



Centro Ricerche Euron

Combustibili per autotrazione, tecnologia del veicolo e  
impatto ambientale (emissioni di particelle)

R.Carbone, D.Collia, E.Rebesco, P.Scorletti, F.Giavazzi

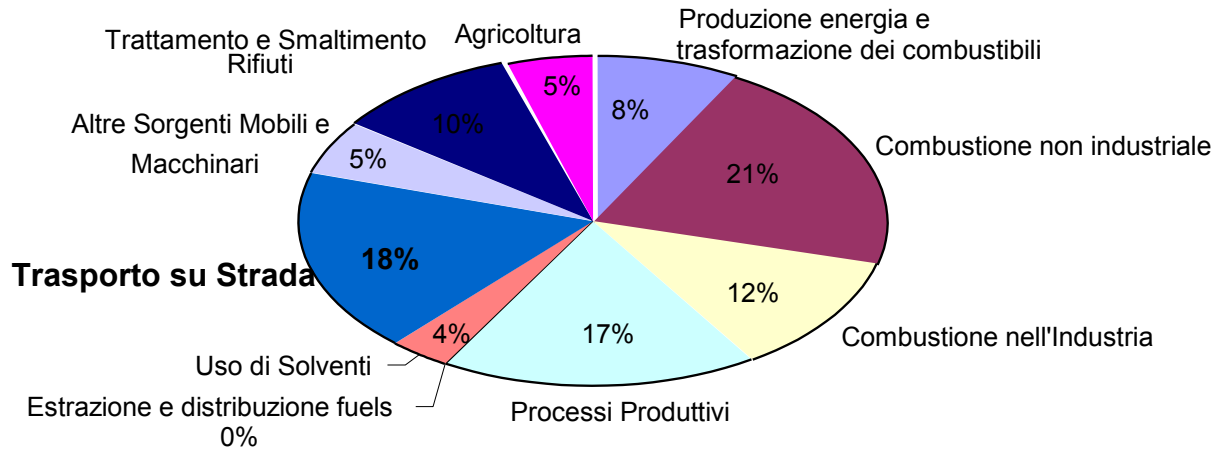
**Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova**  
**“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”**



# Origine del particolato

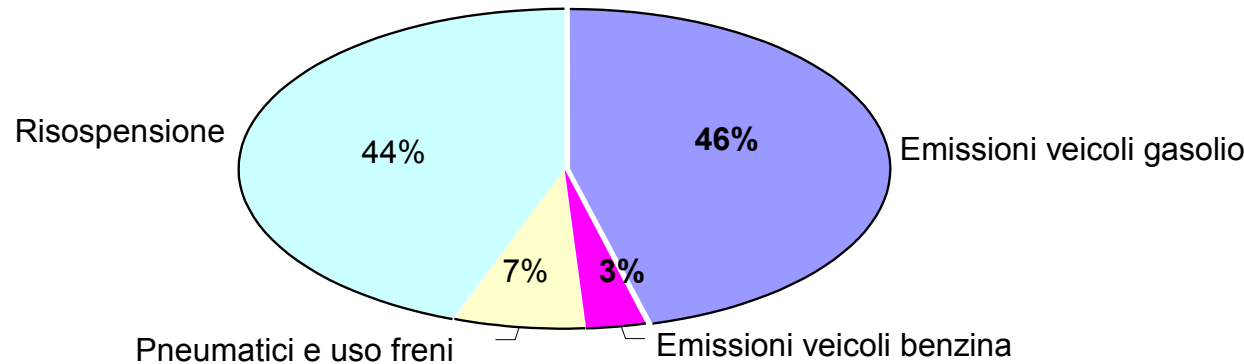
## PM10

Fonte TNO - Italia 1995



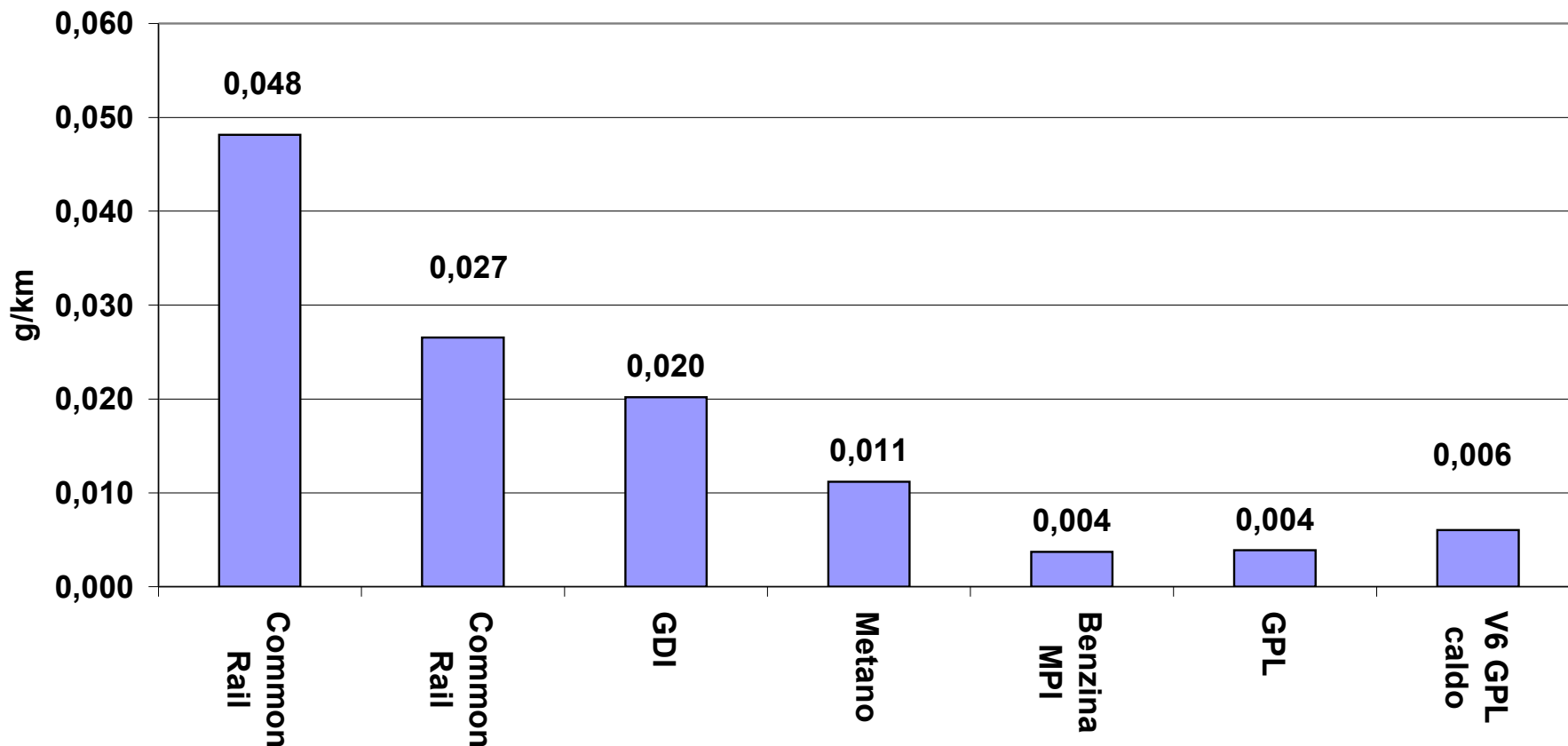
## Sorgenti PM10 da veicoli

Lombardia - 1998



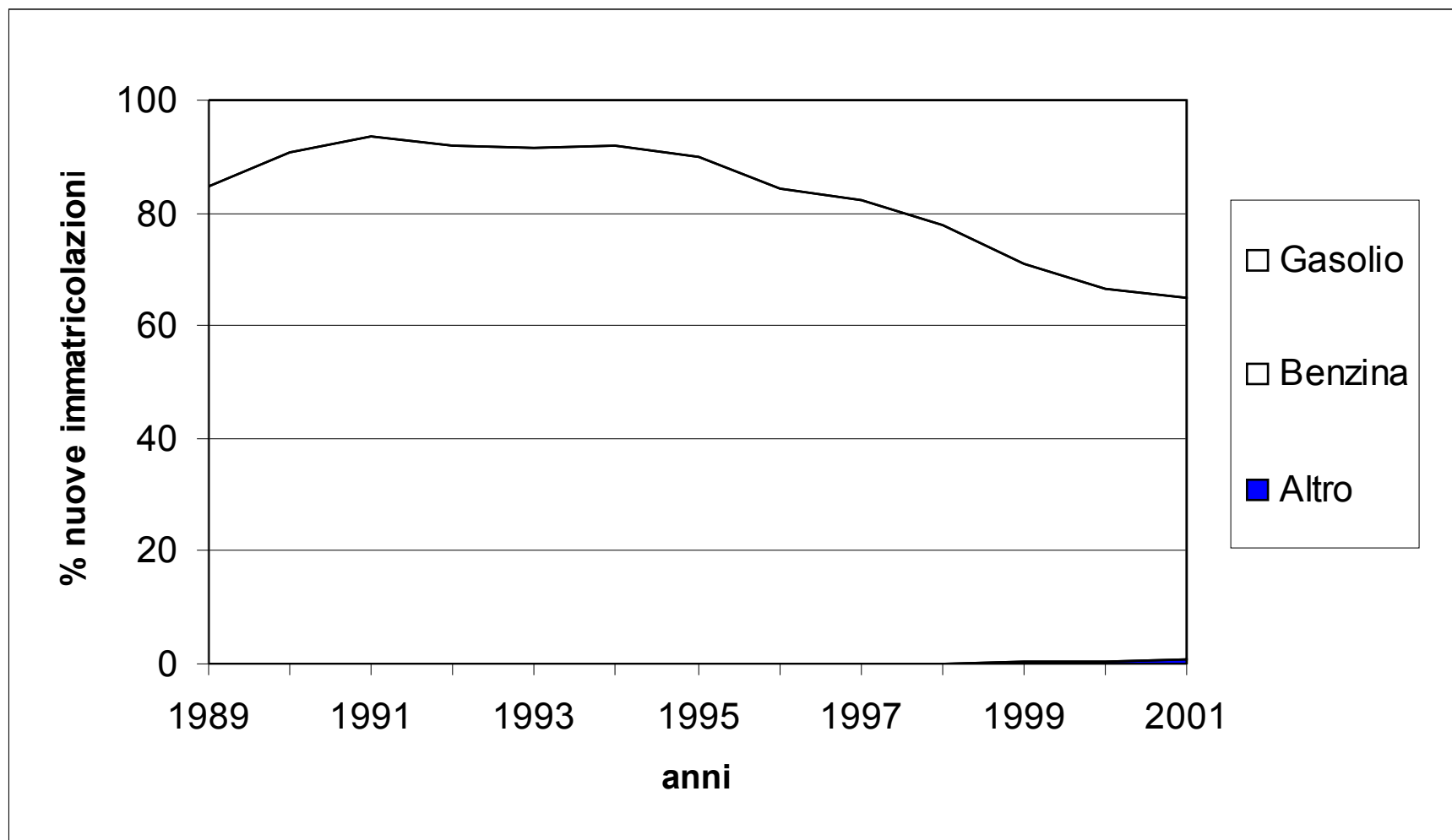
Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# EMISSIONI REGOLAMENTATE: Particolato CONFRONTO TRA VARIE TECNOLOGIE MOTORISTICHE CICLO ECE15+EUDC 2000



Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# Immatricolazione di veicoli light duty



# Il particolato ed il diesel

- Le emissioni di particolato sono associate prevalentemente ai motori Diesel (alto tasso di combustione in fiamma di diffusione)
- A livello locale l'effetto del particolato Diesel ha un peso elevato
- Il parco circolante Diesel è in crescita e la tendenza è prevista continuare

# Evoluzione limiti di emissione per motori e veicoli Diesel

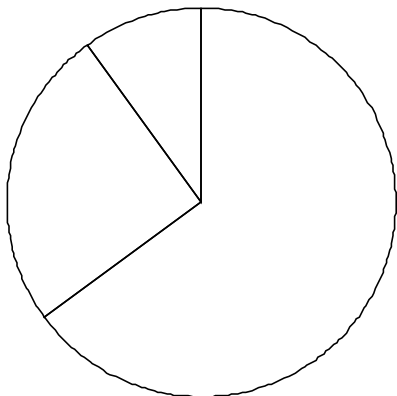
- LIGHT DUTY**

	NOx	HC+NOx	PM
	<i>EURO II Limits (1996)</i>		
		↓	↓
<b>EURO III (2000)</b>		<b>-38%</b>	<b>-50%</b>
	↓	↓	↓
<b>EURO IV (2005)</b>	<b>-50%</b>	<b>-46%</b>	<b>-50%</b>

- HEAVY DUTY**

	NOx	PM
	<i>EURO II Limits (1996)</i>	
	↓	↓
<b>EURO III (2000)</b>	<b>-29%</b>	<b>-33%</b>
	↓	↓
<b>EURO IV (2005)</b>	<b>-30%</b>	<b>-80%</b>

# Misura del particolato filtro: composizione chimica



- CARBONE (SOOT)**
- VOLATILI (VOF)**
- AC. SOLFORICO**

- **La composizione chimica del particolato dipende da un insieme di fattori: tecnologia del motore, condizioni di funzionamento, ciclo di prova, caratteristiche del combustibile e del lubrificante, etc.**
- **Per un dato motore, la composizione del particolato è fortemente influenzata dalla velocità e dal carico; in generale si può dire che la frazione carboniosa del particolato (soot), a parità di numero di giri, aumenta all'aumentare del carico.**

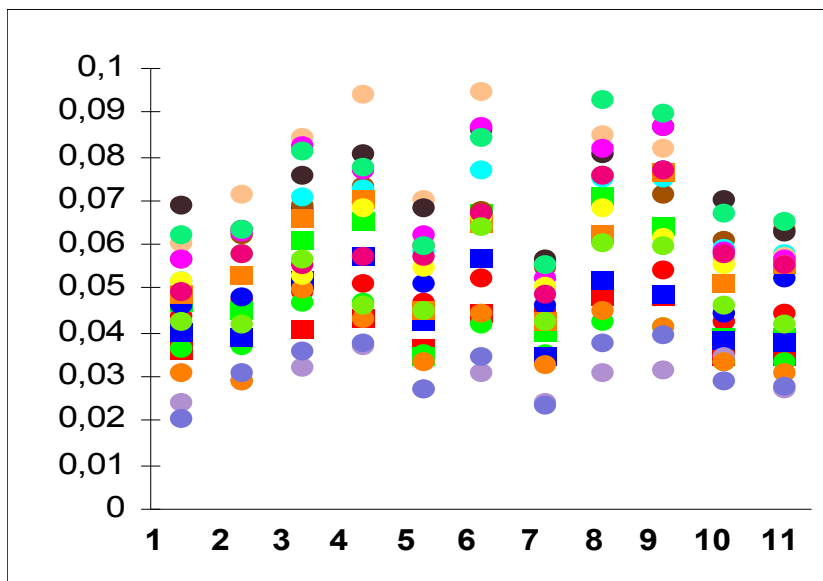
# **Emissione di particolato**

## **Ruolo del combustibile e della tecnologia del motore/veicolo**

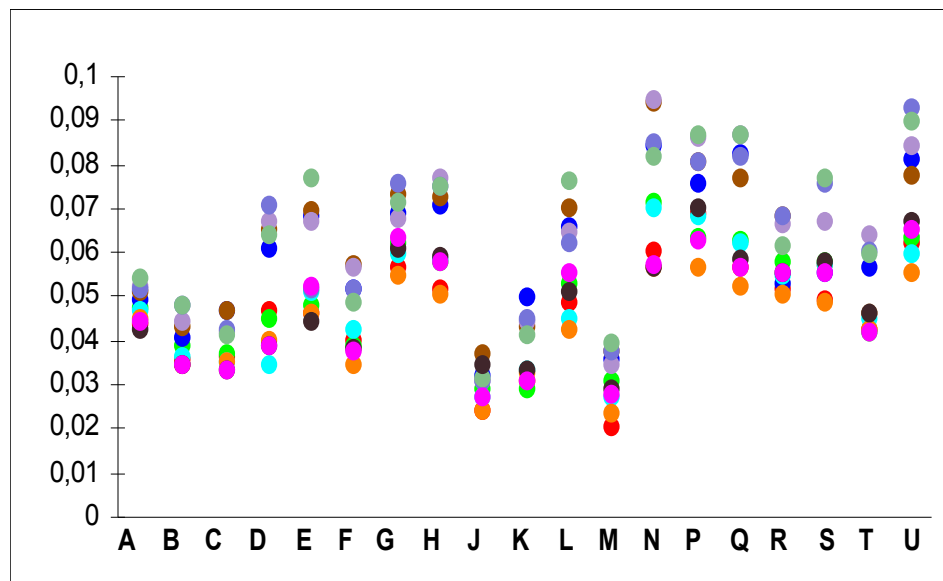
**Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova**  
**“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”**



