

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Ingegneria e Architettura

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Tesi di Laurea Magistrale in

Macchine M

SVILUPPO E VALIDAZIONE DI UN
MODELLO NUMERICO PREDITTIVO PER
LE PROPRIETÀ DI DISTILLAZIONE DI
MISCELE COMBUSTIBILI COMPLESSE
CON APPROCCIO AZEOTROPICO

Candidato:

Patrick LANDI

Relatore:

Chiar.mo Prof. Ing. Gian Marco Bianchi

Correlatori:

Ing. Valerio Mariani

Prof. Ing. Giulio Cazzoli

Prof. Ing. Stefania Falfari

ANNO ACCADEMICO 2020-2021

Sommario

I vincoli sempre più stringenti su emissioni di anidride carbonica e consumo per i motori a combustione interna stanno spingendo la ricerca e l'industria automotive verso soluzioni innovative, sia con lo sviluppo di bio-combustibili e carburanti sintetici sia con l'introduzione di nuovi concetti combustione (Spark Assisted Compression Ignition, Homogeneous Charge Compression Ignition, ecc.). Per lo sviluppo di queste tecnologie diventa importante definire dei surrogati delle benzine da utilizzare in studi di fluidodinamica computazionale, in particolare per garantire a queste soluzioni di soddisfare i limiti presenti e futuri sulle emissioni di inquinanti. I concetti di combustione innovativi fanno grande affidamento sulla stratificazione della carica e quindi di un controllo preciso e puntuale della miscela in camera di combustione, la cui simulazione in fluidodinamica computazionale richiede un surrogato capace di replicare alcune caratteristiche chiave della benzina, tra le quali la volatilità. Mediante algoritmi di generazione di surrogati si possono realizzare surrogati con un numero contenuto di composti puri, che replichino con buona precisione le caratteristiche fisiche e chimiche della benzina. La volatilità è espressa tramite la curva di distillazione della benzina, e fra tutte le proprietà è la più complessa da implementare all'interno dell'algoritmo in quanto richiede un modello robusto capace di replicare il processo di distillazione della benzina. Il crescente interesse verso l'etanolo come additivo ecologico per i combustibili ha portato alla diffusione di benzine aventi percentuali elevate di etanolo in volume (E10, E25, E85), ed è pertanto di grande interesse lo studio di combustibili contenenti alcol etilico e/o altri composti ossigenati. Tuttavia la presenza di etanolo introduce una maggiore complessità nei modelli di distillazione, infatti la forte polarità della molecola di ossigenato produce un appiattimento marcato della curva di distillazione in un range di volume evaporato tanto più ampio, tanto è maggiore la concentrazione di etanolo. Ciò che viene sviluppato in questa tesi è un set di modelli capace di replicare il processo di distillazione di miscele combustibili contenenti anche etanolo.

Indice

Sommario	i
1 Introduzione generale	1
1.1 Quadro normativo	1
1.2 Evoluzione del settore automotive	7
1.2.1 Limiti dei sistemi LTC	14
1.3 I Surrogati	16
1.4 L'etanolo come combustibile rinnovabile	21
1.5 Miscele azeotropiche	22
1.6 Obiettivo tesi	24
2 Metodologia	25
2.1 Descrizione generale e procedura sperimentale	25
2.2 Modello Virtuale del test D86	29
2.2.1 Fattore di comprimibilità	29
2.2.2 Il teorema degli stati corrispondenti	30
2.2.3 Fattore acentrico	31
2.2.4 Equazione di stato	31
2.2.5 Equazione di stato Soave-Redlich-Kwong (1972)	34
2.2.6 Approccio di modellazione 1	35
2.2.7 Group-contribution e metodo UNIFAC	37
2.2.8 Primo equilibrio liquido-vapore	40
2.2.9 Distillazione e equilibri liquido-vapore successivi	45
2.2.10 Approccio di modellazione 2	51
2.2.11 Primo equilibrio liquido-vapore	55
2.2.12 Distillazione e equilibri liquido-vapore successivi	56

3 Risultati	61
3.1 Validazione dei coefficienti di attività	61
3.2 Validazione del modello di distillazione ottenuto secondo l'approccio di modellazione 1	69
4 Conclusioni	87
Bibliografia	89

Elenco delle figure

1.1	Mappa Soot - NOx, fondamentale che durante il funzionamento il motore eviti le zone “critiche”. Il particolato (soot) si forma per rapporti d’equivalenza superiori a 2 (lambda inferiore a 0.5)	2
1.2	Evoluzione delle restrizioni alle emissioni dei vicoli negli anni, con introduzione delle classi Euro e dei cicli omologativi	3
1.3	Strumentazione per il test RDE prodotta da AVL. Immagine da: https://www.avl.com/-/avl-m-o-v-e-exhaust-flow-meter-efm-	7
1.4	Mappa motore coppia – velocità, le linee chiuse sono delle iso-rendimento. Il motore opera prevalentemente nella zona grigia a minore efficienza	8
1.5	Andamento della pressione nel cilindro rispetto all’angolo di albero motore, la detonazione si mostra come una serie di oscillazioni nella traccia della pressione, le oscillazioni derivano dal periodico passaggio dell’onda di pressione sul sensore. Si osserva come la detonazione incrementa anche la pressione di picco, a destra una detonazione molto intensa	10
1.6	Nell’architettura Spark Assisted Compression Ignition (SACI) la candela è presente, il suo ruolo è quello di accendere un piccolo pocket di miscela ricca in prossimità degli elettrodi, si propagherà quindi un fronte di fiamma la cui energia favorirà il fenomeno dell’autoaccensione (non detonante) in più punti.	13
1.7	Le basse temperature a cui operano i motori LTC uniti alla miscela globalmente magra li rende dei motori molto “puliti”. Emissioni di NOx e particolato sono tipicamente molto basse. Immagine da: [1]	14
1.8	Tracce di pressione e andamento PRR per una combustione con distribuzione omogenea della carica (in rosso) ed una combustione in regime stratificato (in blu). Immagine da: [2]	16

1.9	Cromatogramma di una miscela di idrocarburi saturi, vengono riportati da sinistra verso destra i composti ad atomi di carbonio crescenti. Immagine da: http://www.pionierieni.it/wp/wp-content/uploads/GEOC-46-Gascromatografia-nella-ricerca-petrolifera.-A.-Riva-1982.pdf	18
1.10	Struttura molecolare di eptano (a sinistra) ed isoottano (a destra)	19
1.11	Esempio di curva di distillazione. Immagine da: https://web.archive.org/web/20170404183318/https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/motor-gas-tech-review.pdf	21
1.12	Andamento qualitativo della temperatura di ebollizione di azeotropo di massima. Immagine da: [3]	23
2.1	Assieme dell'apparato di distillazione avente bruciatore a gas	26
2.2	I sistemi di distillazione automatizzata misurano e registrano automaticamente la temperatura associata ai corrispondenti volumi recuperati nel cilindro graduato del ricevitore	27
2.3	Le dimensioni dell'ampolla di distillazione secondo la normativa ASTM D86	28
2.4	Posizione raccomandata per il sensore di temperatura	29
2.5	Curva ad 'S' caratteristica di un'equazione di stato cubica	34
2.6	Tuttora non sono ancora disponibili i parametri di mutua interazione per tutti i possibili gruppi funzionali, tuttavia quelli già presenti sono completamente sufficienti per la descrizione dei combustibili	40
2.7	Apparato di distillazione, in rosso viene evidenziata la superficie di controllo rispetto la quale è applicato il bilancio, le frecce indicano la dispersione di calore verso l'ambiente esterno	48
2.8	Schema rappresentativo del modello, si evidenziano i due stati e le grandezze in ingresso ed in uscita da ognuno	51
3.1	Coefficienti di attività del metilcicloesano in miscela con toluene al variare della concentrazione del metilcicloesano	62
3.2	Coefficienti di attività del toluene in miscela con metilcicloesano al variare della concentrazione del metilcicloesano	62
3.3	Coefficienti di attività dell'esano in miscela con metiletilchetone al variare della concentrazione di esano	64
3.4	Coefficienti di attività del metiletilchetone in miscela con l'esano al variare della concentrazione di esano	64

3.5	Coefficienti di attività dell'1-propanolo in miscela con acqua al variare della concentrazione del dell'1-propanolo	65
3.6	Coefficienti di attività dell'acqua in miscela con 1-propanolo al variare della concentrazione dell'1-propanolo	66
3.7	Coefficienti di attività dell'etanolo in miscela con benzene ed acqua, confronto modello UNIFAC implementato, modello UNIFAC originale e dati sperimentali	67
3.8	Coefficienti di attività del benzene in miscela con etanolo ed acqua, confronto modello UNIFAC implementato, modello UNIFAC originale e dati sperimentali	68
3.9	Coefficienti di attività dell'acqua in miscela con benzene ed etanolo, confronto modello UNIFAC implementato, modello UNIFAC originale e dati sperimentali	68
3.10	Curva di distillazione miscela 50% heptano e 50% pentano in moli, confronto dati sperimentali, modello 'standard' e modello con coefficienti di attività	70
3.11	Curva di distillazione miscela 61.5% isoottano, 13.6% eptano e 21.2% etanolo in moli, confronto dati sperimentali, modello 'standard' e modello con coefficienti di attività	70
3.12	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	72
3.13	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 10% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	73
3.14	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 10% in volume di etanolo	74
3.15	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 20% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	75
3.16	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 20% in volume di etanolo	75

3.17	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 50% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido .	76
3.18	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 50% in volume di etanolo	77
3.19	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con l'85% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido .	78
3.20	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con l'85% in volume di etanolo	78
3.21	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 10% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	79
3.22	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 10% in volume di metanolo	80
3.23	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 20% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	81
3.24	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 20% in volume di metanolo	81
3.25	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 50% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	82
3.26	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 50% in volume di metanolo	82

3.27	Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con l'85% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido	83
3.28	Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con l'85% in volume di metanolo	83
3.29	Percentuale di volume evaporato quando la concentrazione in moli di etanolo è inferiore al 5 %, rispetto al risultato sperimentale con anche range di errore	84
3.30	Percentuale di volume evaporato quando la concentrazione in moli di metanolo è inferiore al 5 %, rispetto al risultato sperimentale con anche range di errore	85

Capitolo 1

Introduzione generale

1.1 Quadro normativo

Il settore dei trasporti è una delle principali cause di emissione in atmosfera di anidride carbonica (CO_2), prodotto dalla combustione degli idrocarburi di cui i combustibili fossili sono composti. L'anidride carbonica è una molecola che ha la capacità di 'intrappolare' la radiazione infrarossa (termica), risultando la principale causa dell'intensificazione del fenomeno dell'effetto serra. Per fare fronte al sempre più centrale problema del surriscaldamento globale, i governi di diversi paesi al mondo introducono di anno in anno limiti sempre più stringenti riguardo le emissioni di CO_2 da parte di veicoli equipaggiati con motori a combustione interna. In aggiunta ai limiti sull'emissione di anidride carbonica, i motori devono al contempo rispettare stringenti limitazioni poste sull'emissione di sostanze tossiche per l'ecosistema e gli esseri umani, in particolare ossidi di azoto (NO_x) e particolato. Entrambe queste sostanze si sviluppano in camera di combustione, ma i fenomeni che portano alla loro formazione sono favoriti da condizioni antitetiche. La composizione chimica della miscela viene caratterizzata tramite il parametro lambda (λ) definito in equazione (1.1), o il suo reciproco, il rapporto di equivalenza (ϕ). In equazione (1.1), m indica la massa di aria (pedice A) e combustibile (pedice C), S la condizione stechiometrica:

$$\lambda = \frac{\frac{m_A}{m_C}}{\left(\frac{m_A}{m_C}\right)_s} \quad (1.1)$$

La formazione di ossidi di azoto è favorita dalla presenza di una miscela magra (eccesso di aria rispetto al rapporto chimico stechiometrico aria-combustibile) e temperature molto elevate, indicativamente superiori ai 2200 K, mentre il particolato

si forma generalmente quando sacche di miscela molto grassa (forti difetti di aria rispetto al rapporto stechiometrico) vengono investite dal fronte di fiamma ($T > 1700$ K) (figura 1.1).

