nicola Söger, Marcus Pfeifer, Yvonne Demel, and Lothar Mussmann. Influence of NO₂ on the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM5. *Applied Catalysis B*, 67:187–196, 2006.
- [8] Dipartimento di Energia e Trasporti del Consiglio Nazionale delle ricerche. *Ricerca e sviluppo per il sistema elettrico nazionale*. Unità di Management programma MSE/CNR, 2007.

- [9] Howard L. Fang and Herbert F.M. DaCosta. Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalyts. *Catalysis Today*, 46:17–34, 2003.
- [10] G.Ferrari. *Motori a combustione interna*. il capitello, 2008.
- [11] Antonio Grossale, Isabella Nova, and Enrico Tronconi. Study of a Fe-zeolite-based system as NH_3 -SCR catalyst for diesel exhaust aftertreatment. *Catalysis Today*, 136:18–27, 2008.
- [12] Ronald M. Heck and Robert J.Farrauto. *Catalytic air pollution control*. Wiley-Interscience, 2002.
- [13] Dr. George Hühwohl, Volker Schaika, Dirk Bleicker, and Axel Eckel. The Influence of Urea Droplet Size on the Efficiency of SCR Catalysts for HD-Diesel Engines. 2009.
- [14] I.Nova, C.Ciardelli and E.Tronconi, D.Chatterjee, and B. Bandl-Konrad. NH_3 -SCR of NO over V-based Catalyst: Low-T Redox kinetics with NH_3 inhibition. *AlChE*, 52:3222–3233, 2006.
- [15] M. Koebel, M.Elsener, and M. Kleemann. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emission for automotive diesel engines. *Catalysis Today*, 59:335–345, 2000.
- [16] Manfred Koebel and Ernst Olav Strutz. Thermal and Hydrolytic Decomposition of Urea for Automotive Selective Catalytic Reduction Systems: Thermochemical and Practical Aspects. *Ind.Eng.Chem.*, 42:2093–2100, 2003.
- [17] Giuseppe Salvatore Madia. *Measures to enhance the NO_x conversion in urea-SCR systems for automotive applications*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2002.
- [18] Brishti Mitra and Deepak Kunzruw. Washcoating of Different Zeolites on Cordierite Monoliths. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91:64–70, 2008.
- [19] Gianluca Montenegro. *Simulazione 1D/multi-D di Flussi Instazionari e Reagenti in Sistemi di Scarico ed Aspirazione di Motori a Combustione Interna*. PhD thesis, Dipartimento di Energetica, Politecnico di Milano, 2002.

- [20] Louise Olsson, Hanna Sjövall, and Richard J. Blint. A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5. *Applied Catalysis B*, 81:203–217, 2008.
- [21] Thierry Poinsoot and Denis Veynante. *Theoretical and numerical combustion*. 2005.
- [22] William H. et al Press. *Numerical recipes in C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [23] Willi R., Roduit B., Koepfel R.A., Wokaun A., and Baiker A. Selective catalytic reduction of NO by NH₃ over vanadia-based commercial catalyst: Parametric sensitivity and kinetic modelling. *Chem. Eng. Sci.*, 51:2897–2902, 1996.
- [24] Henrik Ström, Andreas Lundström, and Bengt Andersson. Choice of urea-spray models in CFD simulations of urea-SCR systems. *Chemical Engineering Journal*, 150:69–82, 2009.
- [25] Vesna Tomašić, Zoran Gomzi, and Sanka Zrnčević. Analysis and Modeling of a Monolithic Reactor. *Chem. Eng. Technol.*, 29, 2006.
- [26] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, and S. Malloggi. Experimental and theoretical investigation of the dynamics of the SCR - DeNO_x reaction. *Chemical Engineering Science*, 51:2965–2970, 1996.
- [27] E. Tronconi, L. Lietti, P. Forzatti, and I. Nova. Dynamics of SCR reaction over a TiO₂-supported vanadia-tungsta commercial catalyst. *Catalysis Today*, 60:73–82, 2000.
- [28] Enrico Tronconi, Isabella Nova, Cristian Ciardelli, Daniel Chatterjee, Brigitte Bandl-Konrad, and Thomas Burkhardt. Modelling of an SCR catalytic converter for diesel exhaust after treatment: Dynamic effects at low temperature. *Catalysis Today*, 105:529–536, 2005.
- [29] Enrico Tronconi, Isabella Nova, Cristian Ciardelli, Daniel Chatterjee, and Michel Weibel. NH₃-NO/NO₂ SCR for diesel exhaust after treatment: mechanism and modelling of a catalytic converter. *Catalysis Today*, 42:43–46, 2007.

- [30] H.K. Versteeg and W. Malalasekera. *An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method*. Longman Scientific & Technical, 1995.
- [31] Gu Zongyuan. *Introduction to ODE solvers and their application in OpenFOAM*. Department of Mathematical Science, March 8 2009.