# Emissioni di particolato da veicoli LD ciclo NEDC (EPEFE)



Fuels



Veicoli

**L'effetto della qualità del fuel sulle emissioni di particolato ha un'influenza minore rispetto a quello della tecnologia motoristica**

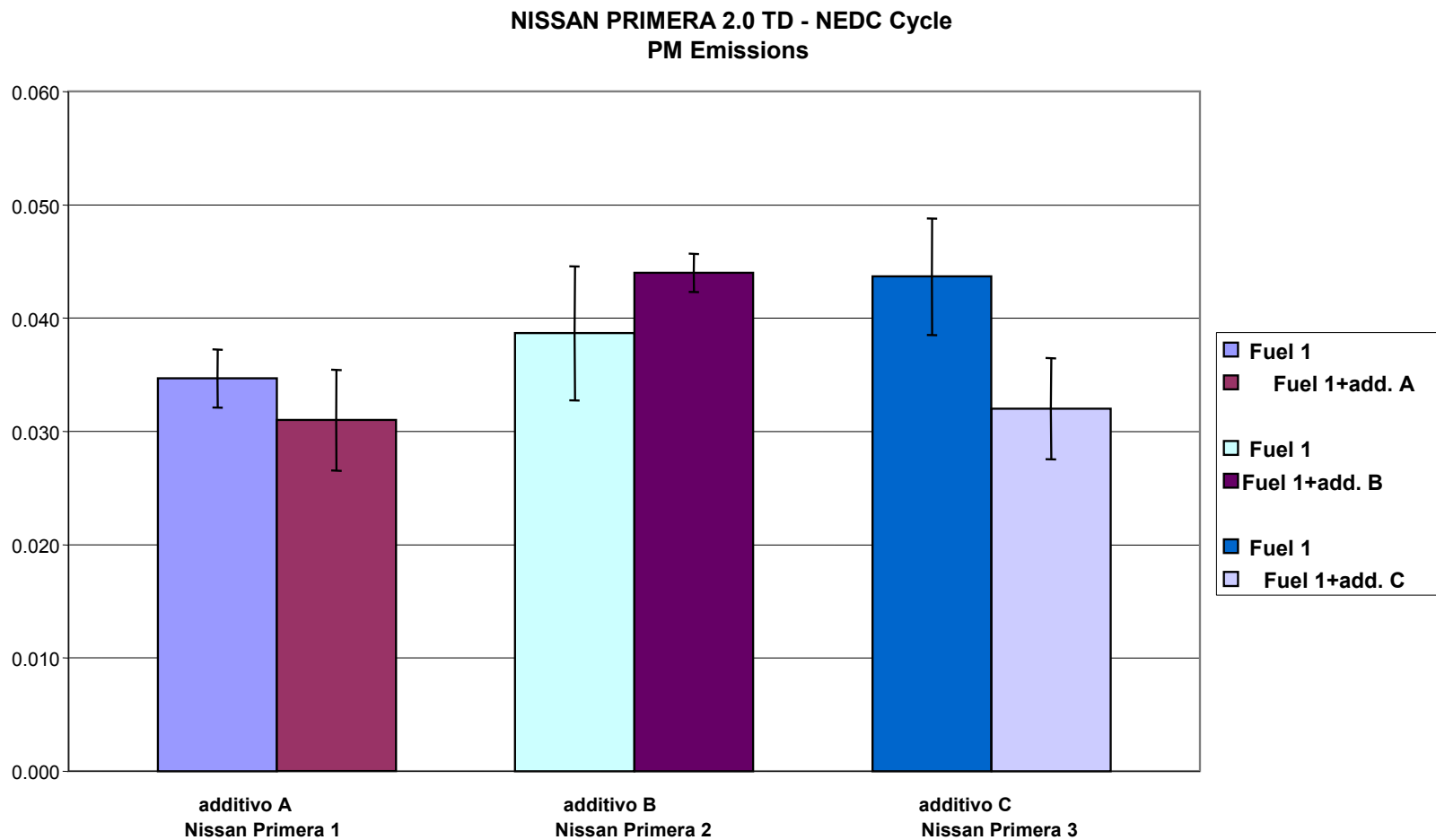
Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
"Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano"

## Risultati EPEFE Diesel Effetti consolidati LDD e HDD

	CO		HC		NOx		PM		Benzene	1,3But.	Aldeidi
	LDD	HDD	LDD	HDD	LDD	HDD	LDD	HDD	solo LDD	solo LDD	solo LDD
Densità ↓	↓	↑	↓	↑	↑	↓	↓	=	↓	↓	↓
Poliaromatici ↓	↑	=	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↑	=	↓
N° di Cetano ↑	↓	↓	↓	↓	=	↓	↑	=	↓	↓	↓
T 95 ↓	=	↑	=	↑	↑	↓	↓	=	=	=	↑

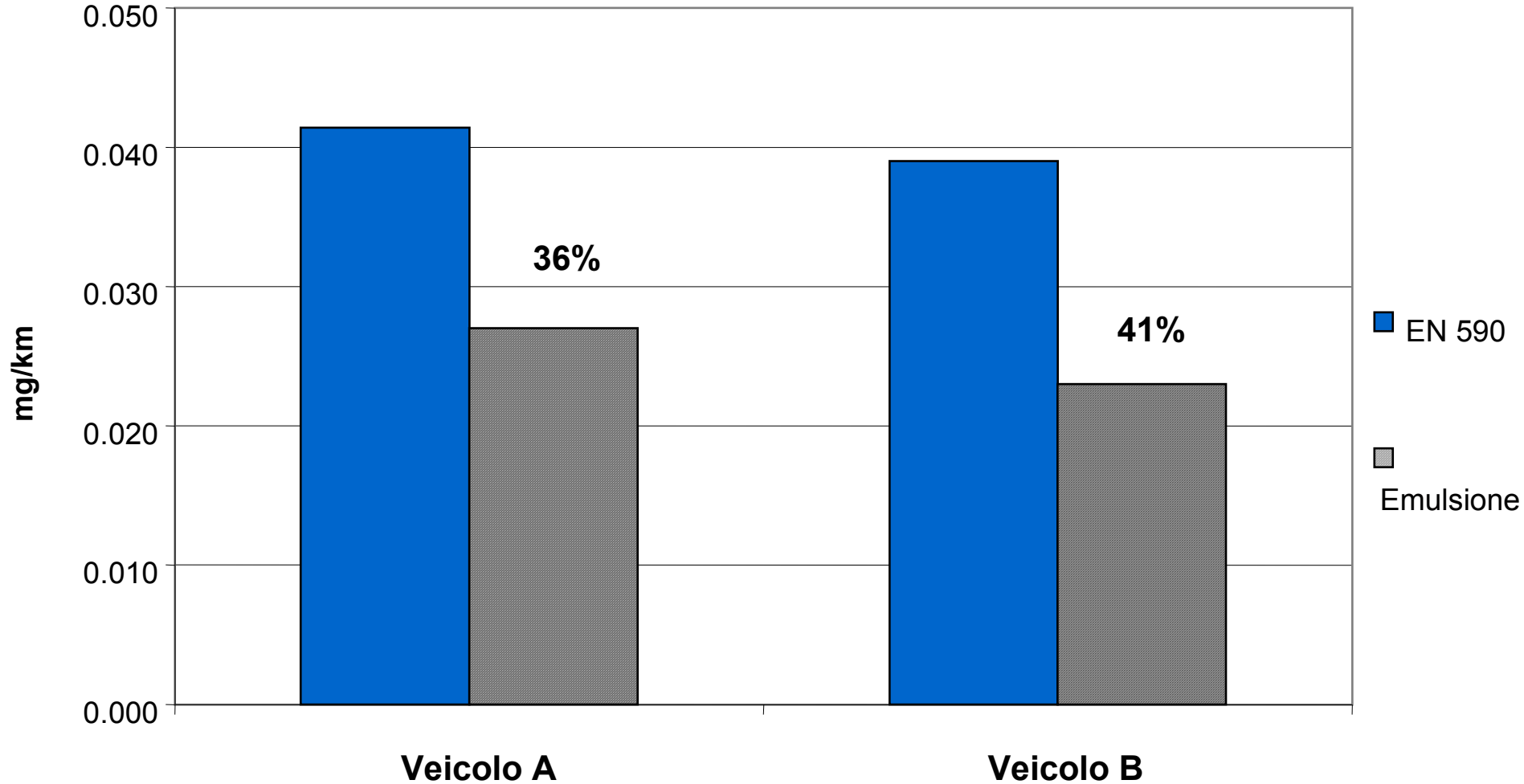
Stesso effetto su LD e HD  
 Effetto opposto su LD e HD  
 Effetto solo su LD o su HD

# Effetto di additivi metallici sul particolato



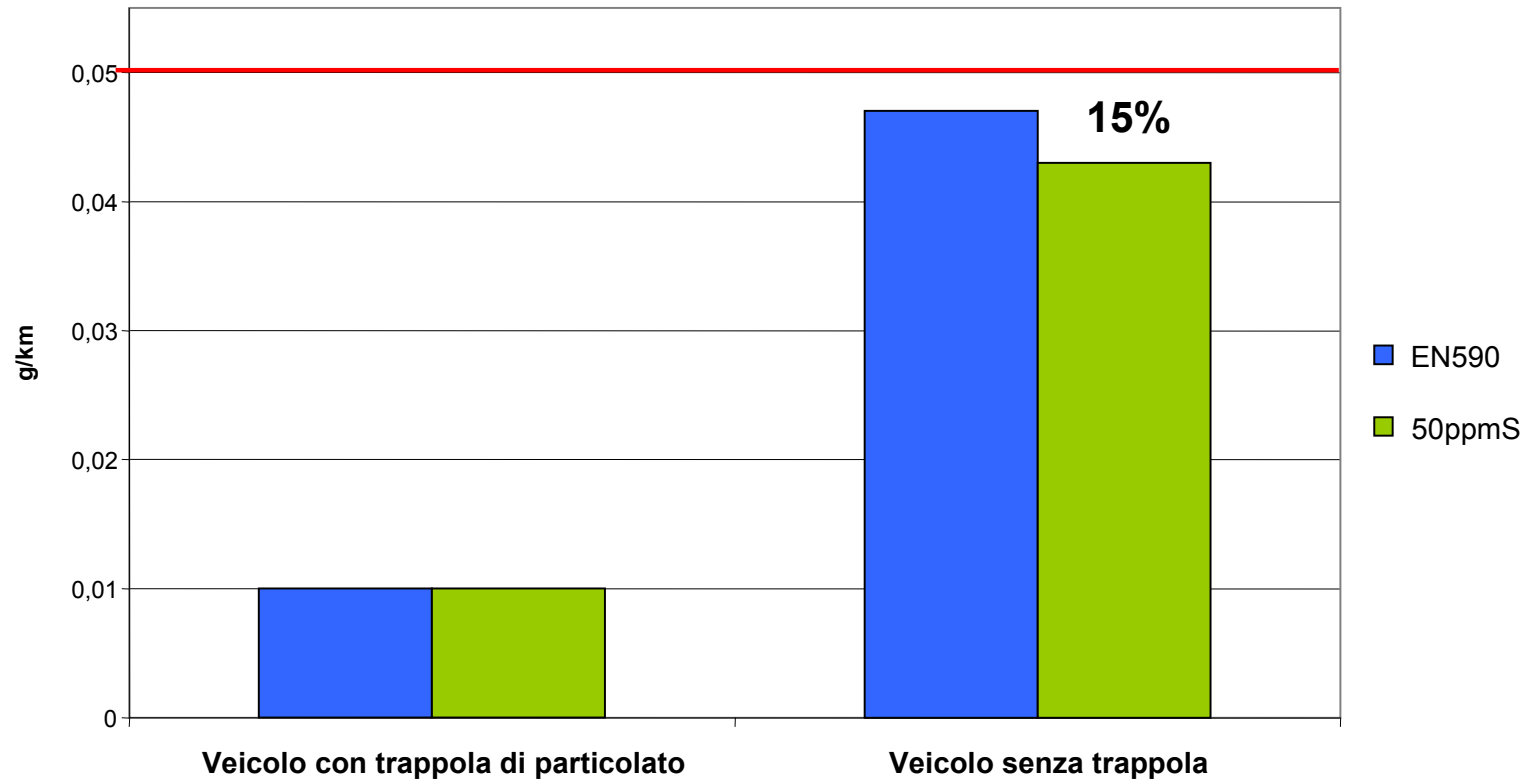
# Effetto di emulsioni sul particolato

## Emissioni Particolato - Ciclo NEDC



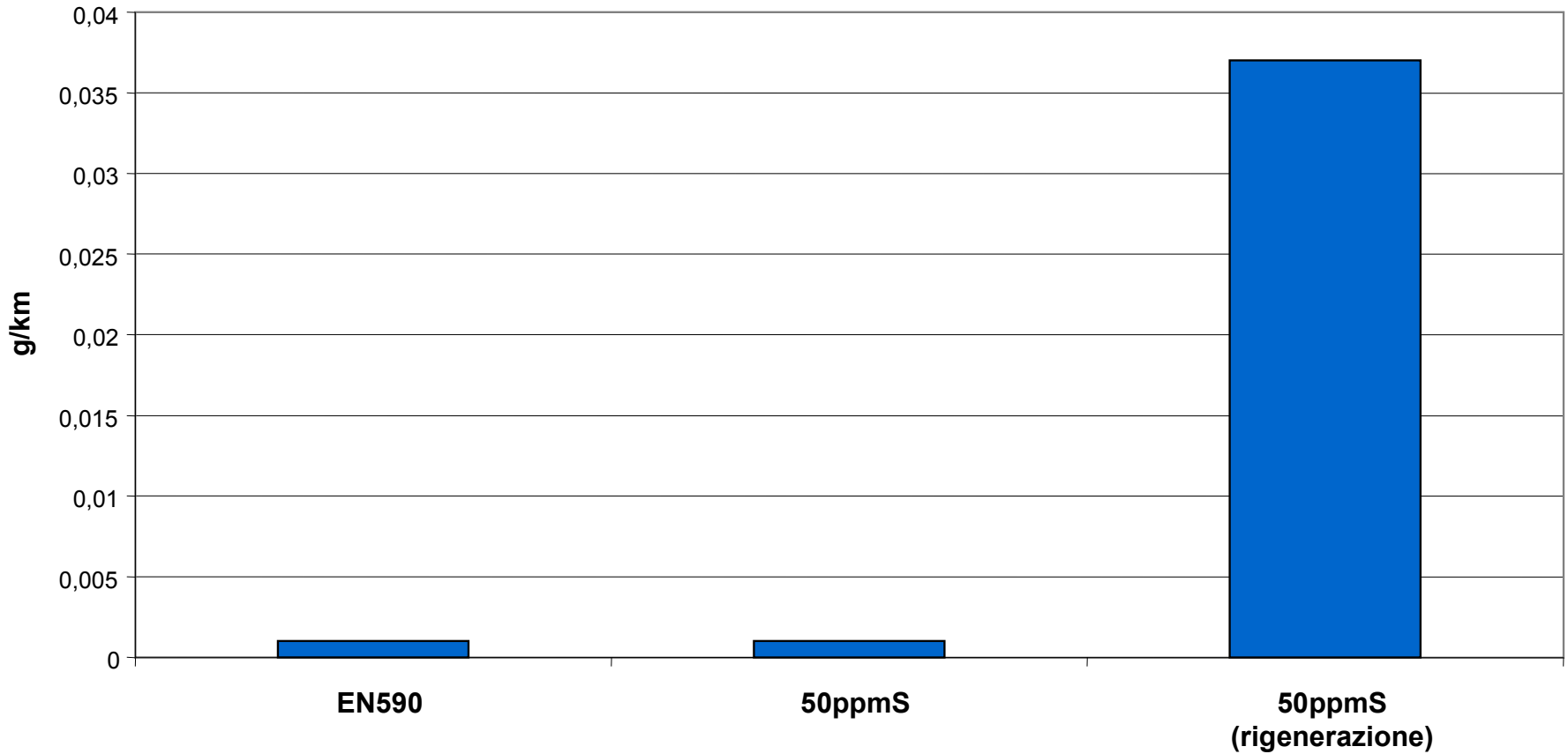
# Interazione combustibile trappole di particolato