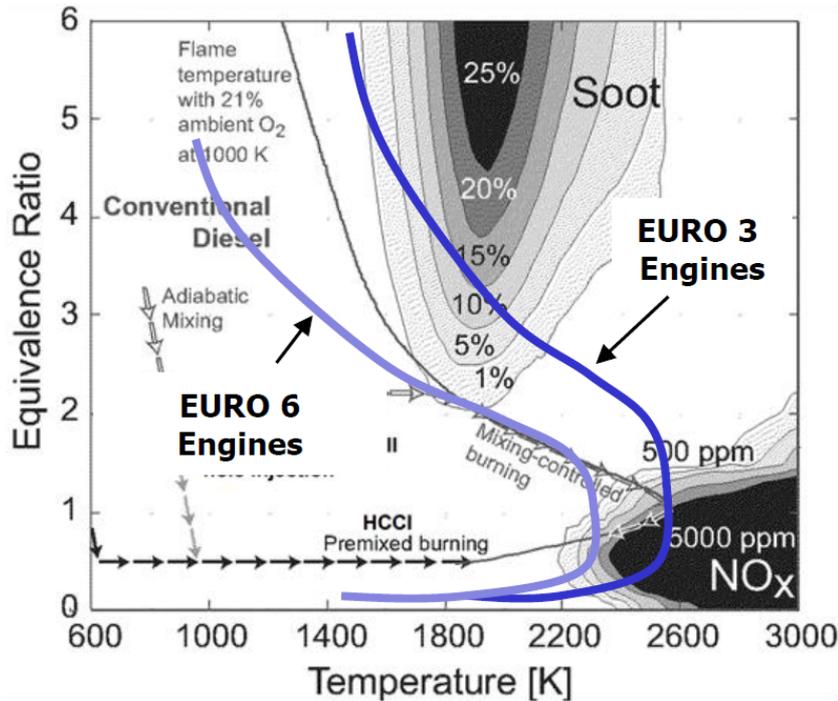


Figura 1.1. Mappa Soot - NO_x, fondamentale che durante il funzionamento il motore eviti le zone “critiche”. Il particolato (soot) si forma per rapporti d’equivalenza superiori a 2 (lambda inferiore a 0.5)

La necessità di ridurre la concentrazione di queste specie tossiche nell’aria nacque negli anni Settanta negli Stati Uniti, dove il benessere finanziario aveva diffuso largamente l’utilizzo dell’auto. La soluzione che venne adottata dai tecnici fu il convertitore catalitico a tre vie, dispositivo di trattamento dei fumi di scarico capace di ossidare gli idrocarburi incombusti e il monossido di carbonio, riducendo al contempo gli ossidi di azoto. Tuttavia, il convertitore catalitico nacque per l’impiego sui veicoli con motore a benzina, caratterizzati da operazioni con miscela aria-benzina pressoché stechiometrica. I motori diesel divenuti popolari diversi anni più tardi operano con miscele globalmente magre, rendendo impossibile l’impiego del catalizzatore, obbligando i progettisti a realizzare sistemi più complessi e costosi per il post-trattamento dei fumi. Sebbene sistemi per il controllo degli inquinanti siano

disponibili sul mercato da diversi anni, rimane preferibile limitare il più possibile la formazione di particolato e ossidi di azoto già in camera di combustione.

Dal 1991 la Comunità Europea per regolamentare le emissioni di inquinanti dei veicoli a motore ha emanato diverse direttive in base alle quali vengono individuate le categorie Euro. Le restrizioni sull'emissione di particolato sono divise in due categorie: PM (Particulate Matter), indice della massa di particolato emessa in mg/km e PN (Particulate Number), che indica il numero di particelle emesse per chilometro. La formazione di particolato è la principale ragione che porta i motori diesel ad operare con una miscela complessivamente magra (λ superiori ad 1), e sin dal 1991 i motori diesel hanno dovuto rispettare dei limiti all'emissione di particolato che progressivamente sono andati a restringersi negli anni. Per le motorizzazioni benzina sono state introdotte per la prima volta delle limitazioni sul PM con la classe di veicoli Euro 5, entrata in vigore nel 2009, e limitazioni sul PN nel 2014 con la classe Euro 6 inasprite successivamente nel 2017 (figura 1.2).

			EU-1	EU-2	EU-3	EU-4	EU-5a	EU-5b	EU-6b	EU-6d Temp	EU-6d
			1992	1996	2000	2005	2009	2011	2014	2017	2020
Test Cycle			ECE 15.04	ECE 15.05	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC	NEDC	WLTC RDE	WLTC RDE
Positive Ignition Engines (Gasoline)	CO	mg/km	2720	2200	2300	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	HC+NO _x	mg/km	970	500							
	HC	mg/km			200	100	100	100	100	100	100
	NO _x	mg/km			150	80	60	60	60	60	60
	NMHC	mg/km					68	68	68	68	68
	PM	mg/km					5	4.5	4.5	4.5	4.5
	PN	#/km							6*10 ¹²	6*10 ¹¹	6*10 ¹¹
Compression Ignition Engines (Diesel)	CO	mg/km	2720	1000	640	500	500	500	500	500	500
	HC+NO _x	mg/km	970	700	560	300	230	230	170	170	170
	NO _x	mg/km			500	250	180	180	80	80	80
	PM	mg/km	140	80	50	25	5	4.5	4.5	4.5	4.5
	PN	#/km							6*10 ¹¹	6*10 ¹¹	6*10 ¹¹

no change

small change

important change

Figura 1.2. Evoluzione delle restrizioni alle emissioni dei veicoli negli anni, con introduzione delle classi Euro e dei cicli omologativi

La generazione di particolato da parte dei motori benzina varia in base al tipo di architettura di iniezione installata, la configurazione storicamente più utilizzata è quella con iniettore montato sul condotto di ingresso (PFI, Port Fuel Injection),

nella quale l'evento di iniezione di carburante può avvenire sia con la valvola di aspirazione aperta, sia con la valvola di aspirazione chiusa. Nel primo caso la benzina impatta contro la valvola che la proietta sulla parete del cilindro sul lato opposto, quello dello scarico, bagnandola. Una parete bagnata se investita dalla fiamma produce fiamme diffuse e particolato, diventa quindi obbligatorio promuovere un movimento rotatorio dell'aria all'interno del cilindro (Tumble) che trasporti con sé le particelle e ne favorisca l'evaporazione. Nel secondo caso, dove l'iniezione avviene a valvola d'aspirazione chiusa, i progettisti devono assicurarsi che il getto di benzina bagni una superficie molto ampia, in modo tale da garantire l'intera evaporazione del combustibile una volta che la valvola di aspirazione si apre, in caso contrario gocce di benzina entrerebbero in camera di combustione in fase liquida dando origine a fiamme diffuse e formazione di particolato, anche in questo caso un moto dell'aria di tipo Tumble può disperdere le gocce e quindi mitigare la formazione di particolato. Una architettura di iniezione che si è diffusa largamente negli ultimi anni è l'architettura ad iniezione diretta (GDI, Gasoline Direct Injection), in cui l'iniettore è montato direttamente in camera di combustione. La soluzione GDI è uno strumento chiave nel contenimento dell'emissione di CO_2 e riduzione dei consumi grazie alle più basse temperature alle quali i motori GDI operano e che li rendono maggiormente efficienti rispetto alla controparte PFI; tuttavia l'architettura GDI si è dimostrata meno efficace nel contenere la formazione di particolato. Il motivo che porta alla formazione di particolato è una condizione locale di cattivo miscelamento fra aria e benzina, che porta ad avere zone molto ricche in combustibile sottoposte a temperature molto elevate; le cause del non completo miscelamento sono:

- l'impatto della benzina con le pareti di pistone e cilindro, che porta ad avere residui di combustibile in fase liquida sotto forma di film quando sopraggiunge il fronte di fiamma
- la formazione di sacche di miscela molto ricche in prossimità delle pareti bagnate dalla benzina
- perdite dalla punta dell'iniettore che fanno scaturire fiamme diffuse
- gocce di combustibile sospese all'interno del cilindro che danno luogo anch'esse a fiamme diffuse

Queste caratteristiche rendono i motori GDI meno efficaci nel controllo del particolato rispetto alle configurazioni PFI. Un altro aspetto che promuove largamente

la produzione di PN da parte dei motori GDI è la fase di riscaldamento del catalizzatore che ha luogo ogni qual volta il motore viene acceso da freddo. La forte produzione di PN è da attribuirsi alle strategie di riscaldamento del catalizzatore, che deve essere portato il prima possibile alla temperatura di esercizio affinché possa ossidare e ridurre le specie inquinanti (CO,HC,NOx). Il riscaldamento è tanto più rapido tanto più sono caldi i fumi di scarico, per questa ragione viene ritardata molto la combustione per produrre dei fumi ad alta temperatura che investono il catalizzatore. Tuttavia, per ottenere combustioni molto ritardate è necessaria una seconda iniezione, successiva al punto morto superiore, che produca una turbolenza sufficiente ad innescare la miscela, che altrimenti non si accenderebbe. Questa strategia risulta molto efficace nel riscaldare il catalizzatore, tuttavia l'iniezione tardiva di benzina non consente un miscelamento ottimale della benzina con l'aria, dando luogo a sacche di miscela ricca che producono particolato. I costruttori quindi accettano una maggiore emissione di particolato a favore di una veloce operatività del catalizzatore, che permette di controllare tutte le altre specie inquinanti. Nonostante la durata della fase di warm-up del catalizzatore sia molto breve, indicativamente 200 secondi, il PN emesso risulta molto elevato, tanto da risultare predominante nei valori di particolato complessivamente emessi durante i test di omologazione.

Tra i prodotti di combustione sotto osservazione si trova anche la CO₂, a differenza delle specie chimiche discusse in precedenza, l'anidride carbonica non è un inquinante, non risulta dannosa per l'essere umano, tuttavia è un gas serra e per questo ne deve essere limitata l'emissione. Per i paesi facenti parte dell'Unione Europea in data 1° gennaio 2020 è entrato in vigore il regolamento UE 2019/631 che definisce i livelli di prestazione in materia di emissioni di CO₂ delle autovetture nuove e dei veicoli commerciali leggeri nuovi. Il target per l'intero anno 2020 è stato di 95 g di CO₂ per km per le autovetture, misurato secondo il ciclo di omologazione NEDC (New European Driving Cycle) (147 g di CO₂/km per i veicoli commerciali leggeri), che nel 2021 viene sostituito dal ciclo omologativo WLTP (Worldwide-harmonized Light Duty-vehicles Test Procedure). Il ciclo di omologazione NEDC, il cui ultimo aggiornamento risale al 1997, si svolgeva interamente al banco prova e si articolava in due fasi: una urbana ed una extraurbana, con una durata complessiva di 1180 secondi ed una distanza percorsa di circa 11 km, alla velocità media di 19 km/h per il ciclo urbano e 62.6 km/h per il ciclo extraurbano. A partire da settembre 2017 il ciclo NEDC venne affiancato al ciclo WLTP nella determinazione delle caratteristiche in termini di emissione di inquinanti e CO₂ e in termini di consumo