Emissioni regolamentate Particolato - Ciclo NEDC



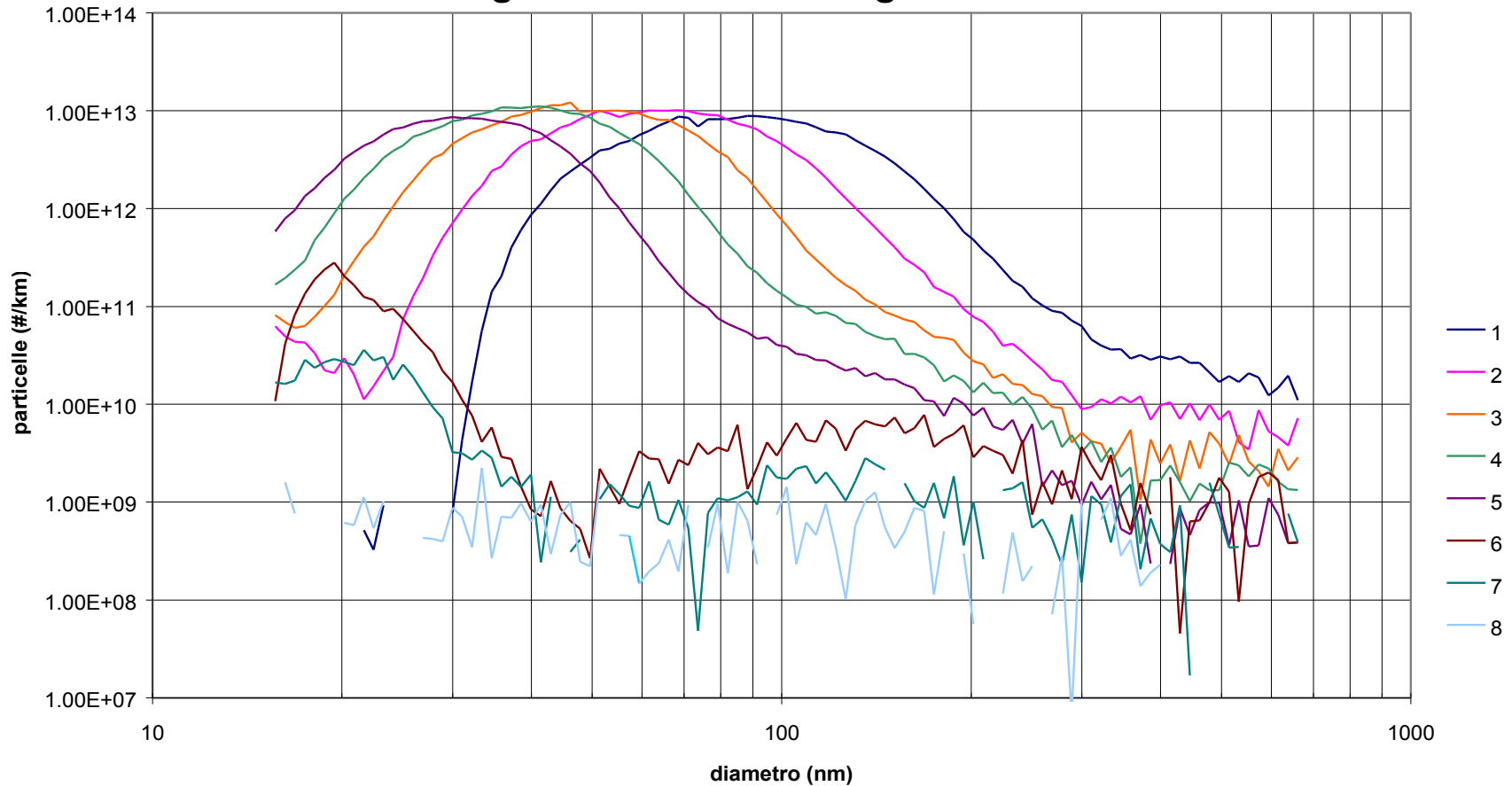
# Interazione combustibile - trappole di particolato

## Peugeot 307 HDI FAP: rigenerazione Emissioni Particolato - Ciclo NEDC

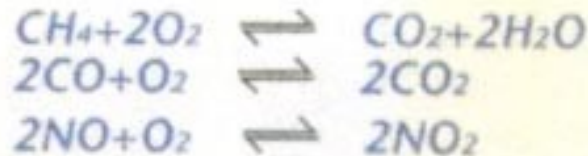
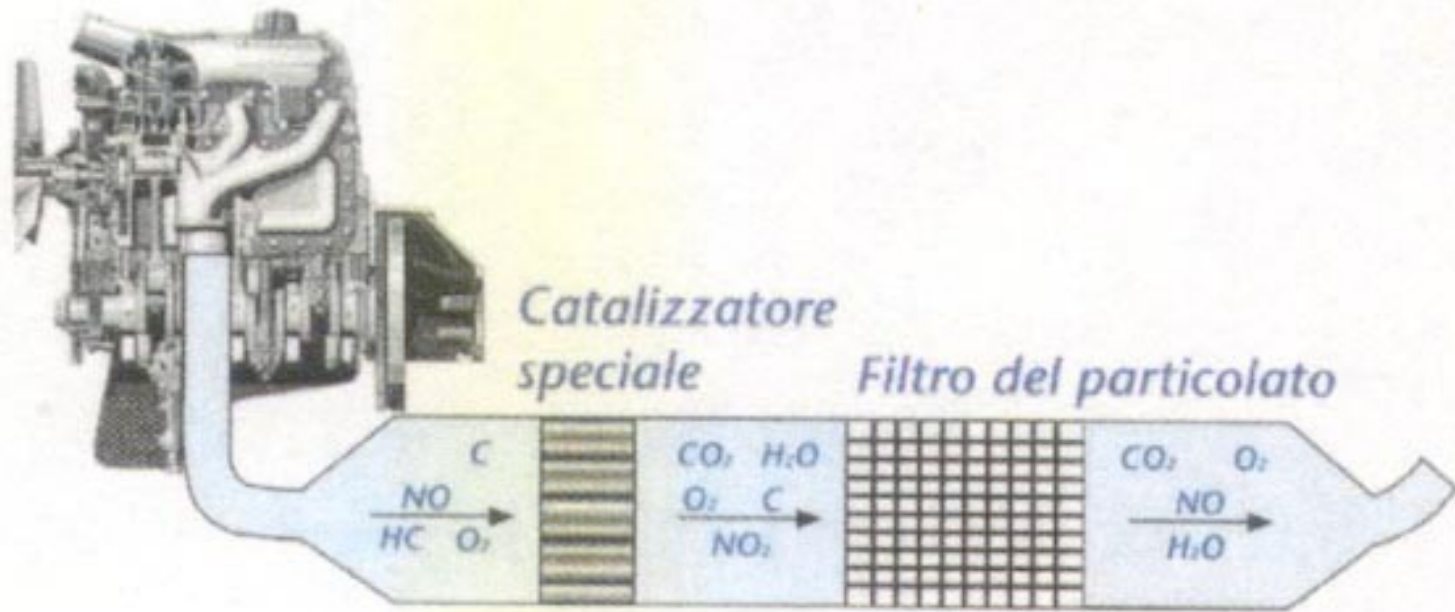


# Interazione combustibile trappole di particolato

Distribuzione granulometrica del particolato a 50 km/h  
Peugeot 307 HDI FAP: rigenerazione