per i veicoli nuovi omologati in Europa. La scelta fu presa in quanto il ciclo NEDC ormai in vigore da diversi anni non era capace di fornire dei risultati (in termini di emissioni e consumo) coerenti con la realtà e che rispettassero gli effettivi valori dei veicoli una volta messi su strada. Il ciclo WLTP nasce con l'obiettivo di essere un test di omologazione capace di replicare meglio l'effettivo uso su strada di un veicolo, col fine di ottenere delle stime in termini di emissione di CO₂ e consumo che si avvicinino maggiormente ai valori reali. Il ciclo WLTP è diviso in quattro fasi a carico crescente, dal basso carico (uso cittadino) ad alto carico (uso autostradale), per una durata totale di 30 minuti. La velocità media complessiva passa dai 34 km/h del ciclo NEDC a 46 km/h (un incremento del 53%), con picchi di velocità massima fino a 125 km/h. Inoltre, in relazione alla durata del test il tempo speso durante i transitori incrementa radicalmente, in totale accelerazioni e decelerazioni occupano l'84% della durata complessiva della prova (rispetto al 58% della prova NEDC), mentre il tempo speso con il motore in regime stazionario scende al 16% sul totale della durata della prova. Il ciclo omologativo WLTP viene inoltre affiancato ad una prova di guida reale che prende il nome di 'RDE', Real Driving Emission test cycle, nella quale il veicolo viene equipaggiato con un dispositivo di misura denominato 'PEMS', Portable Emissions Measurement System, il quale consente il monitoraggio in tempo reale delle emissioni di inquinanti del veicolo. La procedura di test RDE prevede l'utilizzo su strada del veicolo in diverse condizioni di temperatura, altitudine, pendenza, peso trasportato e velocità, da condizioni urbane a condizioni extraurbane fino all'uso autostradale, con l'obiettivo di assicurarsi che le emissioni 'effettive' del veicolo siano conformi con quelle registrate dal test al banco (entro determinate tolleranze). Per queste ragioni il test di omologazione WLTP produce valori più elevati di emissioni e consumo di carburante rispetto al test NEDC, risultati che sono maggiormente in linea con i valori reali. Da gennaio 2021 il test WLTP rimpiazza del tutto il test NEDC, ed anche i limiti di emissione per l'omologazione vengono imposti sui risultati da test WLTP, traducendosi quindi in limiti più stringenti. L'obiettivo che si è posta l'Unione Europea per il 2025 è la riduzione delle emissioni di CO₂ da autovetture e veicoli commerciali del 15% rispetto ai valori del 2021 (misurati secondo il test WLTP). Percentuale che sale al 37,5% per le autovetture (31% per veicoli commerciali) nel 2030, sempre sulla base dei valori del 2021. Il fine ultimo dei paesi europei è quello di raggiungere un'impronta ecologica nulla del settore dei trasporti entro il 2050, in linea con quanto stabilito dall'accordo internazionale di Parigi, firmato il 22 aprile 2016 (che sostituisce l'approccio

adottato nell'ambito del protocollo di Kyoto del 1997), dove si è posto l'obiettivo di mantenere l'aumento della temperatura globale ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli pre-industriali.



Figura 1.3. Strumentazione per il test RDE prodotta da AVL. Immagine da: <https://www.avl.com/-/avl-m-o-v-e-exhaust-flow-meter-efm->

1.2 Evoluzione del settore automotive

Per i produttori un aspetto fondamentale da perseguire è l'efficientamento dei propri propulsori: a parità di tragitto, di carico e condizioni esterne, un veicolo equipaggiato con un motore più efficiente consumerà meno carburante, che si traduce nella produzione di una quantità inferiore di carbonio ossidato (e quindi CO₂) emesso allo scarico della vettura. L'efficienza dei motori a combustione interna sia diesel che benzina non è costante, ma è variabile in funzione del carico e della velocità di rotazione dell'albero motore, con valori massimi tipicamente tra il 30% e 40% ad alto carico. Tuttavia, durante il normale utilizzo e anche durante i test di omologazione, i motori si trovano per la maggior parte del tempo a operare a basso carico dove le efficienze sono molto inferiori (figura 1.4). Basti pensare che a veicolo fermo con il motore acceso l'efficienza è nulla, per questo motivo uno dei primi dispositivi di controllo CO₂ equipaggiati di serie è stato il sistema 'start & stop'. Per innalzare l'efficienza ai carichi parziali i progettisti hanno seguito la strada del 'downsizing', cioè lo sviluppo di motori di ridotta cubatura caratterizzati da minore peso ed inerzie, che riescono tuttavia a garantire sufficienti valori di coppia grazie all'accoppiamento

con la sovralimentazione. In contemporanea a queste soluzioni ha preso piede l'ibridizzazione dei veicoli, dove la propulsione del veicolo è affidata sia al convenzionale motore a combustione interna che a uno o più motori elettrici. In questa configurazione, il maggiore vantaggio lo si ottiene utilizzando i motori elettrici a basso carico azionando il convenzionale motore endotermico solo a carico elevato, evitandone in questo modo l'utilizzo nelle zone maggiormente critiche.

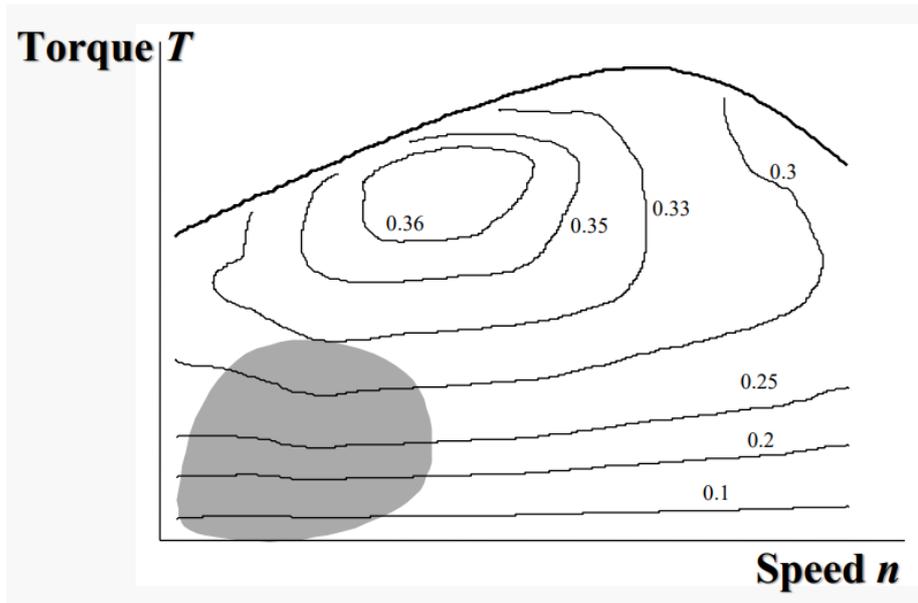


Figura 1.4. Mappa motore coppia – velocità, le linee chiuse sono delle iso-rendimento. Il motore opera prevalentemente nella zona grigia a minore efficienza

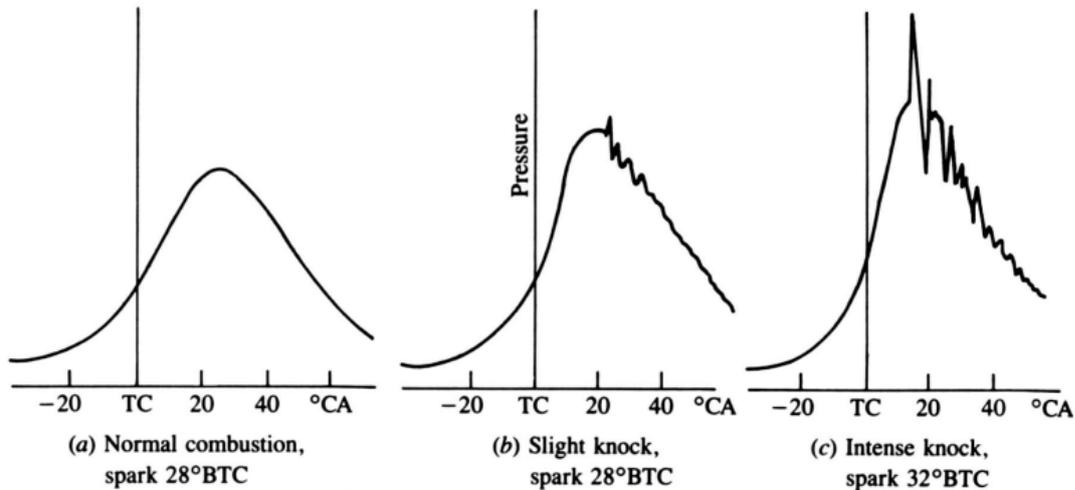
La sfida per i ricercatori è quindi molteplice, incrementare il rendimento complessivo del motore rispettando allo stesso tempo le sempre più stringenti limitazioni alle emissioni di inquinanti (ossidi di azoto (NOx) e particolato) e al contempo garantire buoni valori di pressione media effettiva in camera di combustione. Quest'ultimo punto risulta importante ai fini commerciali e di sicurezza, con una pressione media effettiva troppo bassa il motore risulterebbe poco guidabile e inadatto all'uso su strada.

Già da diversi decenni circolano su strada dei veicoli equipaggiati con motori a combustione interna più efficienti dei motori a benzina: si tratta dei motori ad accensione per compressione diesel. I vantaggi che portano i motori diesel (CI, Compression Ignition) ad essere complessivamente più efficienti dei motori benzina ad accensione comandata (SI, Spark Ignition) sono:

- il maggiore rendimento termodinamico, dovuto al più alto rapporto di compressione e all'utilizzo di una miscela più magra
- un migliore rendimento adiabatico a causa delle minori temperature e dalla maggiore distanza della fiamma dalle pareti del cilindro
- minori perdite di pompaggio a basso/medio carico dovute all'assenza della valvola a farfalla, in questi motori il controllo del carico avviene regolando il rapporto aria-benzina in camera di combustione

La temperatura compare esplicitamente nel secondo punto, ma per i motori ad accensione comandata, i convenzionali motori benzina, compare anche implicitamente nel primo punto, infatti la temperatura ricopre un ruolo fondamentale nella scelta del massimo rapporto di compressione del motore. Questo a causa del fenomeno della detonazione (knock), che non si applica invece ai motori diesel (CI).

La detonazione (Knock) è un evento di combustione anomala, e si verifica quando nelle regioni periferiche della camera di combustione una sacca di miscela supera il livello minimo di energia chimica necessaria per avviare il processo di accensione spontanea. Se il fronte di fiamma non raggiunge tempestivamente queste aree, avviene la detonazione, cioè un'autoaccensione della miscela caratterizzata da un veloce rilascio termico la cui conseguenza è un rapido incremento di pressione e lo sviluppo di un'onda d'urto. L'ampiezza dell'onda d'urto non è costante, alcune detonazioni sviluppano forti oscillazioni, altre sono invece di lieve entità (figura 1.5). La detonazione è uno dei maggiori limiti che i progettisti incontrano nella fase di design di un motore SI e ne limita largamente sia le performance, che l'efficienza. La temperatura è uno dei parametri fondamentali (assieme alla pressione) che governano l'autoaccensione, infatti maggiore è la temperatura, maggiore è l'energia disponibile per accendere le sacche di miscela. Per questa ragione qualunque dispositivo che porta ad un aumento di temperatura e/o pressione della miscela o aria in ingresso nel cilindro si accompagna spesso ad una riduzione del rapporto di compressione del motore, proprio per il maggiore rischio di detonazione (un esempio potrebbe essere l'installazione di un sovralimentatore). Esposizioni per lunghi periodi a detonazioni di grande ampiezza portano a severi danni ai componenti della camera di combustione: tipicamente erosione del pistone e delle valvole di scarico e rottura delle fasce. Generalmente viene accettato che un numero limitato di cicli presenti una detonazione non troppo violenta, ma non più dell'1-3% del totale dei cicli. Avere una temperatura più bassa al punto morto superiore riduce il rischio di



Cylinder pressure versus crank angle traces of cycles with (a) normal combustion, (b) light knock, and (c) heavy knock. 4000 rev/min, wide-open throttle, 381-cm³ displacement single-cylinder engine.⁷⁷

Figura 1.5. Andamento della pressione nel cilindro rispetto all'angolo di albero motore, la detonazione si mostra come una serie di oscillazioni nella traccia della pressione, le oscillazioni derivano dal periodico passaggio dell'onda di pressione sul sensore. Si osserva come la detonazione incrementa anche la pressione di picco, a destra una detonazione molto intensa

detonazione, questo consente ai progettisti di adoperare delle strategie che portano ad una maggiore efficienza. Ad esempio, il minore rischio di detonazione consente di incrementare il rapporto di compressione, che innalza il rendimento termodinamico, oppure aumentare l'anticipo dell'accensione che incrementa il rendimento indicato. In aggiunta a questo una temperatura più bassa sfavorisce la formazione degli ossidi di azoto e innalza il rendimento adiabatico, che è proporzionale al salto termico fra parete del cilindro e temperatura dei gas. La caratteristica che rende i motori GDI generalmente più efficienti dei motori PFI risiede proprio nella capacità di raffreddare maggiormente l'aria durante l'evaporazione del combustibile, infatti in un motore PFI parte del calore di vaporizzazione viene sottratto dalle pareti del condotto d'ingresso e della valvola, in un motore GDI il calore viene sottratto esclusivamente all'aria, risultando in temperature inferiori della miscela. Un secondo fattore limitante delle performance ed efficienza dei motori SI è la presenza della candela: lo scoccare della scintilla causa la formazione di un kernel di plasma, la cui temperatura di norma è compresa nel range 6000-7000 K. Sebbene il kernel si

raffreddi molto velocemente, le temperature rimangono nell'ordine delle migliaia di gradi, contribuendo all'aumento della temperatura complessiva.