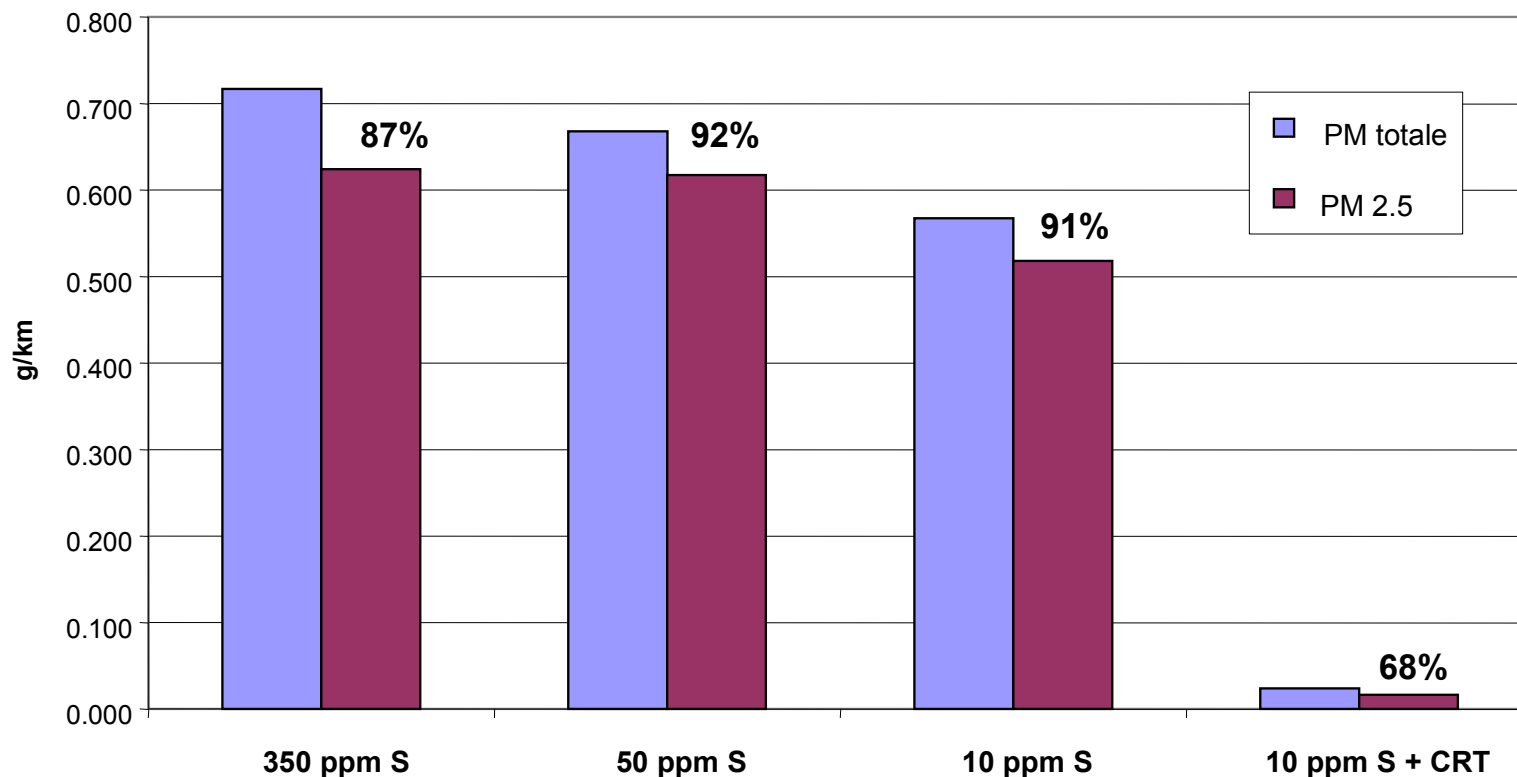


# Schema CRT con reazioni chimiche



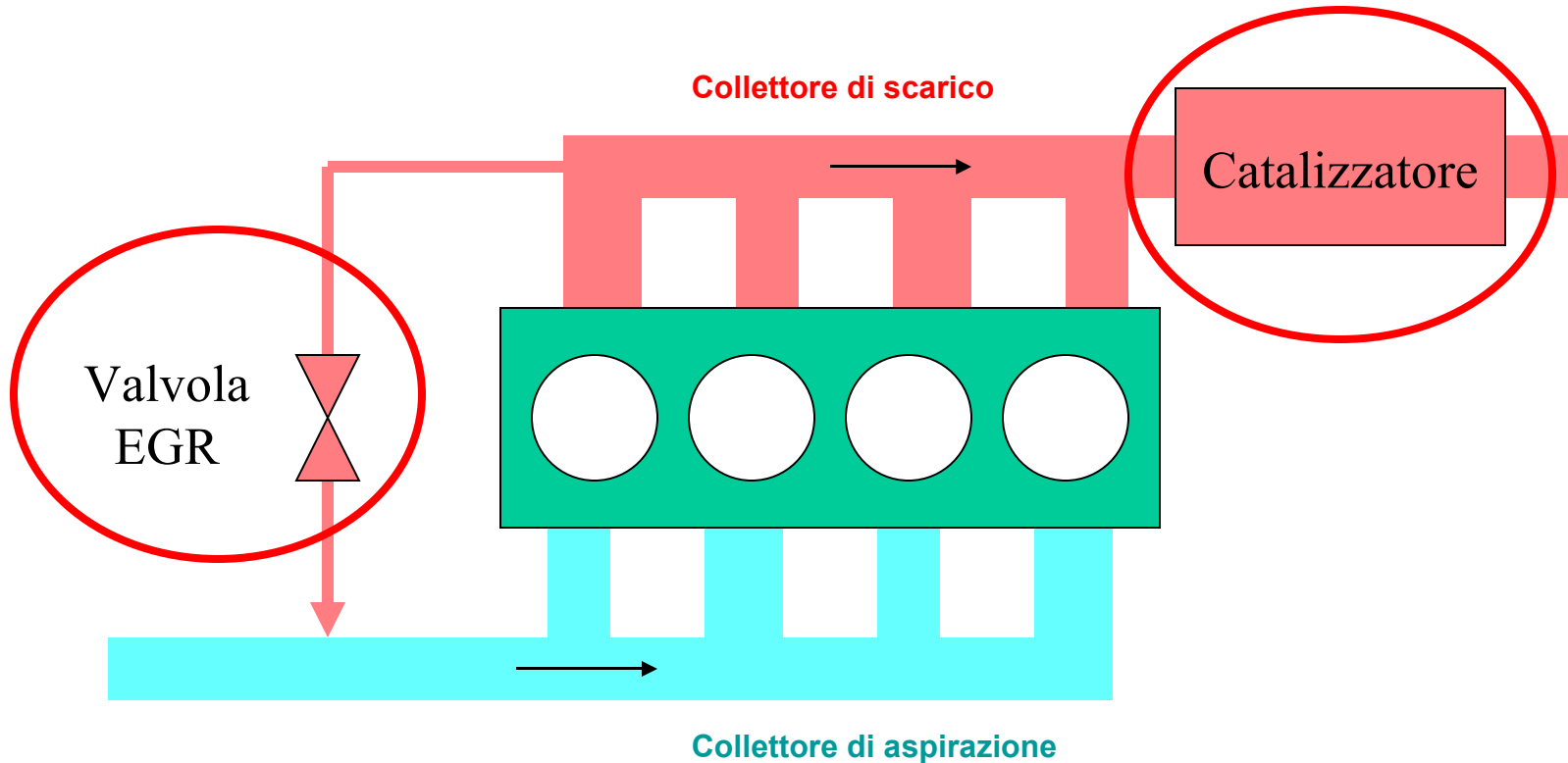


# Risultati sperimentali interazione combustibile trappole di particolato (CRT HD)

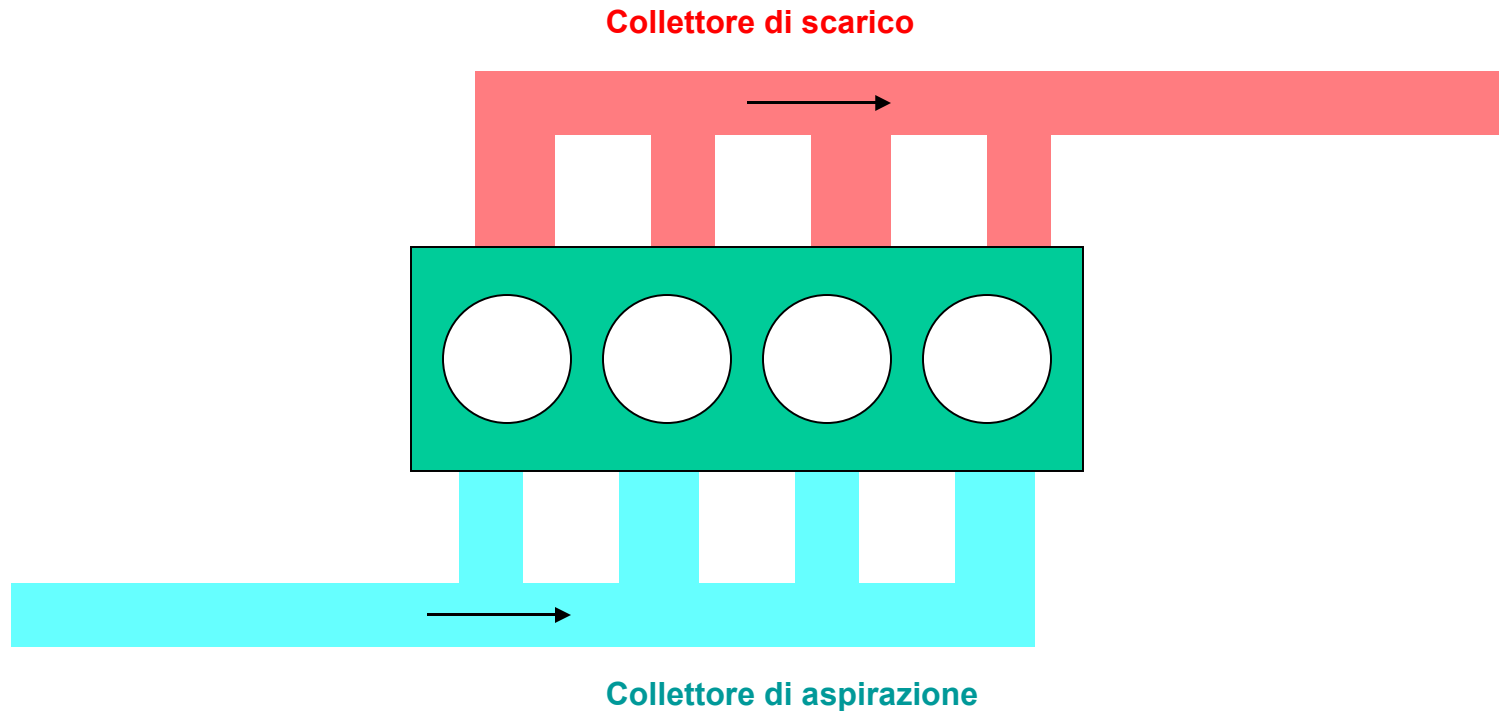


Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

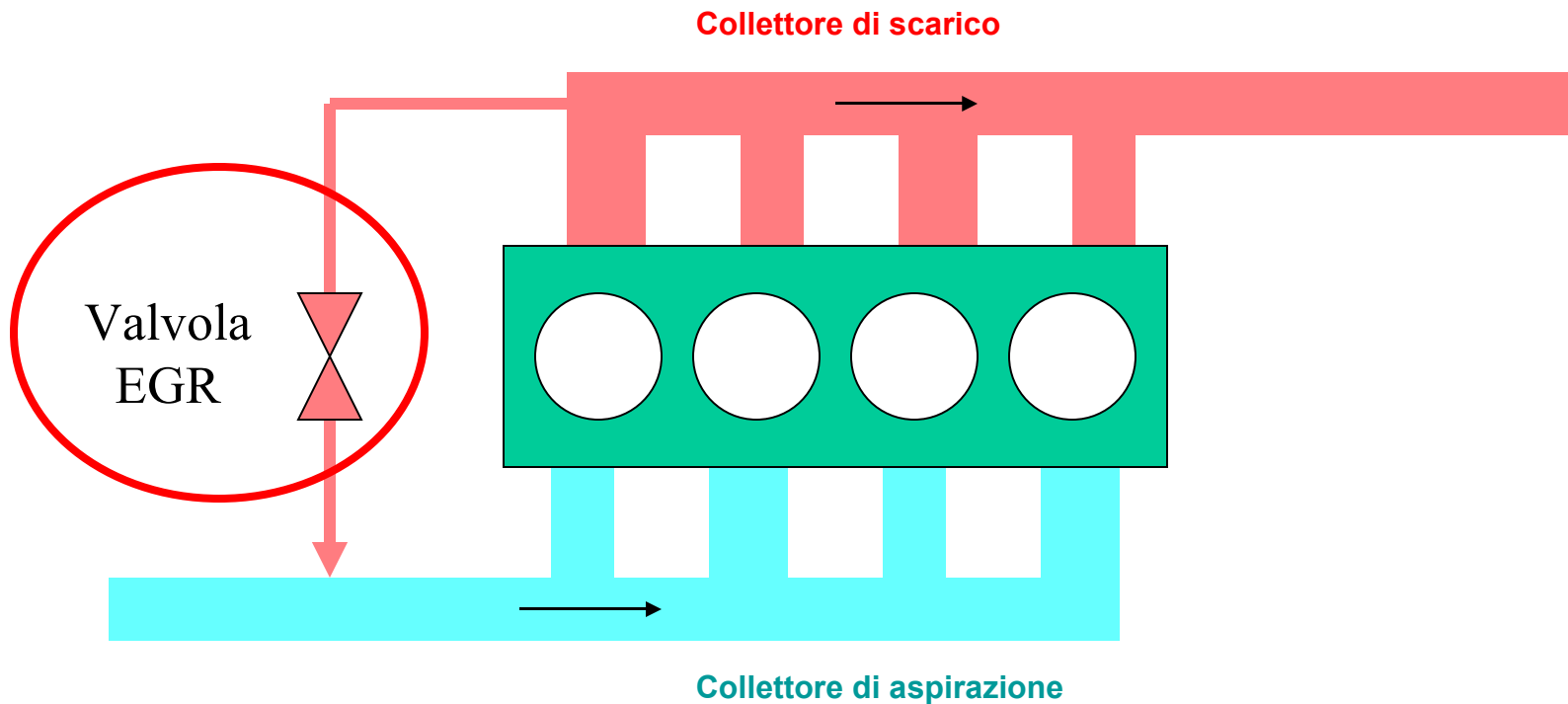
# Interazione tra catalizzatore, ricircolo dei gas di scarico (EGR) e presenza di ossigeno nel combustibile



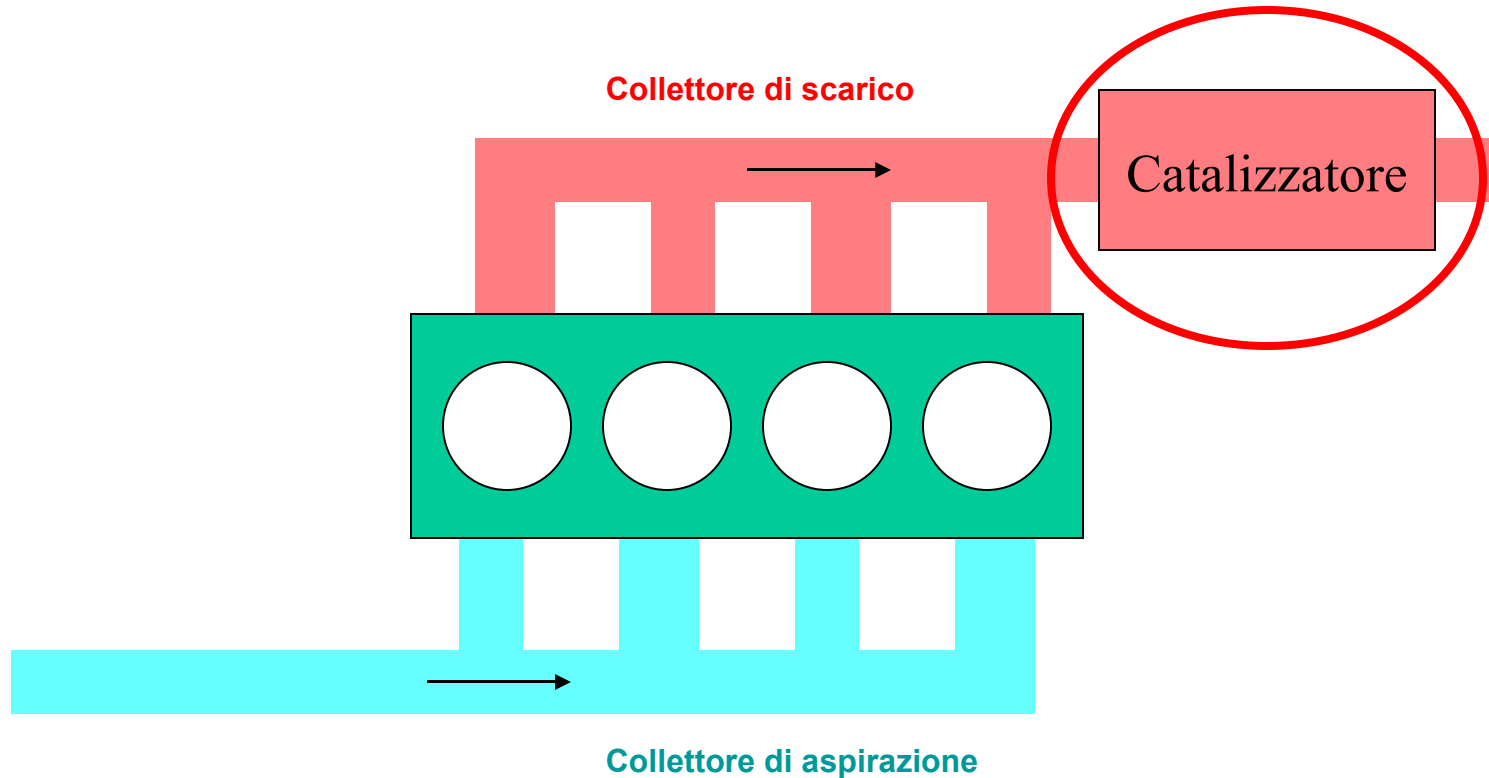
# Veicolo senza catalizzatore e senza EGR