La detonazione e la presenza della candela rimangono quindi due grossi limiti allo sviluppo e all'efficientamento dei motori SI a benzina, per superare queste limitazioni una strada percorribile è il trasferimento del concetto di combustione CI diesel (più fredda ed efficiente) ai motori a benzina SI. Negli anni sono stati sviluppati dei concetti di combustione innovativi proprio per questo scopo, prendono il nome di architetture LTC da Low Temperature Combustion, combustione a bassa temperatura, proprio per la caratteristica di avere temperature in camera di combustione inferiori ad un motore a benzina SI. Nei sistemi avanzati LTC l'abbassamento di temperatura è ottenuto tramite la diluizione della carica, che può essere ottenuta realizzando miscele abbastanza magre ($\lambda = 1.2 - 1.6$), utilizzando il ricircolo dei gas esausti inerti, quindi reintroducendo in camera di combustione EGR (Exhaust Gas Recirculation) in quantità elevata rispetto alla miscela fresca (25 - 40 %), oppure utilizzando combinazioni delle due. Esempi di architetture LTC promettenti sono:

- HCCI - “Homogeneous Charge Compression Ignition”: questo concetto si basa sull'accensione di una miscela di aria e benzina tramite compressione. Le temperature a cui opera questo motore sono notevolmente inferiori rispetto a quelle tipiche dei motori benzina SI, risultando in emissioni quasi nulle di ossidi di azoto. In aggiunta a questo, l'utilizzo di una miscela omogenea di aria e benzina evita la formazione di sacche di miscela ricche e quindi la formazione di particolato. Tra tutti i concetti LTC, l'HCCI offre il maggiore potenziale dal punto di vista dell'efficienza termica, risultando una tecnologia ottima per l'abbattimento delle emissioni di CO_2
- GDCI - “Gasoline Direct Compression Ignition”: questa architettura prevede una prima iniezione di combustibile, che garantisce la formazione di una miscela magra ed omogenea in camera di combustione, il rapporto λ della miscela sarà sufficientemente alto da impedire il fenomeno di autoaccensione, anche in prossimità del punto morto superiore, dove i valori di pressione e temperatura sono molto elevati. La combustione ha inizio quando viene effettuata l'iniezione principale (main), che porterà la composizione della miscela al di sopra della soglia di autoaccensione, dando così luogo ad una combustione diffusiva, tipica dei motori diesel. Siccome la combustione non avviene completamente in regime premiscelato il combustibile da utilizzare deve avere un'alta

reattività (RON91). L'elevato rendimento termodinamico dovuto all'utilizzo di una miscela globalmente magra e all'alto rapporto di compressione utilizzabile unito all'assenza della valvola a farfalla (carico controllato dalla quantità di combustibile iniettato) rendono questo motore altamente efficiente.

- **RCCI** – “Reactivity Controlled Compression Ignition”: questa è un'architettura di maggiore complessità rispetto alle precedenti, richiede infatti 2 iniettori: uno montato nel condotto di aspirazione, che proprio come in un motore PFI (Port Fuel Injected) inietta benzina all'interno del condotto stesso dove quest'ultima si miscela con l'aria e l'EGR presenti, formando una miscela omogenea, ed un secondo iniettore installato in camera di combustione che introduce nel cilindro un secondo tipo di combustibile a più alta reattività (ad esempio diesel). L'iniettore diretto ricopre un ruolo fondamentale, infatti variando la durata, il numero e la fasatura degli eventi di iniezione è possibile controllare l'intensità, la durata e la fasatura della combustione. Questa architettura, come le altre consente un incremento di efficienza rispetto ad un motore benzina SI unito a delle ridottissime emissioni di NOx e particolato
- **SACI** – “Spark Assisted Compression Ignition”: Questa architettura di combustione innovativa fa uso sia della scintilla che della compressione come strumenti per accendere la miscela. Viene effettuata una prima iniezione di combustibile durante la fase di aspirazione del motore al fine di creare una miscela magra ed omogenea di aria, EGR e benzina. La carica viene compressa durante la risalita del pistone, senza però raggiungere mai il limite di energia necessario per avviare l'autoaccensione. Viene effettuata a questo punto una seconda iniezione di combustibile con lo scopo di ottenere una sacca di miscela grassa in prossimità degli elettrodi della candela per consentire l'accensione della miscela, infatti una miscela molto magra non può essere accesa dalla candela. La scintilla viene utilizzata per avviare e fasare il processo di combustione in una zona centrale della camera di combustione, creando un fronte di fiamma che si propaga dal centro verso l'esterno della camera di combustione, comprimendo ulteriormente la carica non ancora raggiunta dalla fiamma. La carica rimanente vedrà temperatura e pressione aumentare al punto da far partire l'autoaccensione, che si innesca in più punti nelle aree prossime al fronte di fiamma (figura 1.6).

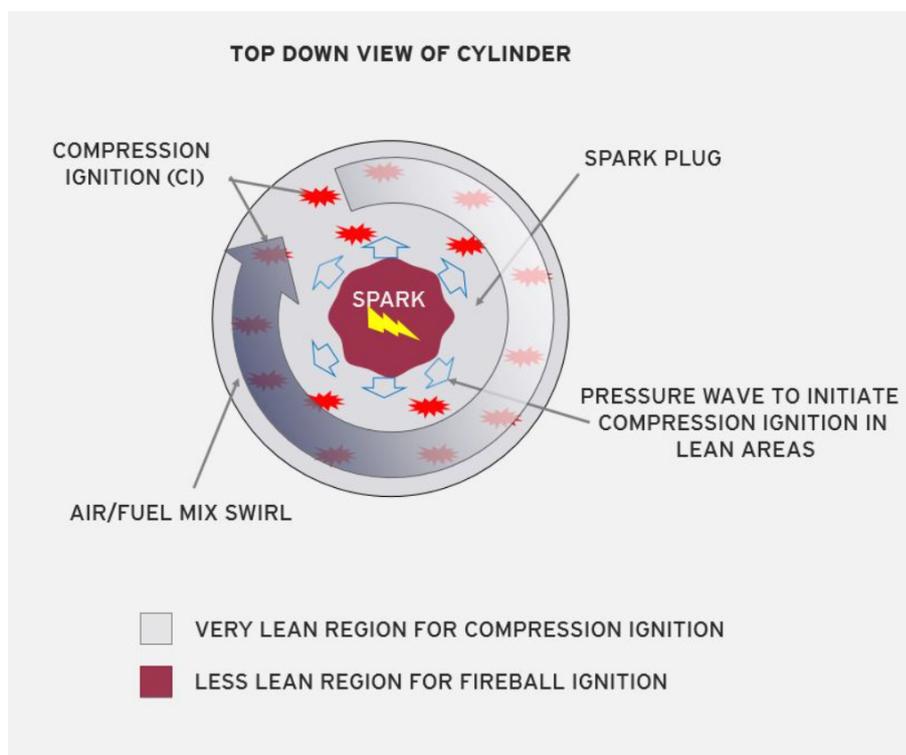


Figura 1.6. Nell'architettura Spark Assisted Compression Ignition (SACI) la candela è presente, il suo ruolo è quello di accendere un piccolo pocket di miscela ricca in prossimità degli elettrodi, si propagerà quindi un fronte di fiamma la cui energia favorirà il fenomeno dell'autoaccensione (non detonante) in più punti.

In tutte le soluzioni citate la regolazione del carico avviene per qualità della miscela, cioè iniettando più o meno combustibile in camera di combustione a parità di aria intrappolata, esattamente come avviene per i motori ad accensione per compressione (CI) diesel. La valvola a farfalla (che è responsabile del ridotto rendimento volumetrico a basso carico dei motori SI) non è quindi più necessaria, e non è presente in queste configurazioni. La condizione di combustione in regime premiscelato o parzialmente premiscelato unito ad un rapporto lambda elevato garantiscono una ridotta emissione di particolato. L'emissione di ossidi di azoto risulta decisamente contenuta, tanto da non richiedere un sistema di post-trattamento dei fumi in alcuni casi (figura 1.7). Il meccanismo principale per l'accensione della miscela è l'autoaccensione non detonante; in tre dei quattro concept la candela non è prevista (HCCI, GDCI, RCCI) nelle operazioni normali (potrebbe essere richiesta ad alti carichi). Le architetture innovative LTC si pongono quindi come delle ottime alternative alle tecnologie di combustione odierne, offrendo ridotti consumi e minori emissioni di

CO₂ e inquinanti. Tuttavia, a causa di una serie di limiti operativi non ancora del tutto risolti, la produzione su larga scala di motori LTC rimane complessa e ad oggi ancora molto limitata.

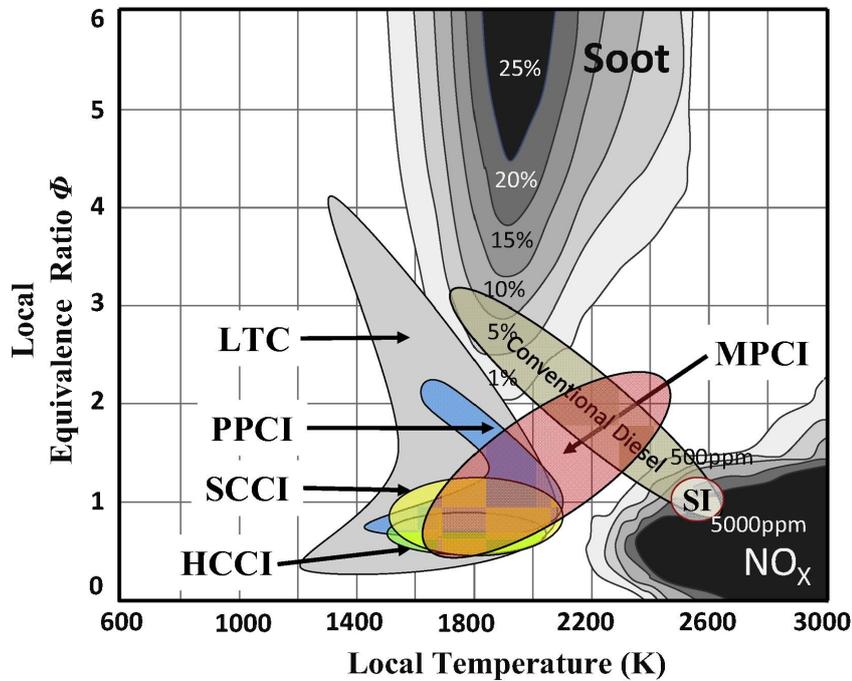


Figura 1.7. Le basse temperature a cui operano i motori LTC uniti alla miscela globalmente magra li rende dei motori molto “puliti”. Emissioni di NO_x e particolato sono tipicamente molto basse. Immagine da: [1]

1.2.1 Limiti dei sistemi LTC

Nonostante i fenomeni di autoaccensione sfruttati da questi sistemi non siano delle vere e proprie detonazioni, sviluppano tuttavia elevati valori di pressione di picco all’interno del cilindro. Il PRR – Pressure Rise Rate ed il HRR – Heat Release Rate, le derivate di pressione e rilascio termico nel tempo assumono valori molto elevati, tipici di una combustione impulsiva. Tra i fenomeni negativi che accompagnano le combustioni si hanno:

- forti oscillazioni di pressione, dovute all’elevato HRR, la cui ampiezza può raggiungere i 100 bar
- elevati valori della pressione di picco

- forte variabilità da ciclo a ciclo, dovuta all'assenza della candela, quindi di un parametro attuativo che determina l'accensione e la propagazione della combustione. L'accensione è invece legata a dei fenomeni aleatori come la rottura dello spray, l'impatto a parete e la turbolenza.
- lunghe code di combustione che impattano negativamente sul rendimento indicato

Una serie di problematiche che accomuna tutti i concept innovativi fin ora sviluppati, e che rende molto complessa la gestione dei motori specie ad alto carico, dove HRR e PRR assumono valori ancor più elevati. Non solo, la fase di test e sviluppo a banco di questi motori si è dimostrata molto complessa, l'evoluzione dei fenomeni che avvengono in camera di combustione è di difficile stima, proprio per la natura di questi concetti innovativi, molto diversi da un motore a benzina convenzionale. Ad esempio, nell'architettura SACI la combustione è in parte avviata dalla candela ed in parte dalla compressione della miscela rimanente che si accende in più punti (figura 1.6). Predire dove si trovano questi punti e quando la combustione avrà inizio è un compito complesso per gli sviluppatori. In diversi studi [2] [4] [5], i ricercatori sono giunti alla conclusione che per limitare i fenomeni negativi dei motori LTC (picchi e oscillazioni di pressione, repentini rilasci di calore, difficile gestione, impossibilità di utilizzo ad alto carico, etc.) una strada percorribile è la stratificazione della carica, cioè un controllo preciso (punto per punto) della composizione della miscela in camera di combustione. Nell'iniezione di combustibile in camera di combustione tramite un'iniezione diretta non si ottiene una miscela omogenea caratterizzata da un unico valore del rapporto di equivalenza ma si ha la formazione di sacche di miscela più o meno ricche di benzina a seconda della posizione. Al contempo si ottiene una stratificazione della temperatura, le zone più ricche in combustibile verranno raffreddate in misura maggiore grazie all'evaporazione della benzina che durante il cambiamento di fase liquido-vapore sottrae all'aria circostante un'energia pari al calore latente di vaporizzazione. Il controllo della stratificazione chimica e termica si pone quindi come uno strumento in mano ai progettisti per regolarizzare le combustioni dei motori LTC e mitigare di conseguenza i picchi di pressione, estendendo il range di utilizzo di queste soluzioni anche ai più alti valori di carico (figura 1.8).

Per il corretto sfruttamento della stratificazione, è necessario definire una strategia di iniezione su misura in base alla forma della camera di combustione, sistema di iniezione e punto di mappa. Ciò che si vuole ottenere è un controllo punto per punto del rapporto di equivalenza della miscela aria-benzina in funzione del carico e della

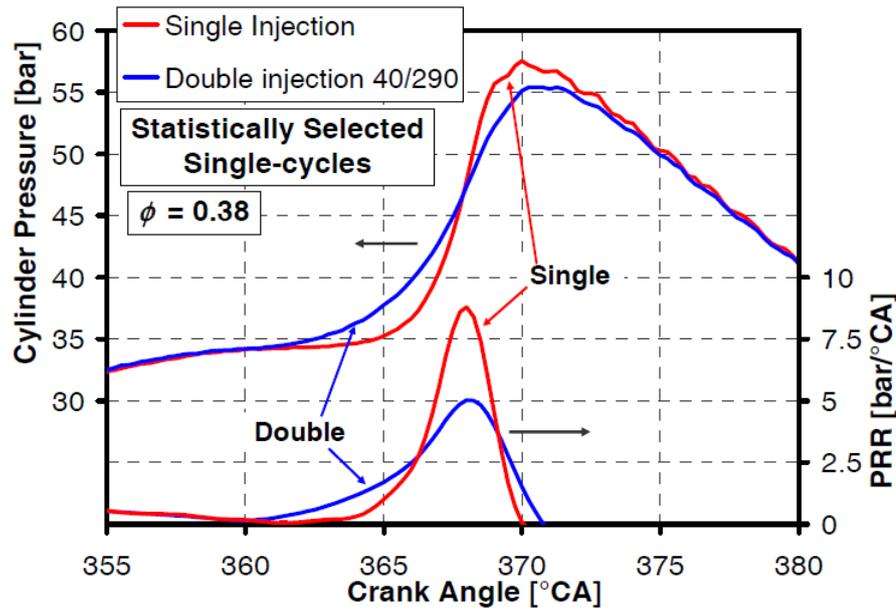


Figura 1.8. Tracce di pressione e andamento PRR per una combustione con distribuzione omogenea della carica (in rosso) ed una combustione in regime stratificato (in blu). Immagine da: [2]

velocità. Di grandissima importanza per questo scopo sono il pattern dello spray di carburante in uscita dall'iniettore ed il design della bowl del pistone, responsabili in larga misura del miscelamento di aria e benzina, questi parametri non possono essere variati una volta scelti e sono fissi a prescindere del punto della mappa motore in cui questo sta operando, per adattare la stratificazione alle condizioni di velocità e carico richieste bisogna intervenire sulla tempistica di iniezione (timing) e dividendo l'iniezione in più eventi, generalmente due sono sufficienti [2], in questo caso l'ultima iniezione svolge la funzione di evento attuativo temporizzatore dell'inizio della combustione.

1.3 I Surrogati

Il modo migliore per raccogliere dati e comprendere a fondo il funzionamento di questi sistemi avanzati è osservare cosa accade effettivamente all'interno della camera di combustione, realizzando quindi dei motori ottici. In questo modo è possibile eseguire la diagnostica del motore ed avere le linee guida per lo sviluppo e la messa a punto. Tuttavia, la realizzazione di test su motori ottici risulta economicamente

molto dispendioso e complesso, in aggiunta le prove eseguibili sono limitate; infatti, i motori ottici sono nel più dei casi non lubrificati e per questa ragione non superano mai i 1500/2000 rpm a banco. Estrapolare dai dati che si hanno a queste velocità dei valori plausibili per velocità più elevate non è semplice, le relazioni non sono lineari. Per queste ragioni di natura pratica prima di esaminare un motore di questo tipo al banco è assolutamente preferibile avere una solida base di informazioni e dati tratti da test eseguiti sullo stesso motore studiato in ambiente virtuale, ad esempio tramite simulazioni tri-dimensionali di fluido-dinamica computazionale (CFD). A tale scopo diventa di fondamentale importanza la descrizione della benzina, poiché non solo è importante il processo di combustione della benzina, ma tutta una serie di caratteristiche legate alla fisica della stessa: la atomizzazione e dispersione delle particelle in uscita dall'iniettore (spray break-up), l'evaporazione della benzina in forma di particelle, la dinamica con cui il fluido bagna le pareti di pistone e cilindro (wall impingement) e l'evaporazione del wall-film. Nasce quindi la necessità di caratterizzare le benzine non solo dal punto di vista chimico, ma anche dal punto di vista fisico. La benzina non è un liquido puro, è una miscela di molecole organiche contenenti atomi di carbonio e idrogeno: gli idrocarburi. Nelle benzine sono presenti in percentuale variabile molecole di idrocarburi con peso diverso, dalle più leggere con 5 atomi di carbonio fino alle più pesanti con 10 atomi di carbonio. Una possibile caratterizzazione delle benzine passa dalla conoscenza della composizione delle stesse tramite la gas cromatografia, un processo che consente di distinguere le specie chimiche presenti in un vapore e darne una stima della percentuale contenuta (figura 1.9). Tuttavia, questa caratterizzazione non è utilizzabile in ambiente virtuale: l'output della cromatografia di una benzina è una miscela di ben oltre 100 composti puri e diversi composti non riconoscibili, una tale mole di informazioni renderebbe la simulazione troppo pesante per i calcolatori, con tempi di calcolo inaccettabili. Per questa ragione le benzine vengono ora caratterizzate in ambiente virtuale tramite dei "surrogati", cioè delle miscele di composti puri ben caratterizzati, in numero finito e limitato. Tipicamente i surrogati per applicazioni di simulazione CFD sono descritti da non più di 6/9 composti puri e differiscono per numero e concentrazione di composti puri a seconda dello scopo per il quale il surrogato viene definito. In generale non è possibile definire un singolo surrogato capace di replicare con buona approssimazione sia le caratteristiche fisiche della benzina (formazione del getto, evaporazione, evoluzione del liquido depositato, etc.) sia le caratteristiche chimiche della benzina, come il numero di ottani (legate quindi alla combustione). Il numero

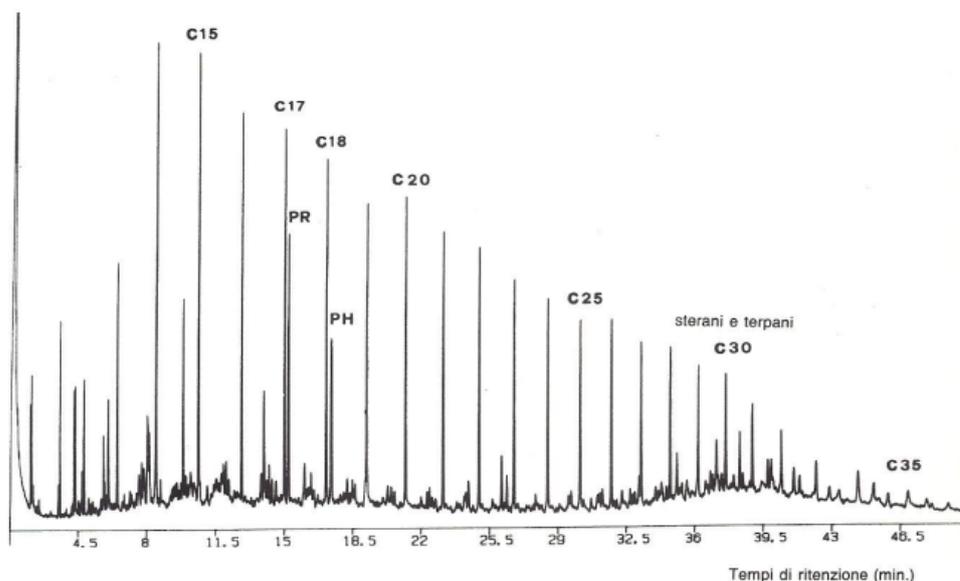


Figura 1.9. Cromatogramma di una miscela di idrocarburi saturi, vengono riportati da sinistra verso destra i composti ad atomi di carbonio crescenti. Immagine da: <http://www.pionierieni.it/wp/wp-content/uploads/GEOC-46-Gascromatografia-nella-ricerca-petrolifera.-A.-Riva-1982.pdf>

di ottani è indice della capacità del combustibile di “resistere all’autoaccensione”, viene posto pari a 100 per l’isottano puro, pari a 0 per l’n-eptano puro, mentre per tutti gli altri composti viene determinato sperimentalmente sulla base della scala appena definita. L’isottano (2,2,4-trimetilpentano secondo la nomenclatura IUPAC) è un idrocarburo alifatico a catena ramificata appartenente alla serie degli alcani e alla classe delle iso-paraffine. Il 2,2,4-trimetilpentano è un isomero dell’n-ottano, quindi condivide con quest’ultimo formula bruta (C_8H_{18}) e peso molecolare, ma differisce per disposizione degli atomi. L’n-eptano è invece un idrocarburo alifatico a catena lineare appartenente alla serie degli alcani, classe delle n-paraffine, di formula grezza C_7H_{16} , figura 1.10.