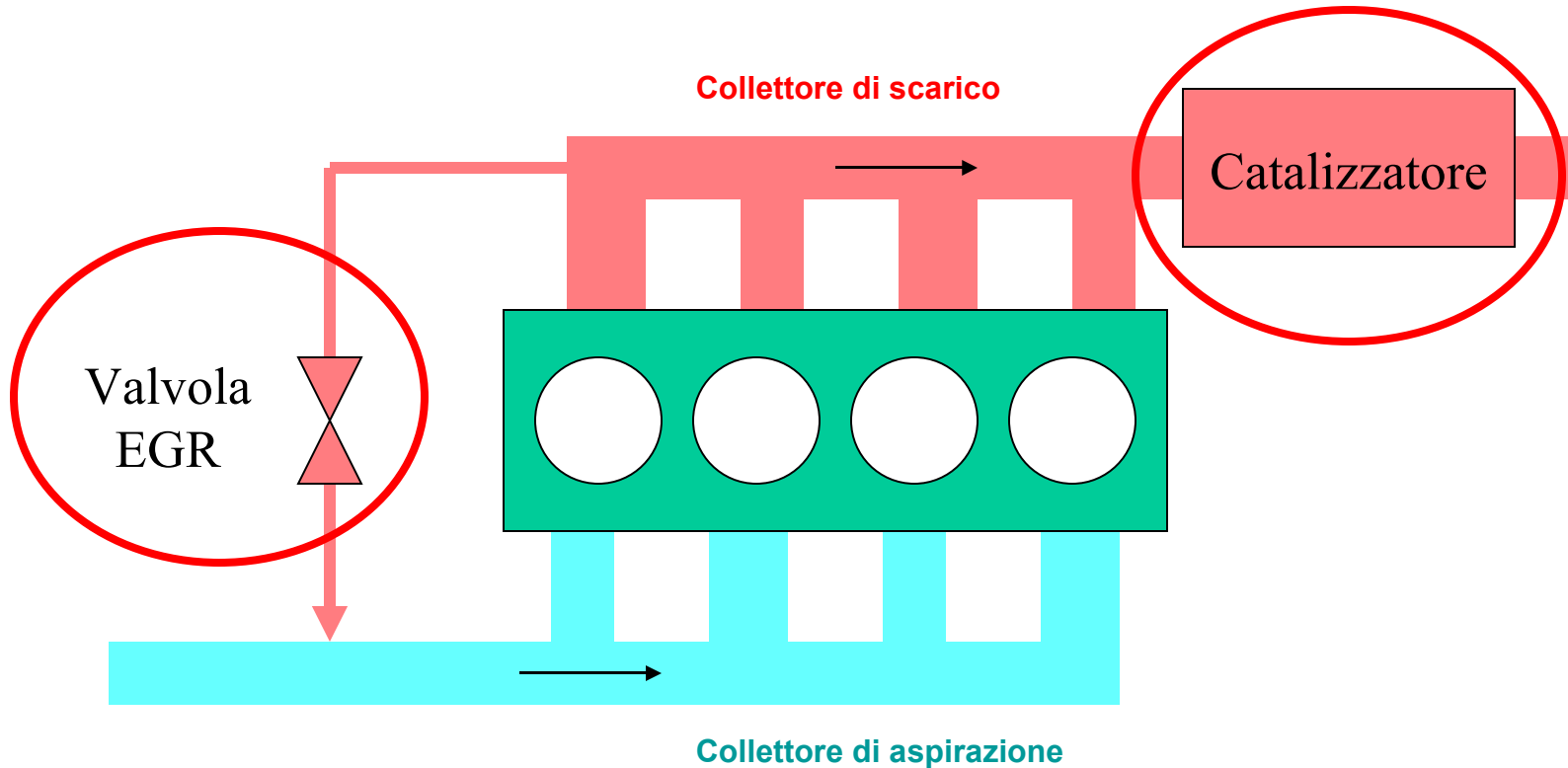
# Veicolo senza catalizzatore , con EGR



# Veicolo con catalizzatore, senza EGR

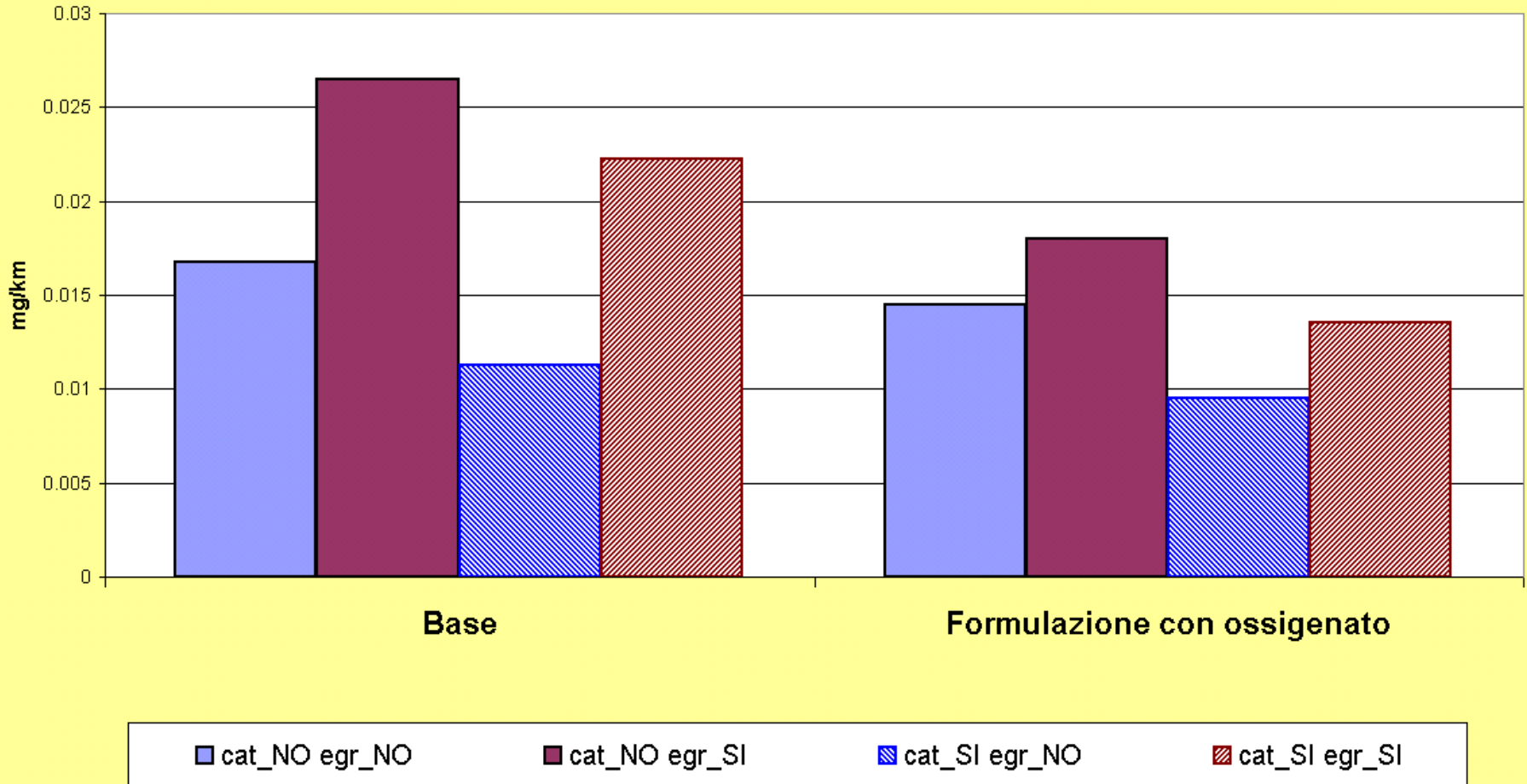


# Veicolo con catalizzatore ed EGR (configurazione normale)



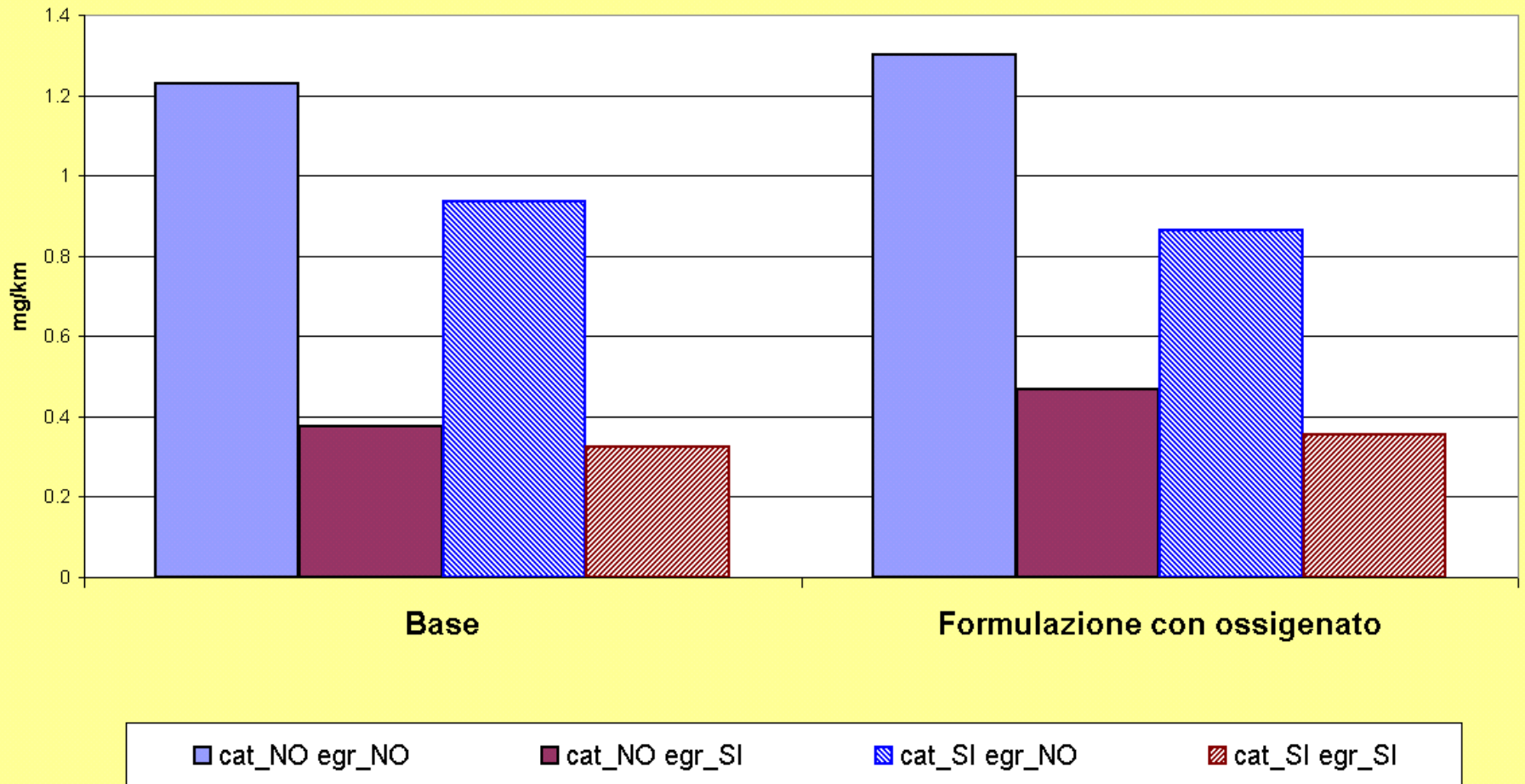
# Emissioni di particolato in ciclo NEDC

Effetto del catalizzatore e dell'EGR



# Emissioni di NOx in ciclo NEDC

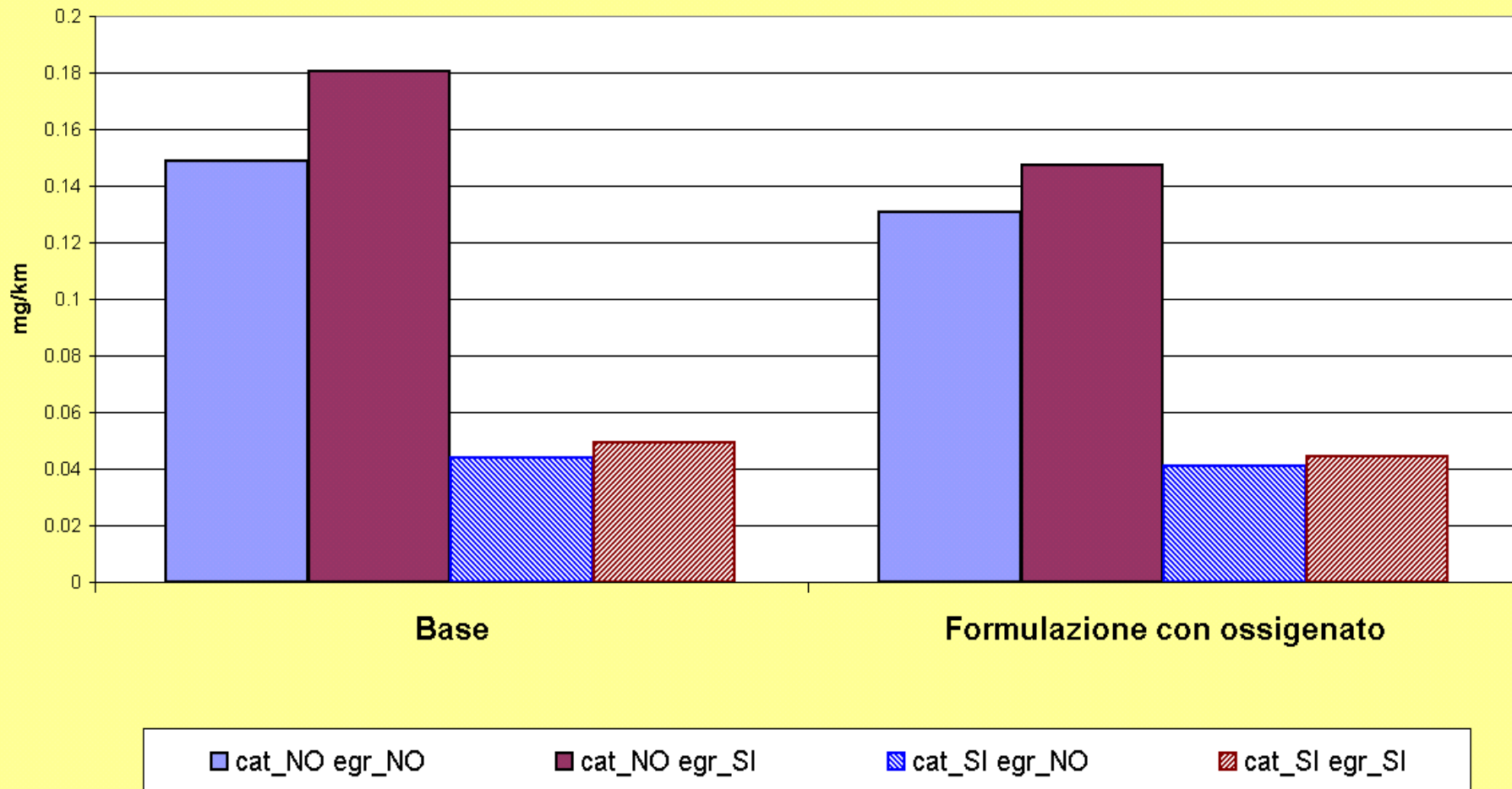
## Effetto del catalizzatore e dell'EGR





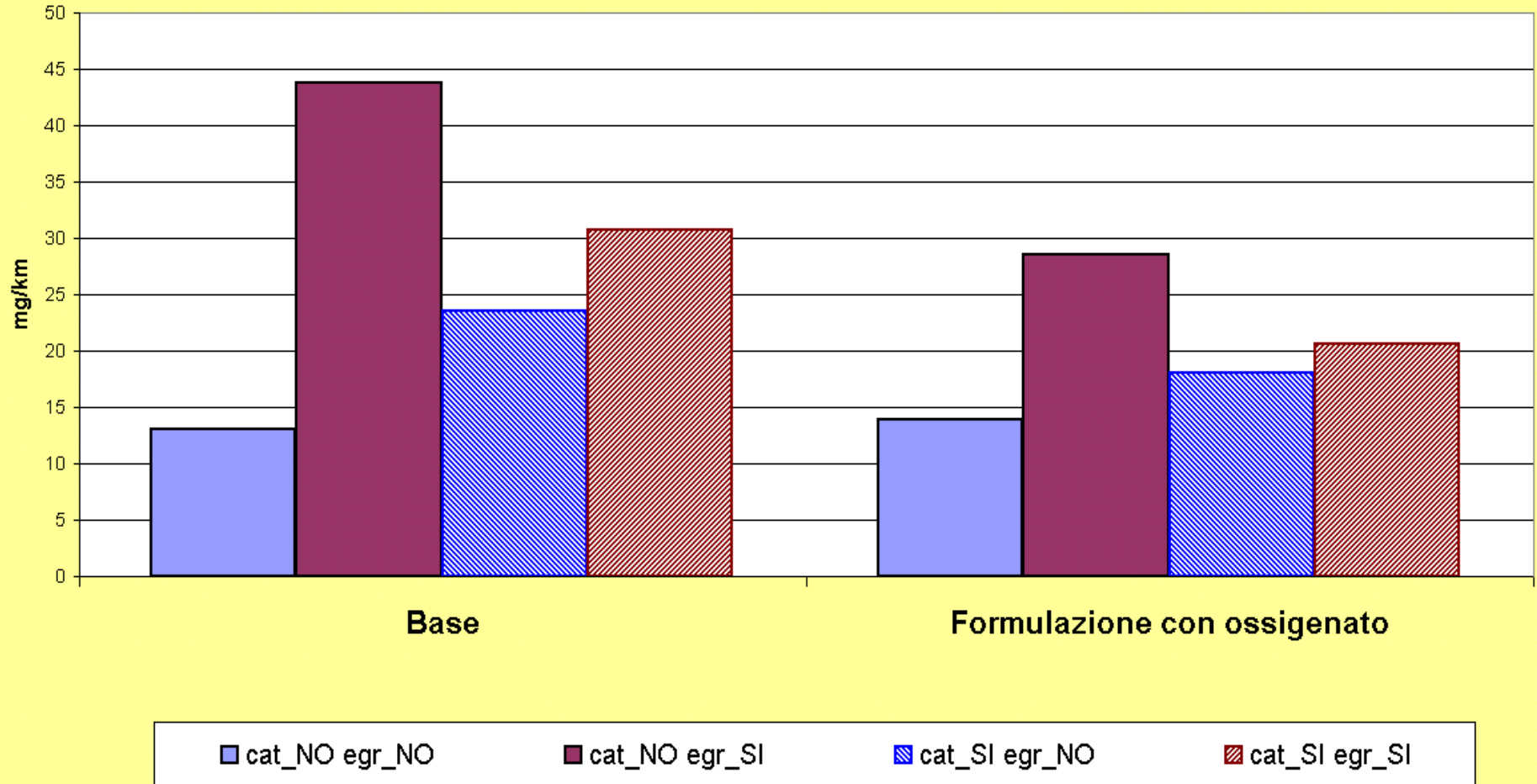
# Emissioni di HC in ciclo NEDC

## Effetto del catalizzatore e dell'EGR

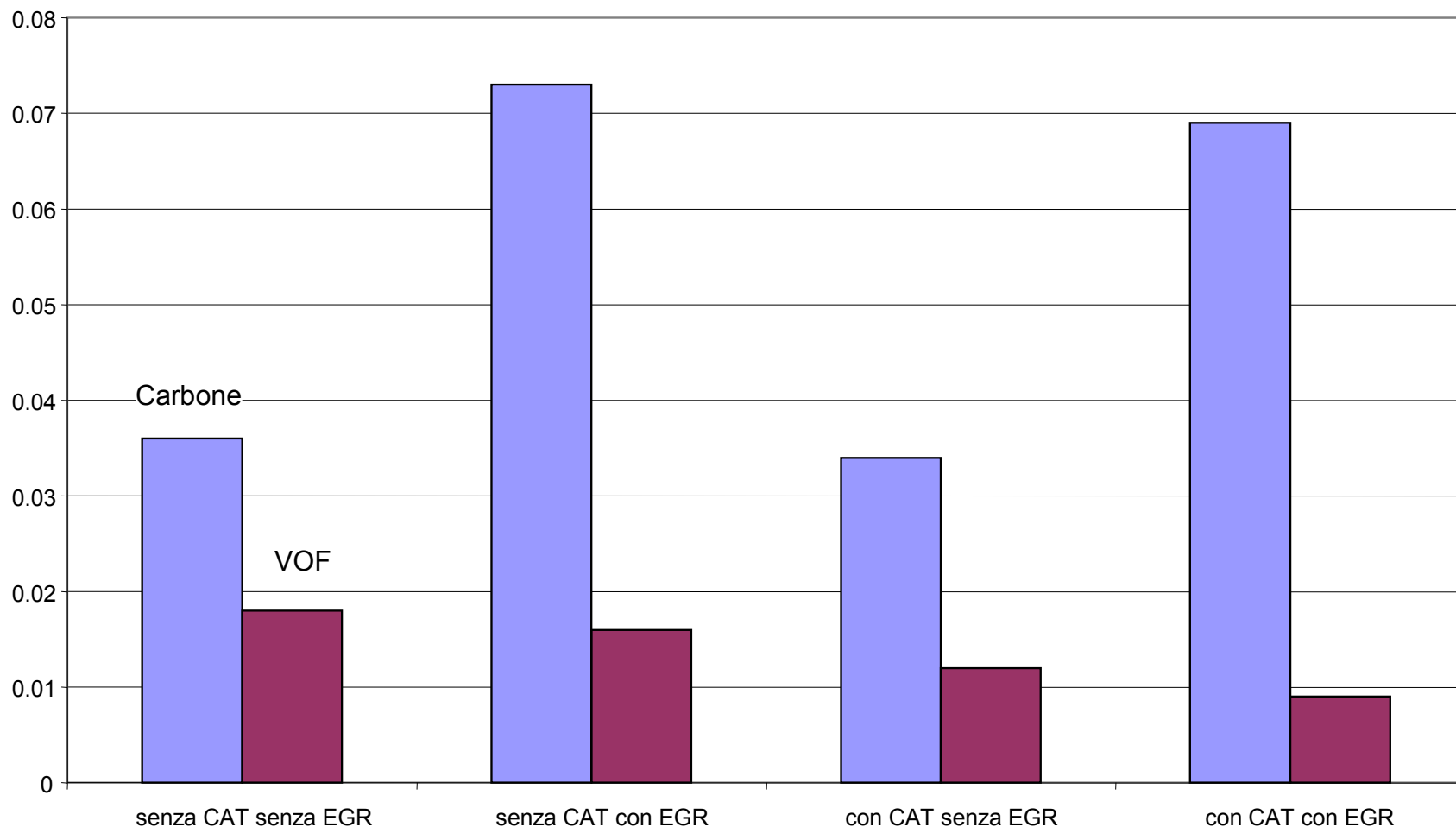


# Emissioni di Aldeidi totali in ciclo NEDC

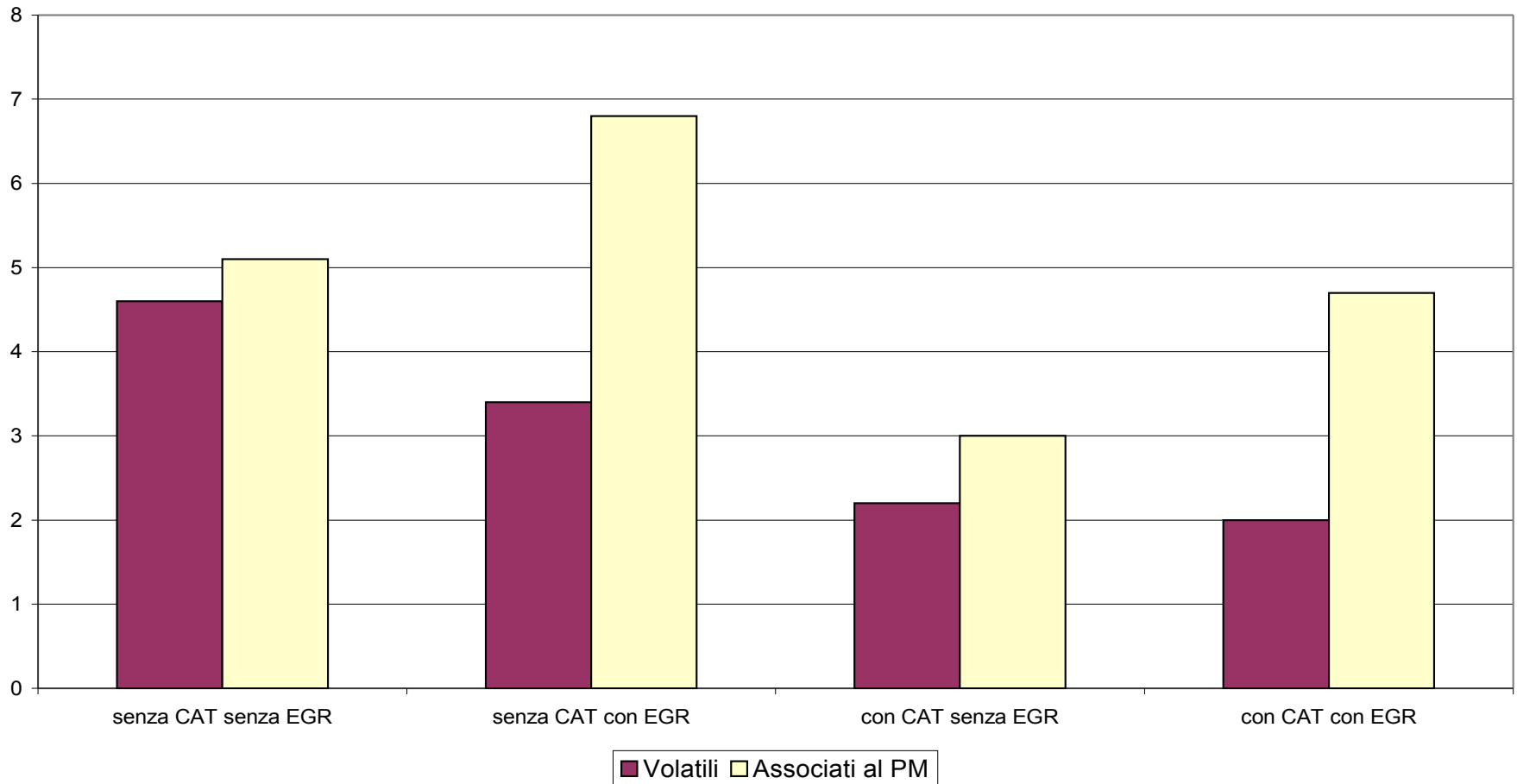
## Effetto del catalizzatore e dell'EGR



## Particolato : ripartizione tra parte carboniosa e volatile (VOF) (g/km)

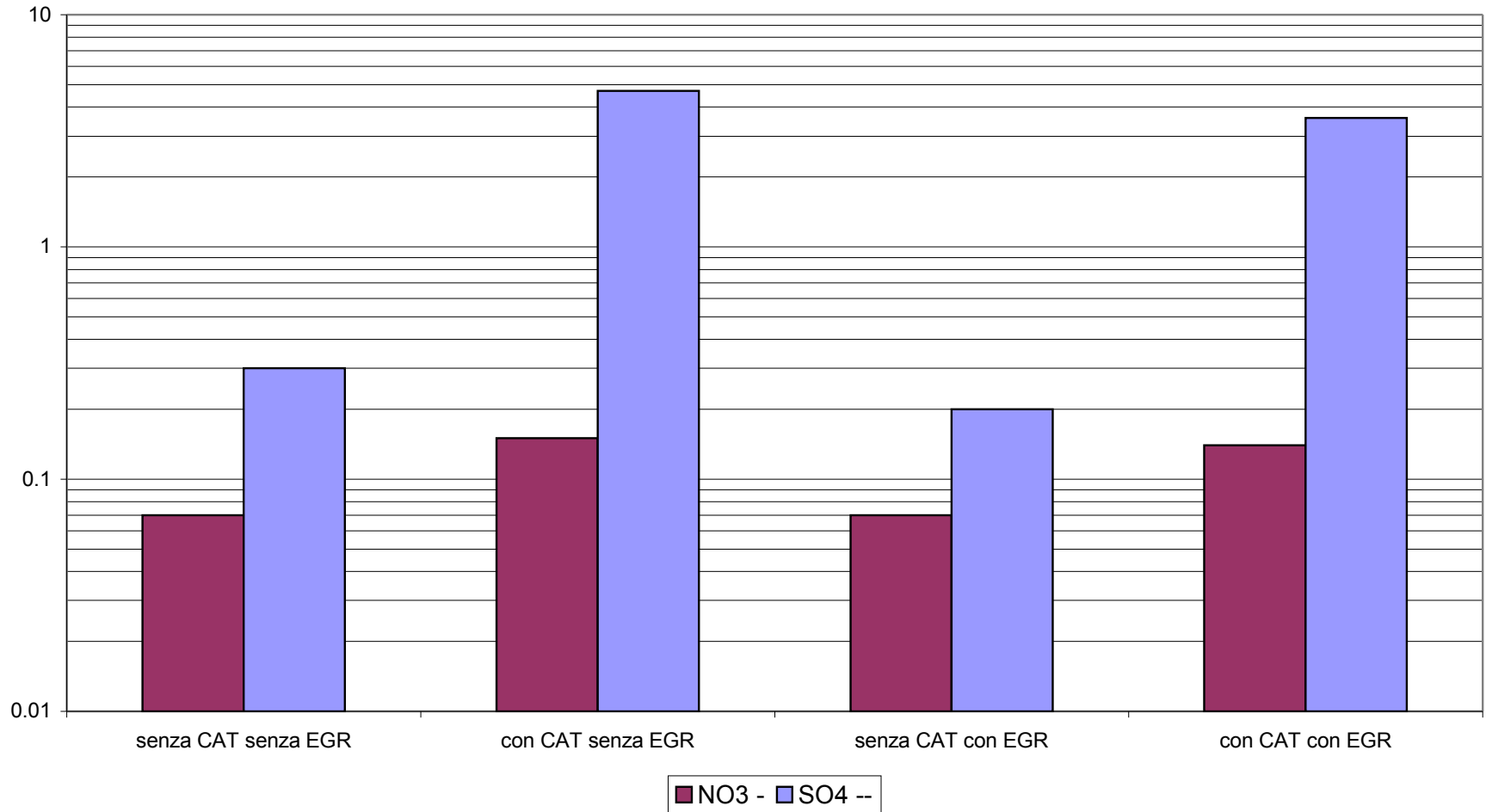


# Idrocarburi polinucleari aromatici (ug/km)

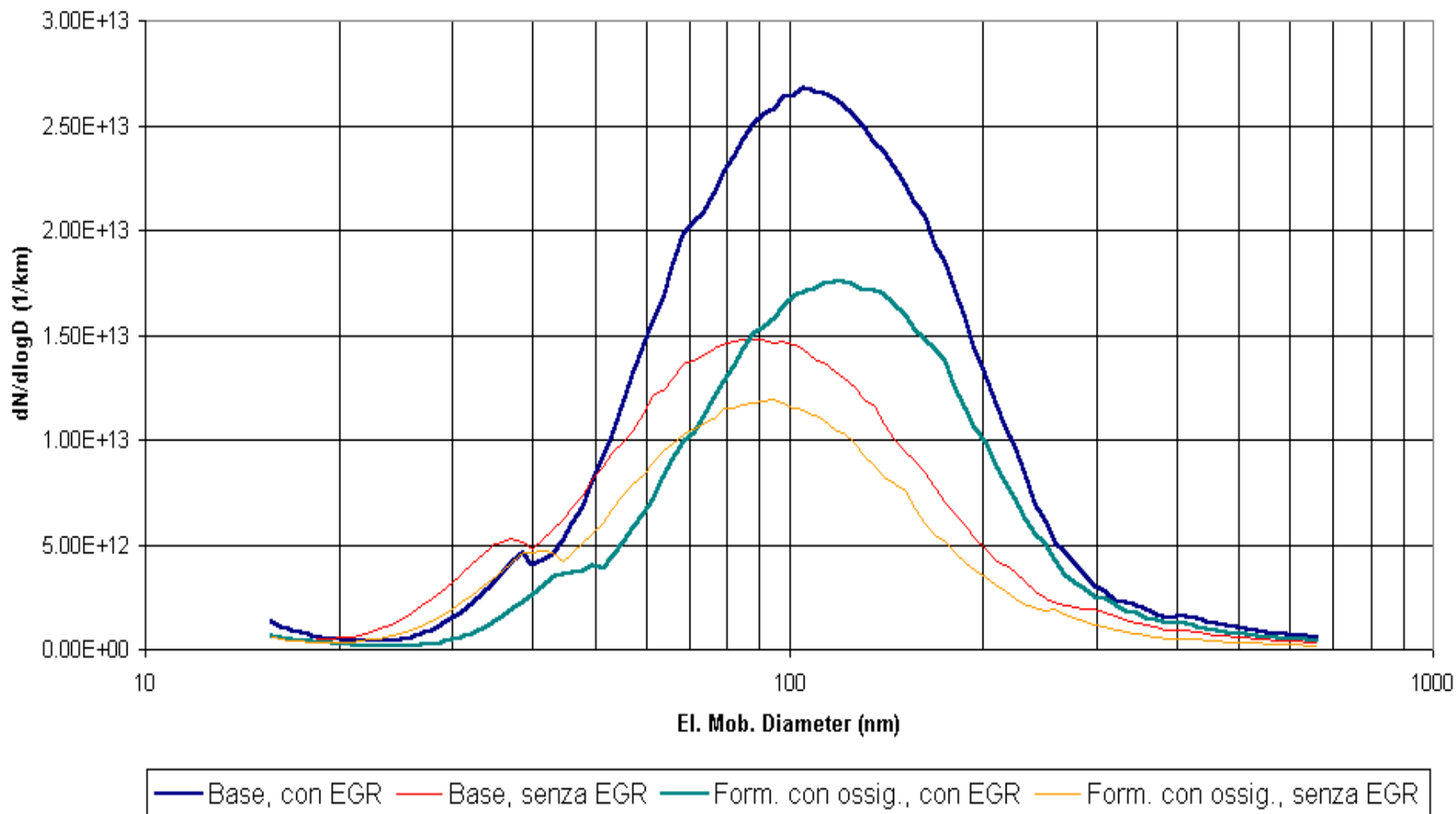


Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# Solfati e nitrati sul particolato (mg/km)

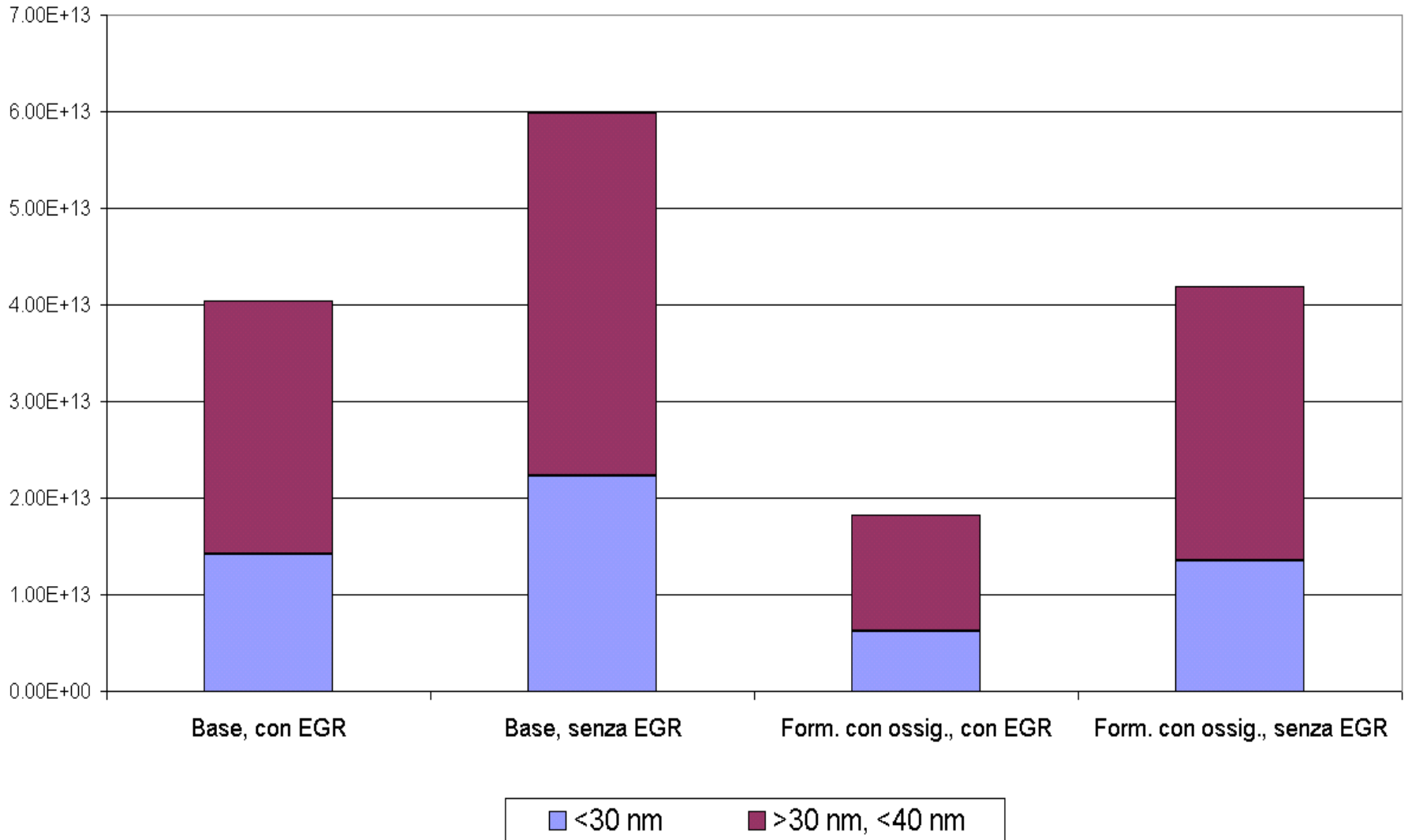


## Distribuzione dimensionale in numero - 120 km/h



Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# Numero di nanoparticelle (d < 40 nm)



Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# EFFETTO DEL CATALIZZATORE

- Il catalizzatore da' luogo a percentuali di abbattimento approssimativamente:
  - Dal 30 al 50% per il particolato
  - Oltre il 90% per il CO e dal 50 all'80% per gli HC
  - Si riscontra pure una non trascurabile riduzione degli NO<sub>x</sub>, attorno al 10-20%



# EFFETTO DELL' EGR



- L'EGR determina un abbattimento degli NO<sub>x</sub> attorno al 70%
- La penalizzazione in termini di HC e CO è limitata (10-20%), quella in termini di particolato è invece pesante (30-40%)
- Le nanoparticelle (a 120 km/h) non appaiono tuttavia aumentate, anzi sembrano diminuire
- I polinucleari aumentano, sia pure non in proporzione

# EFFETTO DEL COMBUSTIBILE

- Importante contributo all'abbattimento del particolato da parte della formulazione contenente ossigeno; il beneficio è particolarmente sentito in presenza di EGR