Esistono due test di laboratorio per la misura del numero di ottano delle benzine: il primo produce il Research Octane Number (RON), il secondo il Motor Octane Number (MON) descritte rispettivamente dalle norme internazionali ASTM D 2700 e ASTM D 2699, pubblicate dall’International American Society for Testing and Materials. Il metodo Research prevede che le prove di determinazione del numero di ottani dei combustibili siano eseguite ad una velocità di rotazione del motore di 600 giri/minuto con anticipo di accensione fisso, il metodo Motor invece prevede una

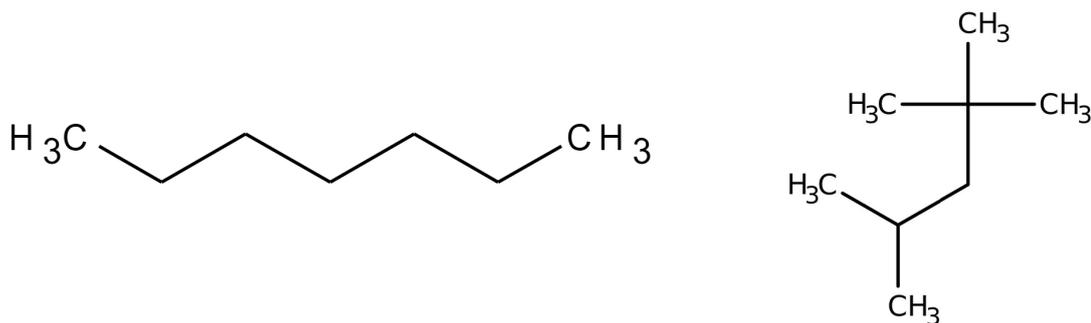


Figura 1.10. Struttura molecolare di eptano (a sinistra) ed isoottano (a destra)

velocità di rotazione di 900 giri/minuto ed anticipo di accensione variabile (entrambe in condizioni di temperatura della miscela carburata e temperatura e umidità dell'aria aspirata controllate). Date le condizioni del test, il metodo RON restituisce un numero di ottani maggiore rispetto al metodo Motor, la differenza viene definita 'sensibilità', tanto maggiore è la differenza tanto più la benzina è sensibile a variazioni di condizioni operative. Il numero RON si correla meglio alle condizioni operative a basse velocità, in condizioni di detonazione lieve, il MON invece alle condizioni di più alto carico, alta velocità e maggiore intensità di detonazione.

L'attenzione dei ricercatori verso la fisica delle benzine, quindi la termodinamica del getto, e le proprietà evaporative è cresciuta solo nel recente periodo, proprio per rispondere ai bisogni di messa a punto dei motori LTC. Sino a pochi anni fa, prima che vi fosse la necessità di sviluppare motori ad iniezione diretta, il focus era incentrato esclusivamente nel ricercare surrogati capaci di replicare il comportamento chimico delle benzine, tanto che era sufficiente simulare la benzina con un solo composto: l'isottano, ovvero si immaginava la benzina come ben rappresentata da una singola sostanza pura. Sebbene l'isottano sia una buona approssimazione del comportamento chimico della benzina, la ricerca negli anni ha necessitato di una sempre maggiore precisione. Nacquero dapprima i surrogati binari PRF (Primary Reference Fuel), composti esclusivamente da isottano ed n-eptano in diverse percentuali sempre per i motori PFI (port fuel injected). Col susseguirsi degli anni e con il crescente interesse dell'opinione pubblica nel contenere il più possibile il particolato fu necessario introdurre un idrocarburo più pesante degli altri, meno volatile, capace quindi di essere un rappresentante di quelle molecole alto bollenti responsabili della formazione di particolato (soot): il toluene. Il particolato infatti

si genera nelle fasi finali della combustione prevalentemente a causa degli aromatici, meno volatili, dei quali il toluene è il più presente nelle benzine: nascono i surrogati ternari TPRF (Toluene Primary Reference Fuel), composti da isottano, n-eptano e toluene. In tempi più recenti, con l'avvento del downsizing, quindi con la necessità di avere motori di ridotta cubatura e dotati di turbocompressore, è stato necessario introdurre carburanti a più elevato numero di ottani, l'incremento è stato ottenuto tramite l'aggiunta di etanolo come additivo alle benzine (E5, E10, E85). L'etanolo si posiziona al di sopra dell'isottano con un RON pari a 109, quindi una capacità anti-detonante superiore alle convenzionali benzine il cui RON è inferiore a 100. Grazie a questo additivo è stato possibile omologare dei motori ad alta efficienza che altrimenti avrebbero sofferto largamente di detonazione. Si è passati quindi alla necessità di modellare le benzine come dei surrogati quaternari: gli ETRF (Ethanol Toluene Reference Fuel) contenenti anche l'etanolo oltre ai già presenti isottano, n-eptano e toluene.

Riassumendo, per una predizione ottimale dei fenomeni di evaporazione dei combustibili in ambiente di calcolo CFD è necessario avere dei surrogati con un numero di componenti puri compatibile con i tempi di calcolo (6/9 composti puri), capaci di predire il comportamento fisico evaporativo della benzina. Per servire a questo scopo, i ricercatori hanno individuato una serie di proprietà chimiche e fisiche delle benzine che i surrogati devono replicare con precisione [6]: il numero di ottani, espresso secondo i numeri RON e MON, due proprietà imprescindibili per la caratterizzazione del combustibile e che devono essere paragonabili a quelli di una benzina commerciale, la densità, la Reid Vapor Pressure (RVP) che è anche un ottimo indice di come evapora la benzina a distributore durante il rifornimento, una composizione chimica che non si discosti dai reali valori e la volatilità, quest'ultima derivante dall'analisi della curva di distillazione della benzina. La curva di distillazione rappresenta l'andamento della temperatura dei vapori di distillazione in funzione della percentuale di massa evaporata durante un processo di distillazione in laboratorio. Il range di ebollizione fornisce informazioni sulla composizione, le proprietà e il comportamento del combustibile durante lo stoccaggio e l'uso. In particolare si ottengono indicazioni sulla prima evaporazione della benzina osservando l'evoluzione della temperatura dallo 0% fino al 10% della massa evaporata, indicazioni sull'evaporazione "media" della benzina nel range 30% fino a 50% come anche indicazioni sull'evaporazione tardiva della benzina quindi quella da wall-film osservando la temperatura nell'ultima parte del grafico (figura 1.11). Per queste ragioni diventa fondamentale saper

replicare la curva di distillazione di miscele di combustibili; tuttavia, la temperatura di ebollizione non è una proprietà additiva, è necessario realizzare un modello in grado di replicare il processo di distillazione che avviene in laboratorio e che fornisca come output la curva di distillazione.

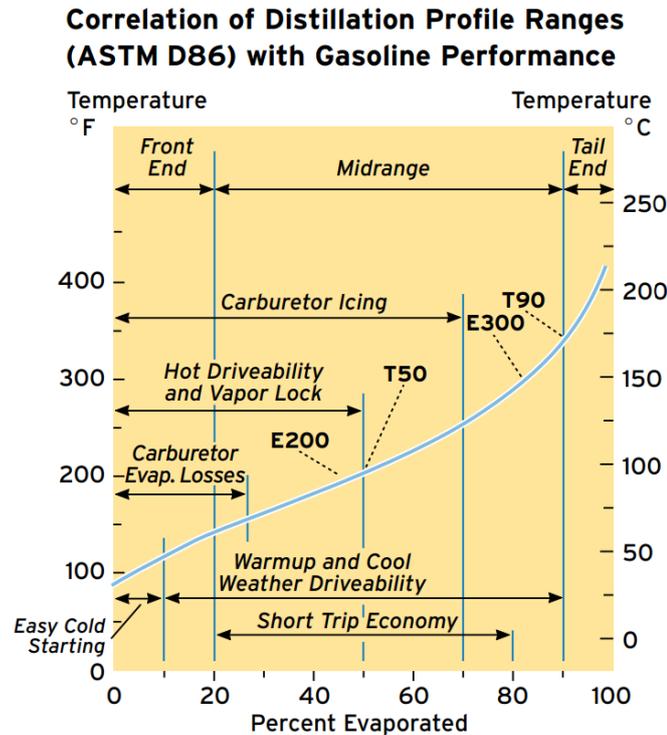


Figura 1.11. Esempio di curva di distillazione. Immagine da: <https://web.archive.org/web/20170404183318/https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/motor-gas-tech-review.pdf>

1.4 L'etanolo come combustibile rinnovabile

Nell'ottica di voler ridurre le emissioni di CO₂ una delle strade percorribili è lo sviluppo di carburanti ecologici, quindi di natura non fossile che possano rimpiazzare le benzine negli attuali motori a combustione interna. Nell'America del sud già dagli anni Sessanta si è diffuso largamente l'uso di bioetanolo come componente delle benzine grazie ad un costo inferiore. Il bioetanolo (etanolo o semplicemente alcool) è ottenuto dalla fermentazione di biomasse, prevalentemente prodotti agricoli ricchi in zucchero oppure da alghe. Gli attuali motori disponibili in commercio in Brasile

sono capaci di funzionare correttamente sia con benzina tradizionale che etanolo oppure con una miscela dei due. Il bioetanolo risulta quindi una valida alternativa ai combustibili fossili siccome non viene prodotto estraendo petrolio dall'entroterra e pertanto non c'è un trasferimento di carbonio dal sottosuolo all'atmosfera, risultando quindi in un bilancio nullo di CO₂. Il carbonio presente nell'etanolo è stato sottratto dall'ambiente durante la crescita della pianta. Tuttavia, il bioetanolo non può essere utilizzato negli attuali motori nello stato in cui viene prodotto, ma deve essere disidratato, cioè deve essere rimossa l'acqua che si trova in soluzione assieme all'etanolo. Il processo di disidratazione è fortemente energivoro, ed impatta negativamente sulla validità ecologica dell'etanolo come combustibile, il "costo" in CO₂ della produzione del bioetanolo è tanto maggiore tanto più l'energia utilizzata durante la disidratazione proviene da fonti fossili. I tempi per la quasi sostituzione della produzione elettrica con fonti rinnovabili differisce tra paese a paese, ma l'ordine è di diversi decenni. Non è quindi possibile aspettare che la disidratazione diventi un processo più ecologico. L'obiettivo rimane quello di ridurre le emissioni di CO₂ e in quest'ottica è necessario sviluppare motori in grado di sfruttare l'etanolo idratato, in un primo momento anche solo come additivo nelle benzine tradizionali. L'etanolo vanta un elevato numero di ottani (RON=109) che può consentire di recuperare almeno in parte la perdita di potere calorifico dalla sua aggiunta alla benzina.

1.5 Miscele azeotropiche

Come precedentemente accennato, al fine di sviluppare delle camere di combustione in grado di sfruttare la stratificazione della carica, è fondamentale conoscere sia la pressione di saturazione che la temperatura di ebollizione delle benzine. Più precisamente dei surrogati delle benzine, infatti saranno questi ad essere utilizzati durante la fase di simulazione in ambiente virtuale. Le miscele acqua-etanolo come le miscele di idrocarburi sono soluzioni azeotropiche.