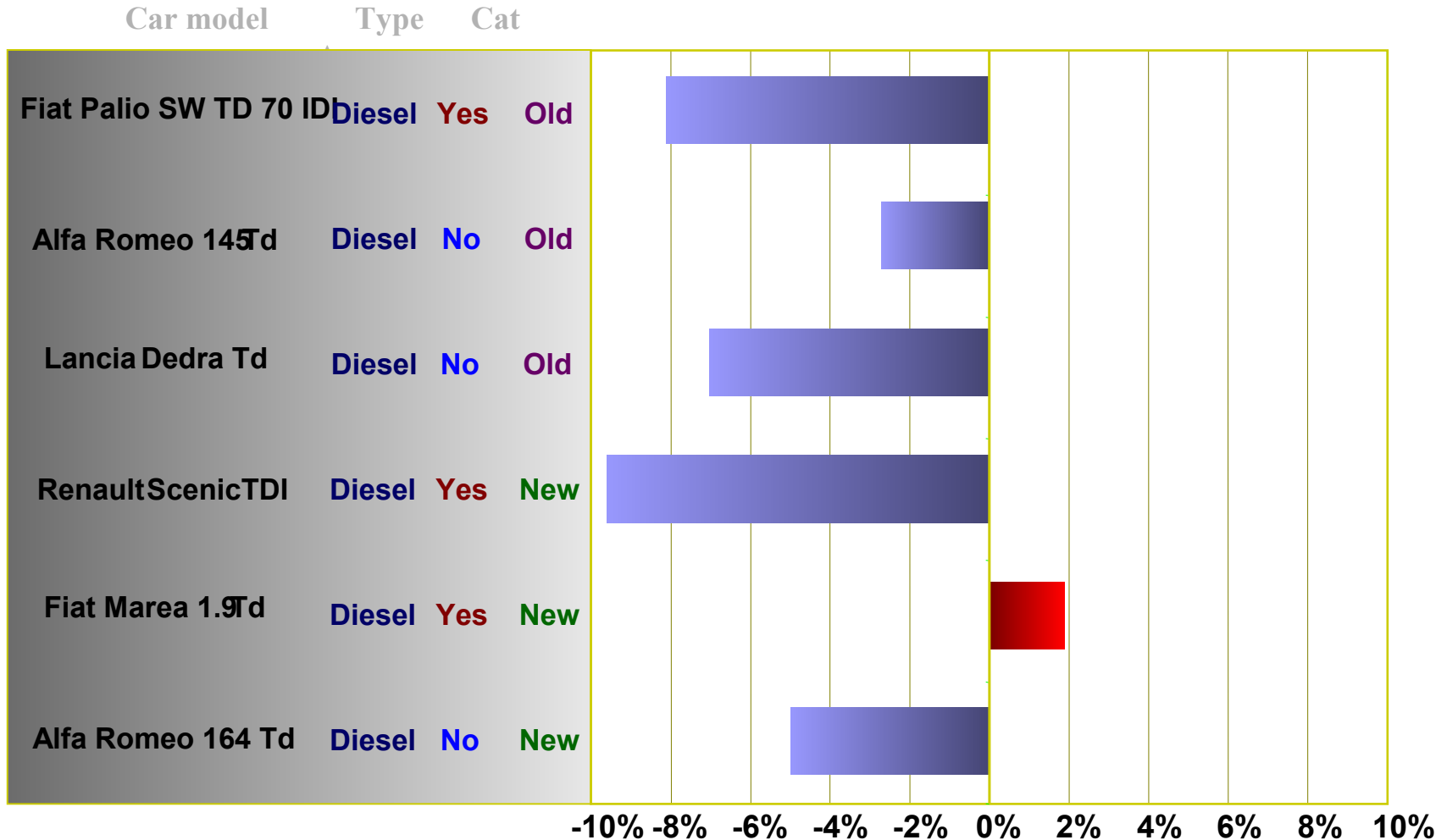
# TEST OILS

## MAIN CHARACTERISTICS

	 <b>SAE 15W-40</b>	 <b>SAE 5W-40</b>
Basestocks	mineral	Full-synthetic
ACEA Level	A3/B3	A3/B3/B4
K. Visc @ 100°C, cSt	15.6	14.2
Viscosity Index	140	158
Volatility Noack, %wt	9.5	7.0

# PARTICULATE EMISSIONS

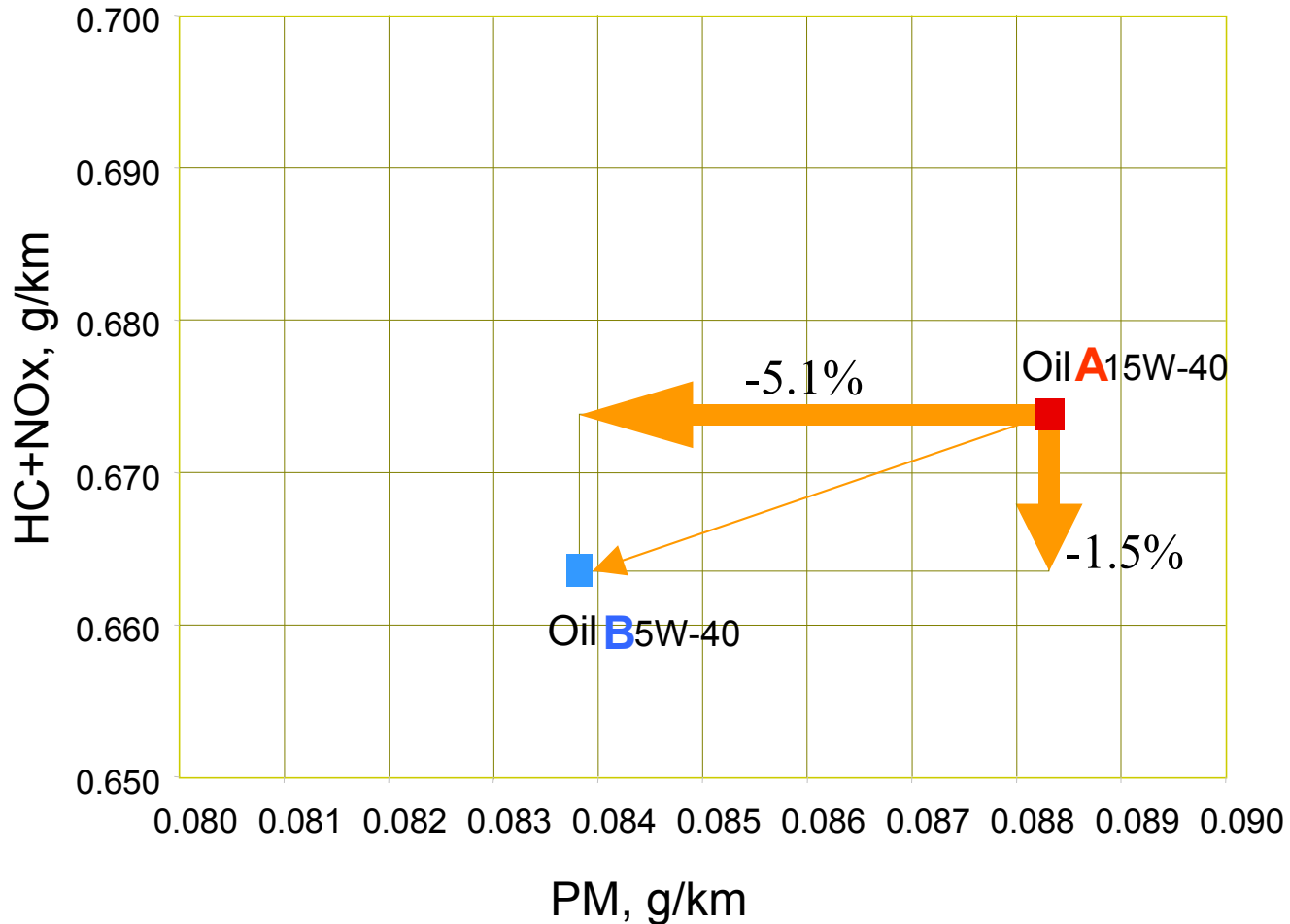
## PERCENTAGE EFFECT OF OIL B 5W-40 vs OIL A 15W-40



Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# PARTICULATE vs HC+NO<sub>x</sub>

## OIL AVERAGE EFFECT IN DIESEL ENGINES



# “OLTRE” IL PARTICOLATO

**Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova**  
**“Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”**

# Definizioni (1)

- Particolato

- **Tutto il materiale raccolto su un filtro dal tunnel di diluizione ad una temperatura inferiore ai 52°C**

- è caratterizzato essenzialmente dalla massa e regolamentato
    - è dell'ordine di frazioni di mg/km

- Aerosol (emesso da veicoli)

- **Una miscela di particelle solide e liquide sospese nei gas di scarico prodotti dai veicoli (benzina o diesel)**

- la sua caratterizzazione è complessa e si basa, in primis sulla distribuzione granulometrica in numero o in massa
    - l'ordine di grandezza del numero totale è superiore a  $10^{10}$  particelle/km
      - $\sim 10^{14}$ /km (Diesel)
      - $\sim 10^{11}$ /km (gasoline)
      - $\sim 10^{12} - 10^{13}$ /km (GDI)

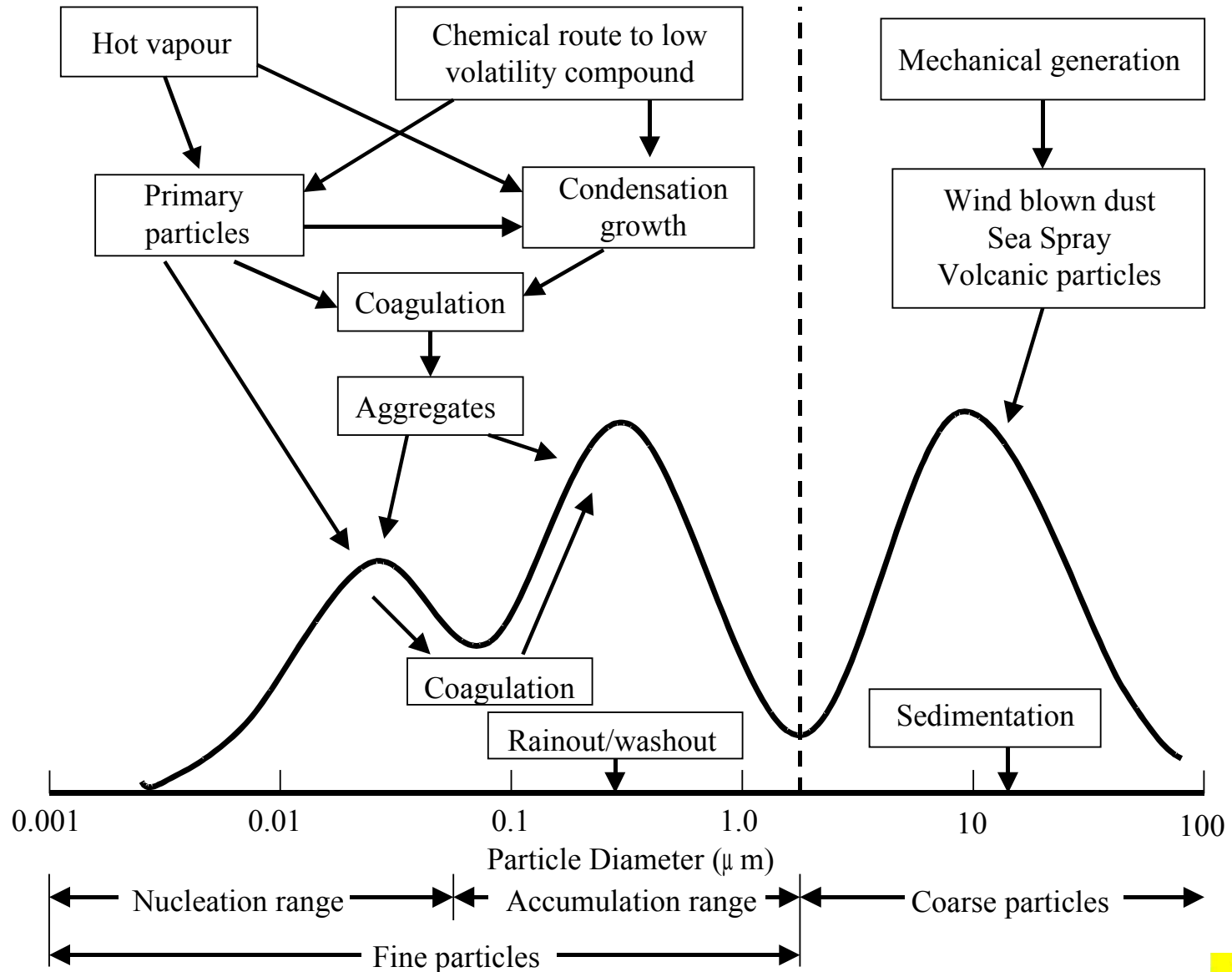
**Per così dire, le particelle aerosoliche diventano “particolato” solo quando vengono campionate sul filtro, perdendo la loro natura di aerosol.**

## Definizioni (2)

- **PM10** particolato di dimensioni uguali o minori di 10 um
- **PM2,5** particolato di dimensioni uguali o minori di 2,5 um
- **Particelle ultrafini** particelle di dimensioni uguali o minori di 100 nm
- **Nanoparticelle** particelle di dimensioni uguali o minori di 40-50 nm



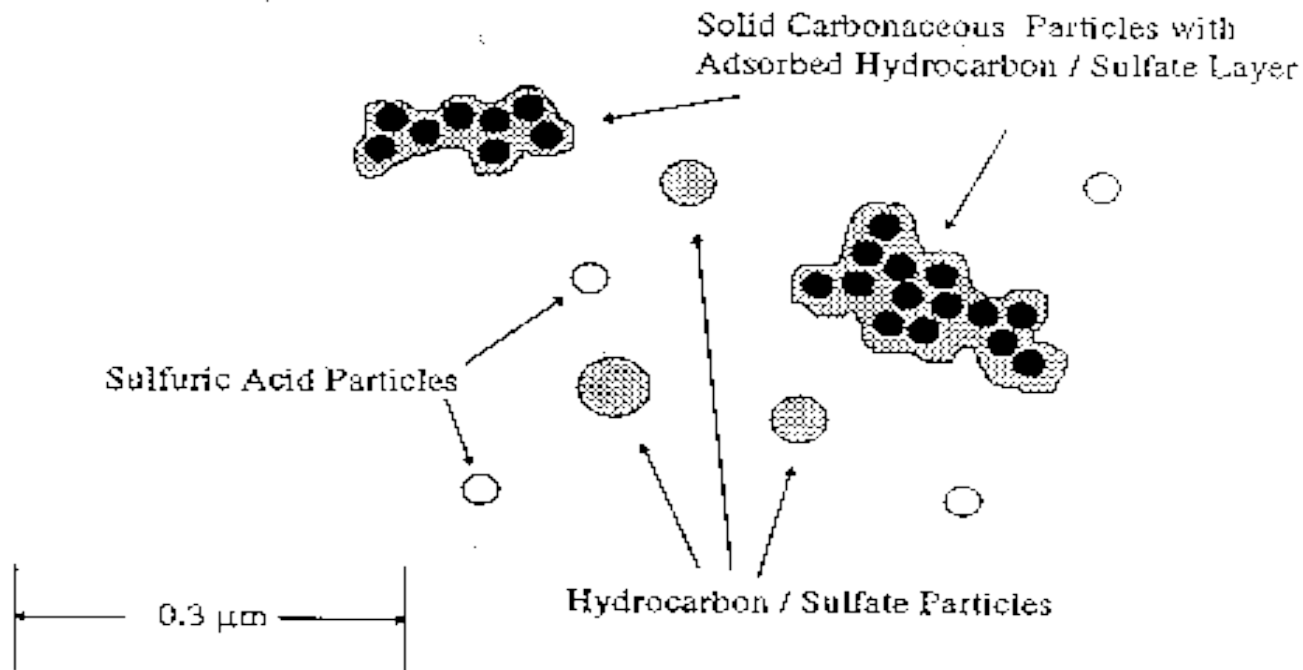
# Tipi di particelle in un aerosol



Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
 “Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano”