Secondo la legge di Raoult la tensione di vapore di un liquido in una miscela, ad una data temperatura T, è proporzionale alla tensione di vapore del liquido puro e alla sua frazione molare (1.2):

$$p_i = x_i \cdot p_{sat} \tag{1.2}$$

Questa legge non è valida per una soluzione azeotropica, dove tra le molecole delle due o più sostanze che la compongono si manifestano fenomeni di attrazione o repulsione dovuti alla formazione di legami intermolecolari. Per tale ragione la legge di Raoult non descrive correttamente il comportamento di un azeotropo. La pressione di saturazione di una miscela azeotropica non è una funzione lineare dipendente dalla composizione, ma ha un andamento che deve essere modellato in base al tipo di sostanze che compongono la miscela e da come queste interagiscono fra di loro.

Nelle miscele liquide la temperatura di ebollizione non è un valore costante dipendente esclusivamente dalla pressione bensì una funzione anche della composizione e va quindi aggiornata man mano che la miscela evapora. Se in aggiunta la miscela è azeotropica (ad esempio miscela acqua-etanolo-idrocarburo) la temperatura di ebollizione del liquido potrebbe essere superiore (azeotropo di massima) o inferiore (azeotropo di minima) alle singole temperature di ebollizione dei composti puri.

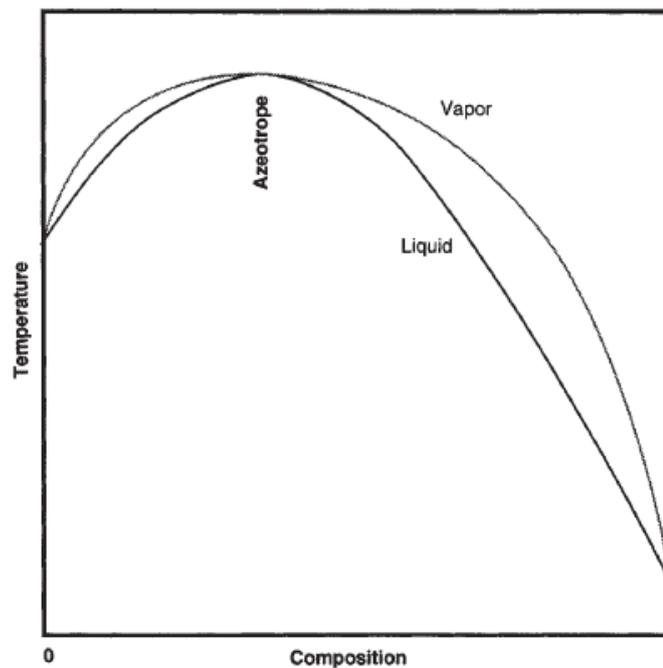


Figura 1.12. Andamento qualitativo della temperatura di ebollizione di azeotropo di massima. Immagine da: [3]

1.6 Obiettivo tesi

L'obiettivo della tesi è lo sviluppo di un codice tramite il linguaggio di programmazione Python in grado di replicare il processo di distillazione che avviene in laboratorio e che fornisca come output la curva di distillazione di una miscela di combustibile. La procedura di distillazione di riferimento è quella descritta dalla normativa D86 della American Society for Testing and Materials (ASTM). L'output del codice sviluppato è una curva di distillazione della miscela di combustibile, che rappresenta l'andamento della temperatura in funzione della massa di liquido evaporata, la temperatura di distillazione può essere successivamente fornita a degli algoritmi di generazione di surrogati che restituiscano delle miscele utilizzabili nelle simulazioni in ambiente virtuale CFD. L'approccio di studio azeotropico è di fondamentale importanza per la corretta descrizione delle moderne benzine contenenti etanolo, che altrimenti non verrebbero caratterizzate correttamente ed allo studio di benzine contenenti etanolo idratato, di grande interesse per lo sviluppo di benzine ecologiche.

Capitolo 2

Metodologia

2.1 Descrizione generale e procedura sperimentale

Il test descritto nella normativa ASTM D86 consiste nella distillazione a pressione atmosferica di prodotti petroliferi utilizzando un'apparato di distillazione di laboratorio; tra i combustibili che vengono caratterizzati si trovano: benzine aeronautiche, combustibili per turbine aeronautiche, diesel e miscele di biodiesel, cherosene, combustibili marini e benzine per uso automotive. Il test restituisce la curva di distillazione della miscela di combustibile che è stata presa in esame. Nel 2008 è stato condotto uno studio che ha coinvolto 11 diversi laboratori inviando 15 set di dati e 15 diversi campioni di miscele etanolo-carburante contenenti 25%, 50% e 75% in volume di etanolo. I risultati indicano che i limiti di ripetibilità di questi campioni sono comparabili o entro la ripetibilità pubblicata del metodo. Su questo base, si può concludere che il metodo di prova D86 è applicabile a miscele etanolo-carburante come E75, E85 o altre miscele etanolo-carburante con più del 10% in volume di etanolo (<https://www.astm.org/d0086-12.html>).

La determinazione delle caratteristiche di distillazione delle miscele di idrocarburi liquidi viene generalmente eseguita in un apparato di distillazione costituito da un'ampolla di distillazione che contiene il campione da testare, un condensatore immerso in un bagno di raffreddamento per condensare i vapori prodotti, una sorgente di calore, un cilindro graduato ricevente e un dispositivo misuratore di temperatura. Una tipica disposizione può essere vista in (figura 2.1) e una versione commerciale automatizzata mostrata in (figura 2.2).

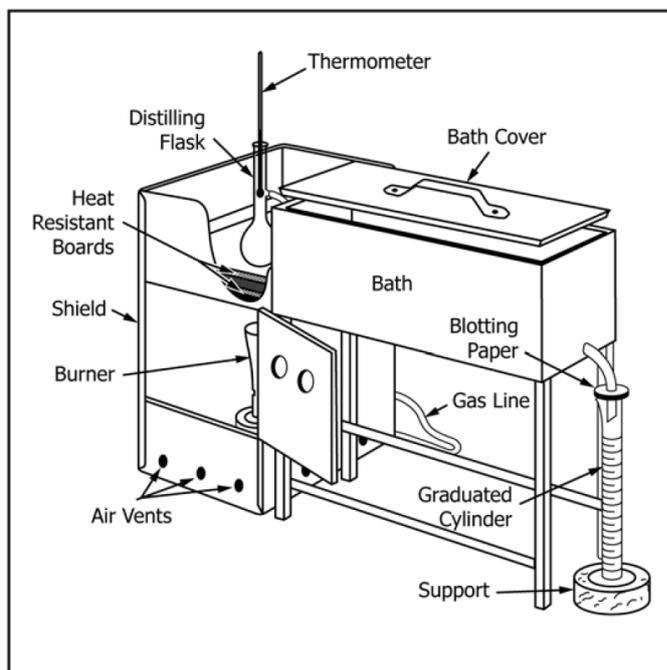


Figura 2.1. Assieme dell'apparato di distillazione avente bruciatore a gas

La bolla di distillazione viene riempita con 100 ml di liquido da distillare (figura 2.3) ed una volta acceso il riscaldatore viene regolato manualmente (o automaticamente) il calore apportato al fine di mantenere una portata di liquido in uscita dal condensatore tra i 4 ed i 5 ml/min. Il tasso di distillazione deve essere mantenuto quanto più costante possibile durante tutta la durata del test, questo per garantire la maggiore precisione nei risultati. La temperatura viene registrata dal momento nel quale il 5% del volume iniziale viene raccolto nel cilindro ricevitore. Se non viene richiesto diversamente devono essere registrate le temperature segnate dallo strumento di misurazione ogni qual volta viene recuperato un ulteriore 5% di volume distillato. Le prime specie ad abbandonare l'apparato di distillazione sono quelle più volatili e basso bollenti, mentre le specie più alto bollenti sono le ultime ad abbandonare l'apparato. Per questa ragione diventa necessario incrementare progressivamente il calore fornito all'ampolla, infatti all'incrementare della concentrazione di specie meno volatili aumenta l'energia richiesta per vaporizzare la stessa quantità di liquido, siccome la portata deve rimanere costante, la potenza termica fornita deve aumentare. L'ultima regolazione di calore viene effettuata quando nella bolla di distillazione rimangono 5 ml di liquido, considerando 1.5 ml di fluido ancora



Figura 2.2. I sistemi di distillazione automatizzata misurano e registrano automaticamente la temperatura associata ai corrispondenti volumi recuperati nel cilindro graduato del ricevitore

all'interno del distillatore, i 5 ml nella bolla corrispondono a circa 93.5 ml nel cilindro ricevitore. Dopo l'ultima regolazione di temperatura se si continua a fornire calore la temperatura sale ulteriormente, questo perché una ridotta quantità di fluido sarà presente sul fondo e l'ampolla e le pareti si scaldano maggiormente. Se il liquido in esame contiene specie molto volatili l'ampolla potrebbe asciugarsi, ma il vapore e le pareti dell'ampolla continuerebbero a scaldarsi fornendo una temperatura più alta rispetto a quella in cui il liquido era interamente evaporato. Per queste ragioni nella scrittura del modello di distillazione verranno escluse dallo studio dei risultati le temperature registrate al di fuori del range 10-90% del volume evaporato.

La posizione del sensore di temperatura ricopre un ruolo fondamentale nel test D86, tipicamente viene disposto nella parte superiore dell'ampolla di distillazione come mostrato in (figura 2.4), in questo caso la temperatura registrata è quella dei vapori prodotti dall'ebollizione che hanno subito un raffreddamento durante la risalita nella bolla di distillazione a causa della minor temperatura delle pareti in pyrex. Un secondo possibile posizionamento è quello in cui il sensore di temperatura è immerso nel liquido sul fondo della bolla, in questo scenario la temperatura registrata

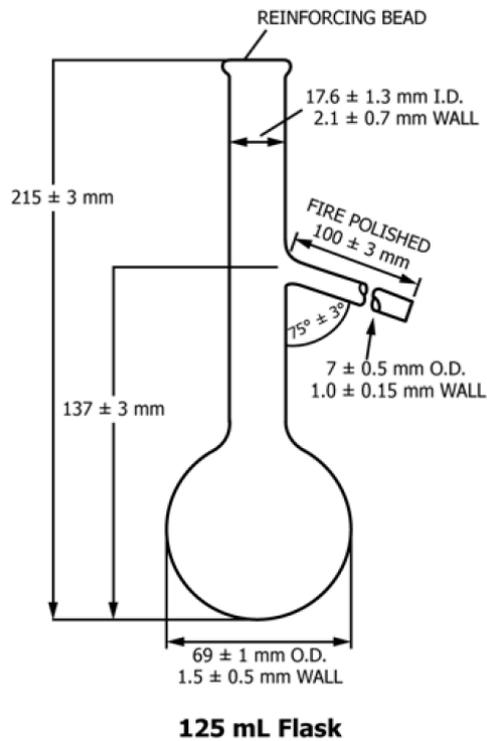


Figura 2.3. Le dimensioni dell'ampolla di distillazione secondo la normativa ASTM D86

è quella del liquido, che tipicamente è di svariati gradi più alta di quella dei vapori. Tuttavia questa seconda disposizione si accompagna a delle difficoltà pratiche di misurazione, la formazione di bolle dovuta al cambiamento di fase rende complicata la misurazione e richiede attrezzature più costose. Per queste ragioni la configurazione spesso utilizzata è quella con il sensore in cima alla bolla di distillazione, appena prima della gola di ingresso al condensatore (figura 2.4).