# Natura delle emissioni aerosoliche dei motori a combustione interna

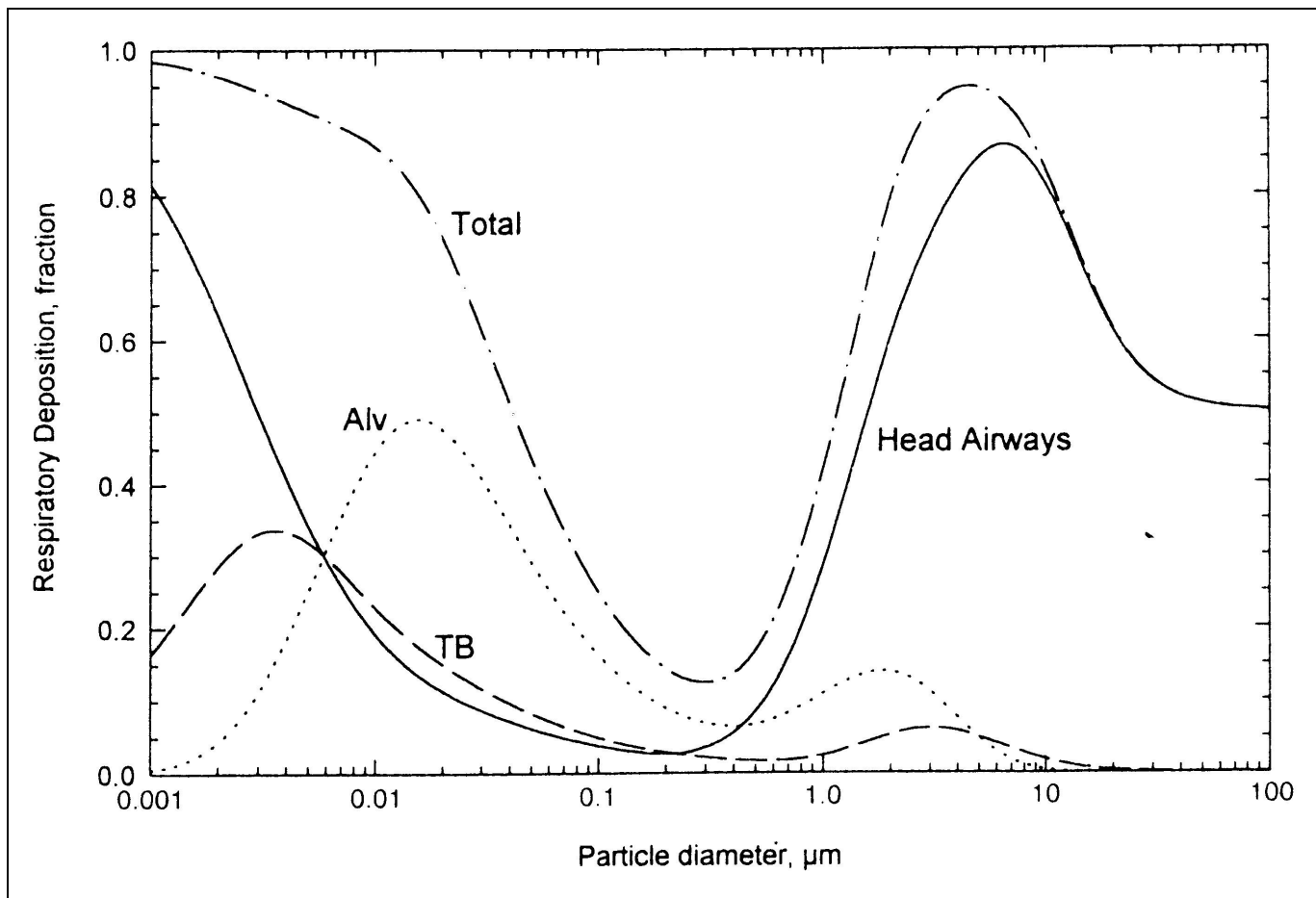
Sono costituite essenzialmente da agglomerati di particelle carboniose (soot) generate durante la combustione, da composti organici provenienti dalla incompleta combustione di fuel e lubrificante e da ceneri inorganiche e composti dello zolfo



# Rilevanza delle nanoparticelle

- Le più recenti conoscenze sugli aerosol emessi dai motori diesel indicano che:
  - non meno del 90% in numero delle particelle (in particolare le nanoparticelle) si formerebbe durante il processo di diluizione
  - le nanoparticelle sarebbero prevalentemente volatili e non si raccoglierebbero sul filtro (quindi non contribuirebbero al “particolato”) e sarebbero costituite prevalentemente da acido solforico e composti organici pesanti
- Le nanoparticelle rappresenterebbero un problema rilevante ai fini dell’impatto sulla salute umana (e questo effetto non sarebbe, se non molto indirettamente, misurato dal “particolato”)

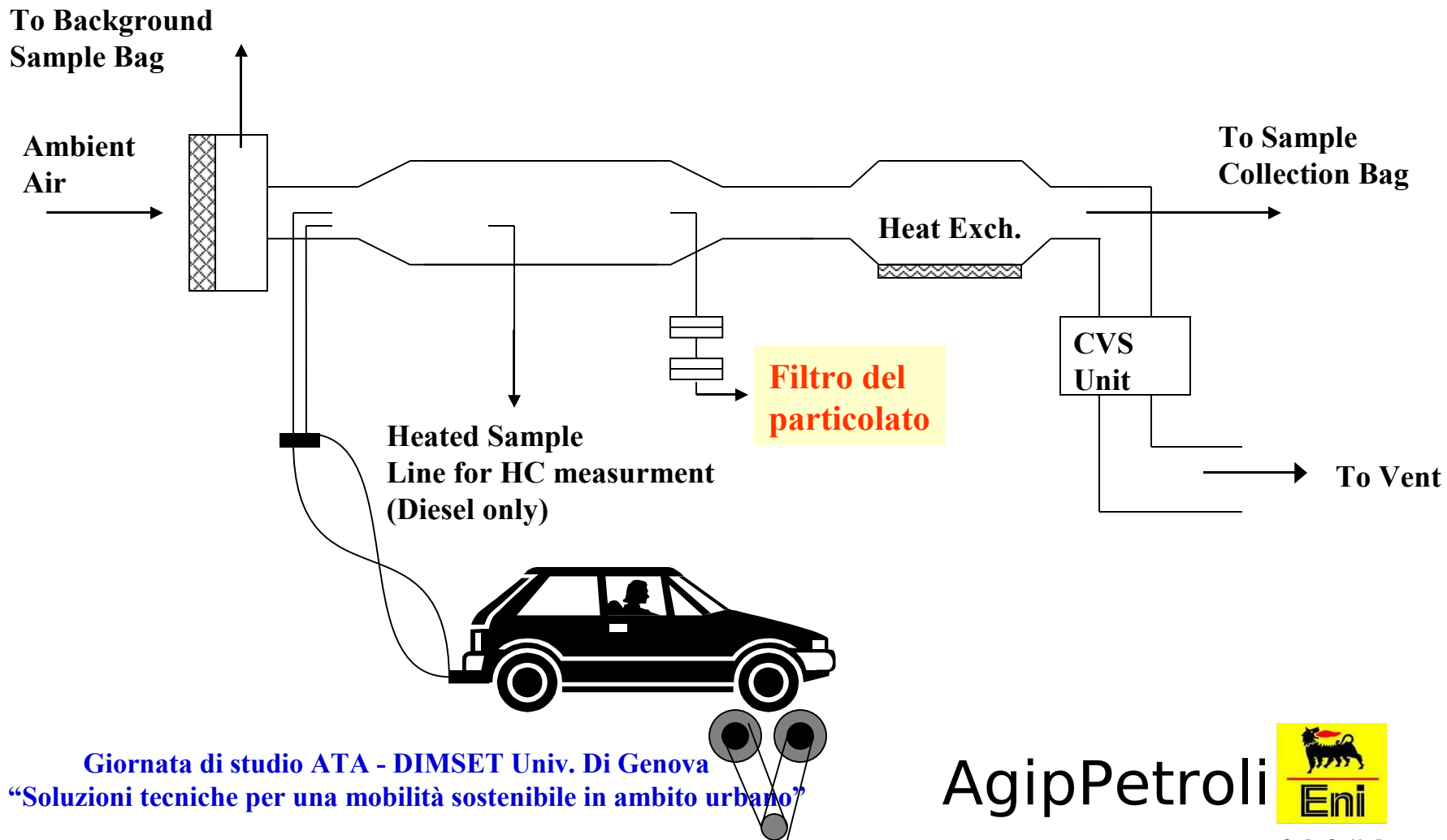
# Impatto dimensioni sulle vie respiratorie



# Evoluzione misure emissioni particellari

- Misura della massa totale del particolato
  - misure della frazione carboniosa, frazione volatile e della frazione inorganica del particolato raccolto su filtro
- Caratterizzazione fisica (dimensioni -numero) e chimica dell' aerosol
  - ripetibilità e riproducibilità
- Campionamento realistico dell'aerosol
  - condizioni “real world”

# Misura della massa totale del particolato su filtro



# Caratterizzazione degli aerosol

## Strumenti di misura

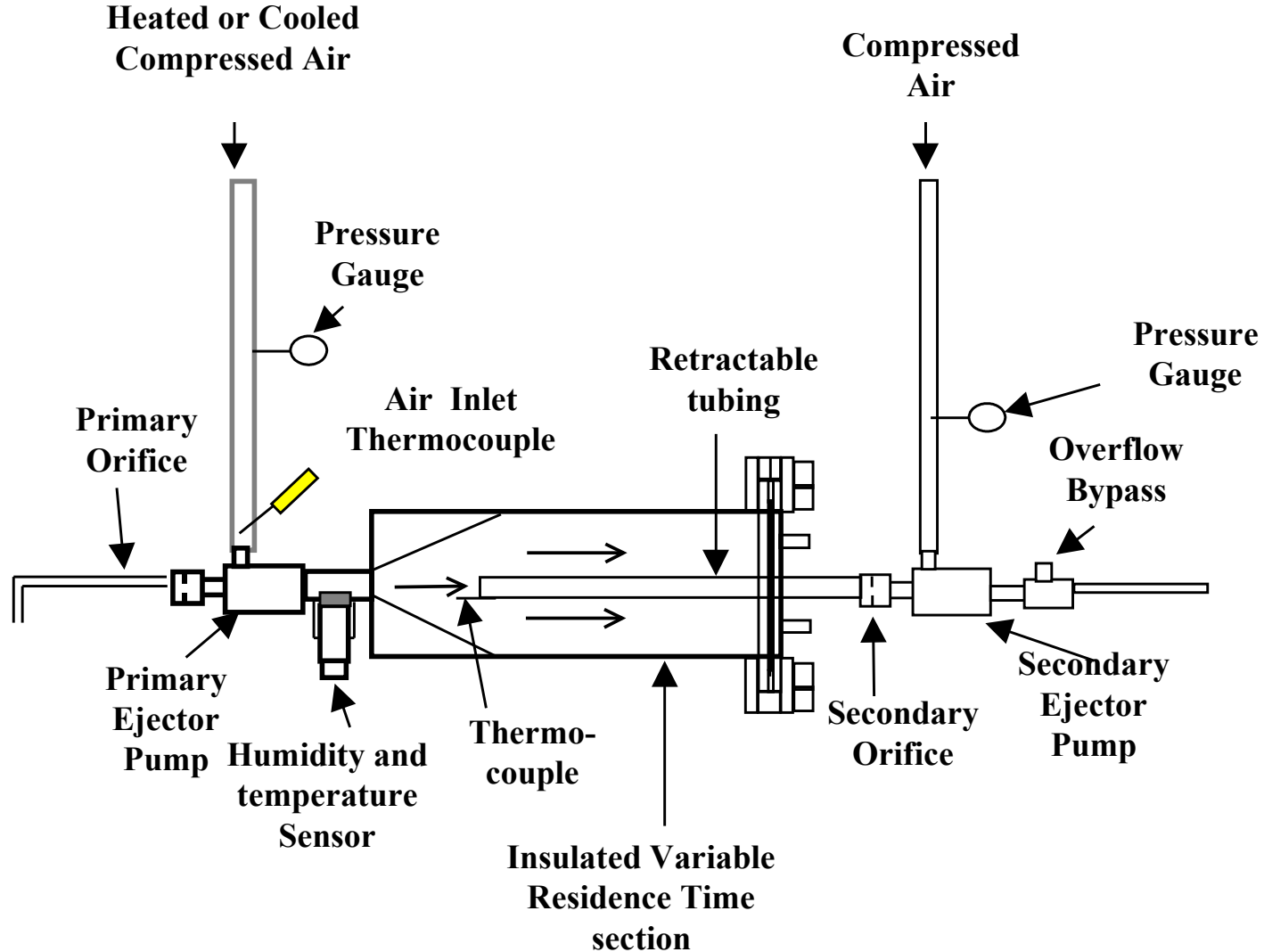
Principio operativo	Tecnica	Range di misura (µm)	Misura del diametro
Sedimentazione/Inerzia	Impactor	0.05 - 15	Aerodinamico
	MOUDI	0.05 - 15	
	ELPI	0.03 - 10	
Ottica	Nethelometria	0.3 - 100	Geometrico
Microscopia	SEM/TEM (Scanning/Trasmission Electronic Microscopy)	0.01 - 100	
Mobilità elettrica	DMPS	0.01 - 0.5	Mobilità elettrica
	SMPS	0.01 - 0.7	

# Problematiche

- Le tecniche di campionamento e misura del particolato tradizionali previste dalla normativa non riproducono correttamente la realtà delle nanoparticelle
- Il CVS altera la reale distribuzione delle particelle a causa della condensazione dei vapori sulle pareti della transfer line e del tunnel e del rilascio degli stessi via via che la temperatura cresce. Questo porta alla distruzione del nuclei mode
- Per la misura delle particelle del ‘nuclei mode’ si rende necessario la messa a punto di nuovi sistemi di diluizione



# Sistema di diluizione 2 stage



Giornata di studio ATA - DIMSET Univ. Di Genova  
"Soluzioni tecniche per una mobilità sostenibile in ambito urbano"

# Il soot (1)

**Il soot resta la componente predominante del particolato.**

Schematicamente, vi sono due modalità estreme di combustione:

- in fiamma premiscelata, con A/F uniforme almeno localmente, intrinsecamente poco fuliginosa
- in fiamma di diffusione, con A/F variabile da zero a infinito, intrinsecamente molto fuliginosa (sono necessariamente presenti localmente zone molto povere di ossigeno che vengono portate ad alta temperatura)

**Per un ampio campo di variazione della natura dei fuels, in particolare se si rimane nell'ambito degli idrocarburi, la produzione di fuliggine dipende soprattutto dalla modalità di combustione.**

## Il soot (2)

Questo è il motivo principale per cui:

- il diesel emette molto più particolato rispetto agli altri sistemi (ha il più alto tasso di fiamma di diffusione)
- la tecnologia del motore ha una influenza decisamente più alta della qualità del combustibile (iniezione ad alta pressione, iniettori con più fori, sovralimentazione, movimento dell'aria e legge di iniezione ottimizzati riducono drasticamente il tasso di fiamma di diffusione)

Gli effetti del combustibile sul soot sono paragonabili a quelli della tecnologia del motore solo quando la formulazione si allontana decisamente da quella convenzionale (emulsioni, uso di ossigenati)

# Zolfo e acido solforico

L'acido solforico deriva direttamente dallo zolfo del combustibile e del lubrificante, ed è promosso dai catalizzatori ossidanti.

Sembra costituire buona parte nelle nanoparticelle, mentre, con contenuti di zolfo nel gasolio di decine di ppm, contribuisce in misura trascurabile al particolato (era invece rilevante anche sul particolato fino agli anni 90, perché allora il limite di specifica era a livelli di migliaia di ppm)

Prescindendo dal fatto che i motivi principali di riduzione dello zolfo sia la protezione dei sistemi di abbattimento innovativi, la riduzione di nanoparticelle di acido solforico soprattutto in presenza del catalizzatore ossidante è senza dubbio un intrinseco effetto positivo dei gasoli a bassissimo livello di zolfo.

# La frazione volatile

La frazione volatile deriva dal lubrificante e dal combustibile incombusti o pirolizzati nelle zone povere di ossigeno

Insieme con il soot, è stata grandemente ridotta dalla tecnologia del veicolo, anzi, in proporzione maggiore, in quanto anche

- la riduzione dei consumi di lubrificante ha ridotto il contributo di quest'ultimo alla f.v.
- l'aumento dell'attività dei catalizzatori ossidanti, consentita anche dalla riduzione dello zolfo, ne ha causato una ulteriore drastica riduzione

## La frazione volatile (2)

In passato, gli effetti di tossicità cronica (cancerogenesi) sono stati attribuiti essenzialmente alla composizione della f.v. (polinucleari aromatici, con o senza eteroatomi), mentre si riteneva che il soot fosse inerte a questo fine

In anni più recenti, sono stati messi in evidenza effetti cancerogeni del solo soot (meccanismo irritativo), ma certamente l'attenzione alla composizione della frazione volatile e ai suoi effetti citotossici resta importante.

# La qualità dell'aria

- Gli inquinanti particellari che respiriamo comprendono emissioni non autoveicolari e prodotti di trasformazione delle emissioni autoveicolari e non
- Questi ultimi provengono da massicce trasformazioni da gas a liquido/solido del tutto indipendenti dai (e con scale spazio-temporali molto più lunghe dei) fenomeni di combustione e da quelli che li seguono immediatamente.
- E' importante approfondire la relazione che intercorre tra le emissioni autoveicolari a la qualità dell'aria (ad es. il concetto di PM2.5 non ha senso per le emissioni autoveicolari prese da sole)

# I lubrificanti

La qualità del lubrificante può dare un contributo non trascurabile alla riduzione delle emissioni. L'uso di adatte formulazioni può ridurre le emissioni

- ◆ sia di particolato (effetto legato essenzialmente alla natura chimica della base)
- ◆ che di NO<sub>x</sub> (effetto legato essenzialmente alla minore viscosità)