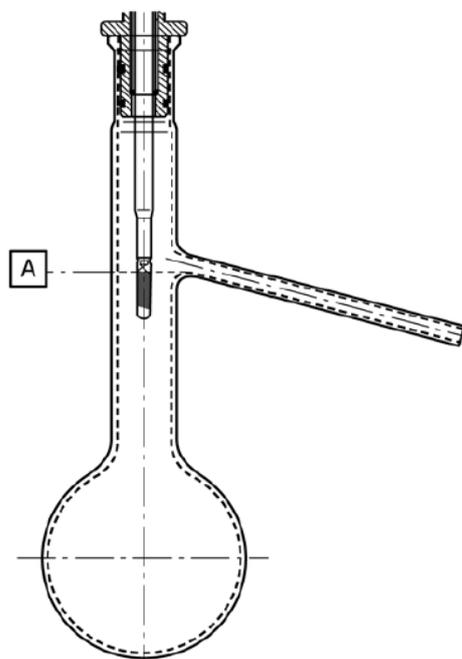


Figura 2.4. Posizione raccomandata per il sensore di temperatura

2.2 Modello Virtuale del test D86

In questa sezione verranno descritti gli approcci adottati per la modellazione del test di distillazione D86. È però necessario definire prima alcuni concetti ed equazioni fondamentali che sono stati utilizzati nel processo di modellazione, partendo dal fattore di comprimibilità, introducendo poi il teorema degli stati corrispondenti di Van der Waals, il fattore acentrico di Pitzer e le equazioni di stato.

2.2.1 Fattore di comprimibilità

Il fattore di comprimibilità (Z) è una grandezza adimensionale che indica di quanto il comportamento di un gas reale si discosta dal comportamento di un gas perfetto (si definisce perfetto un gas in cui l'interazione tra le molecole è trascurabile, il volume molare delle molecole è trascurabile e gli urti con le pareti del recipiente sono perfettamente elastici), viene definito come il rapporto fra il volume occupato da un gas reale ed il volume occupato da un gas perfetto nelle stesse condizioni di

temperatura e pressione (2.1):

$$Z = \frac{V}{V_{ideal}} \quad (2.1)$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti (2.2):

$$V_{ideal} = \frac{nRT}{P} \quad (2.2)$$

L'equazione di stato per gas reali assume la forma (2.3):

$$PV = ZnRT \quad (2.3)$$

Definita anche come equazione di stato ingegneristica, per $Z=1$ l'equazione collassa alla legge dei gas perfetti, infatti per un qualunque gas perfetto $Z=1$.

2.2.2 Il teorema degli stati corrispondenti

Il teorema degli stati corrispondenti, formulato da Van der Waals, si basa sull'assunto che a parità di grandezze ridotte, il comportamento di qualunque fluido rispetto alle condizioni di gas perfetto è identico. Le grandezze ridotte sono una misura di quanto le condizioni di una sostanza differiscano dalle rispettive condizioni critiche:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (2.4a)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.4b)$$

$$\bar{v}_r = \frac{\bar{v}}{\bar{v}_c} \quad (2.4c)$$

Dove:

- P_c = pressione critica
- T_c = temperatura critica
- \bar{v}_c = volume specifico critico

Nel teorema degli stati corrispondenti si assume che quando due sostanze sono nelle stesse condizioni ridotte hanno approssimativamente lo stesso fattore di comprimibilità e per questa ragione differiscono circa allo stesso modo dall'idealità. Il teorema degli stati corrispondenti risulta di grande interesse pratico perché consente di avere una correlazione che può andare a descrivere il comportamento di fluidi di cui si ha una ridotta conoscenza, anche per le miscele avendo cura però di ridefinire opportunamente i valori equivalenti di temperatura e pressione critiche pesandole sulle frazioni molari della specie.

2.2.3 Fattore acentrico

Il fattore acentrico (ω) è un concetto che fu introdotto per la prima volta da Pitzer nel 1955, e si è dimostrato estremamente utile nella caratterizzazione delle sostanze, tanto da essere affiancato a proprietà comuni come il peso molecolare, il volume critico, la temperatura critica e la pressione critica. Pitzer dedusse questa proprietà dall'osservazione delle curve di tensione di vapore di varie sostanze. La relazione che lega il logaritmo della pressione ridotta ed il reciproco della temperatura ridotta è approssimativamente lineare (2.5):

$$\log_{10}P_r = a\left(\frac{1}{T_r}\right) + b \quad (2.5)$$

Se il teorema degli stati corrispondenti di Van der Waals fosse vero per tutte le sostanze, i parametri 'a' e 'b' dovrebbero essere sempre gli stessi, tutte le curve di tensione di vapore di ogni sostanza dovrebbero sovrapporsi. Tuttavia questo non è sempre vero, solamente alcuni gas seguono questa legge con buona approssimazione, si tratta di 3 gas nobili: l'Argon, il Krypton e lo Xenon. Questo consente di utilizzare questi gas nobili come riferimento per valutare quanto le varie sostanze si comportano in accordo con il principio degli stati corrispondenti. Analizzando i 3 gas nobili Pitzer si accorse che il valore di $\log_{10}P_r = -1$ veniva raggiunto in tutti i casi a circa $T_r = 0.7$. Ciò che Pitzer concluse fu che se una sostanza in una condizione in cui la T_r è pari a 0.7 mostra un valore di pressione di vapore tale che $\log_{10}P_r = -1$, allora tale sostanza si comporta come uno dei 3 gas nobili e quindi in accordo con il teorema degli stati corrispondenti. In caso contrario viene calcolata la differenza (2.6):

$$\omega = -\log_{10}P_r|_{T_r=0.7} - 1 \quad (2.6)$$

Pitzer nomina questa differenza 'fattore acentrico' (ω) della sostanza. Argon, Krypton e Xenon hanno per definizione un fattore acentrico pari a zero ($\omega=0$), queste e tutte le sostanze con un fattore acentrico pari a zero vengono dette sostanze 'semplici'. Il fattore acentrico è anche misura della non sfericità della molecola, tanto più la molecola è sferica tanto minore è il fattore acentrico.

2.2.4 Equazione di stato

Assumendo di essere in una condizione di equilibrio, le tre proprietà necessarie a descrivere lo stato di un sistema sono: pressione, temperatura e volume. Per studiare

il comportamento del sistema, è necessario formulare un'equazione capace di mettere in relazione queste tre grandezze nella forma $f(P, T, V) = 0$. Si definisce così una equazione di stato (EOS): 'un equazione di stato è una relazione semi-empirica tra pressione, temperatura e volume di una sostanza pura'. L'applicazione delle EOS alle miscele richiede una variabile aggiuntiva, la composizione, applicando la regola delle miscele si può estendere una EOS ad una miscela. La forma funzionale di una equazione di stato può essere espressa come (2.7):

$$f(P, T, V, a_k = 1, n_p) = 0 \quad (2.7)$$

Dove a_k rappresenta i parametri della equazione di stato e n_p ne rappresenta il numero di parametri, maggiore n_p , maggiore è la complessità della EOS e in linea teorica maggiore è la precisione (spesso una EOS più semplice può svolgere il suo compito molto bene). Per una data massa di gas perfetto, il volume è inversamente proporzionale alla pressione (a temperatura costante) (2.8):

$$v \propto \frac{1}{P} \quad (2.8)$$

Questa relazione è nota come legge di Boyle. In aggiunta, il volume è direttamente proporzionale alla temperatura (a pressione costante) (2.9):

$$v \propto T \quad (2.9)$$

Questa relazione è nota come legge di Charles. Unendo le due leggi e aggiungendo 'R' (costante universale dei gas) come costante di proporzionalità, si ottiene la seguente formulazione (2.10):

$$Pv = nRT \quad (2.10)$$

Nota come equazione di stato dei gas perfetti oppure legge dei gas perfetti. Questa relazione risulta essere abbastanza accurata nel descrivere i gas reali in condizioni di bassa pressione ed alta temperatura, dove le particelle del gas sono distanti l'una dall'altra. In queste condizioni l'interazione tra le particelle è ridotta al minimo e il comportamento del gas è vicino all'idealità. L'equazione di stato dei gas perfetti è un'ottima base per comprendere il comportamento dei gas, ed è per tale ragione ampiamente utilizzata in ambito ingegneristico; tuttavia, la realizzazione del modello di distillazione è un'applicazione particolare che richiede una maggiore complessità e precisione, infatti l'equazione di stato dei gas perfetti generalmente sovrastima i valori reali di pressione e temperatura. La sovrastima di queste due grandezze deriva

dal fatto che in natura gas perfetti non esistono, in qualunque fluido le molecole si attraggono l'una con l'altra in diversa misura, hanno un certo numero di collisioni ed un proprio volume che occupano nello spazio. Il primo ad introdurre una stima di queste caratteristiche fu Van der Waals, che formulò un'equazione di stato contenente due parametri aggiuntivi, detti 'costanti di van der Waals': la costante 'a', legata all'intensità dell'interazione tra le molecole e la costante 'b' ('covolume') che esprime il volume occupato dalle molecole stesse. I valori numerici di a e di b sono facilmente ricavabili dalle caratteristiche critiche della sostanza (temperatura critica e pressione critica). L'equazione di stato formulata da Van der Waals è una equazione di stato cubica siccome è un polinomio del terzo ordine in volume molare (2.11):

$$\bar{v}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{v}^2 + \left(\frac{a}{P}\right)\bar{v} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (2.11)$$

Sostituendo la definizione di fattore di comprimibilità (2.12),

$$Z = \frac{P\bar{v}}{RT} \quad (2.12)$$

nell'equazione di stato (2.11), si ottiene un polinomio di terzo grado in Z (2.13):

$$Z^3 - \left(1 + \frac{bP}{RT}\right)Z^2 + \left(\frac{aP}{R^2T^2}\right)Z - \frac{abP^2}{(RT)^3} = 0 \quad (2.13)$$

Un'equazione algebrica del terzo ordine ha tre radici, questo nel caso di un'equazione di stato significa che per un dato valore di pressione si ottengono tre valori di volume molare (oppure di fattore di comprimibilità) (figura 2.5). La radice dal valore minore è quella relativa alla fase liquida \bar{v}_{liq}^- , mentre la radice dal valore più alto rappresenta la condizione della fase gassosa \bar{v}_{gas}^- . La radice intermedia viene sempre scartata in quanto non ha un significato fisico. In un'equazione di stato cubica si ottengono tre radici reali distinte solo nella condizione sub-critica ($T < T_c$), questo perché la forma ad 'S' si ottiene solo durante il cambiamento di fase. In condizioni supercritiche l'equazione cubica avrà una radice reale e due radici complesse coniugate, siccome vengono valutate grandezze fisiche (densità, volumi, fattori di comprimibilità), solo le radici reali sono di interesse. Unica eccezione il punto critico ($T = T_c, P = P_c$), in cui l'equazione di stato restituisce tre radici uguali e reali.

Ad oggi l'equazione di stato di Van der Waals non viene più utilizzata in ambito pratico, ma molte delle equazioni di stato che sono state sviluppate negli anni e che vengono utilizzate al giorno d'oggi derivano dall'equazione di stato di Van der Waals e ne conservano delle caratteristiche.

2.2.5 Equazione di stato Soave-Redlich-Kwong (1972)

Tutte le modifiche fatte all'equazione di stato di van der Waals nel corso degli anni si sono incentrate nello studio della dipendenza della costante 'a' rispetto alla temperatura. Soave espande la dipendenza del parametro 'a' anche al fattore acentrico ' ω ' di Pitzer, legando quindi il parametro 'a' anche alla sfericità delle molecole (2.14):

$$a = a(T, \omega) \quad (2.14)$$

Combinando questa dipendenza con l'equazione di stato di Redlich-Kwong (1949), Soave ottiene un'equazione di stato qualitativamente molto più precisa della equazione di Van der Waals, con un notevole miglioramento della fedeltà dei risultati con i dati sperimentali. L'equazione di stato SKR è data dall'espressione (2.15):

$$\left(P + \frac{a\alpha}{\bar{v}(\bar{v}-b)}\right)(\bar{v}-b) = RT \quad (2.15)$$

dove,

$$\alpha = \left[1 + (0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2)(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \quad (2.16)$$

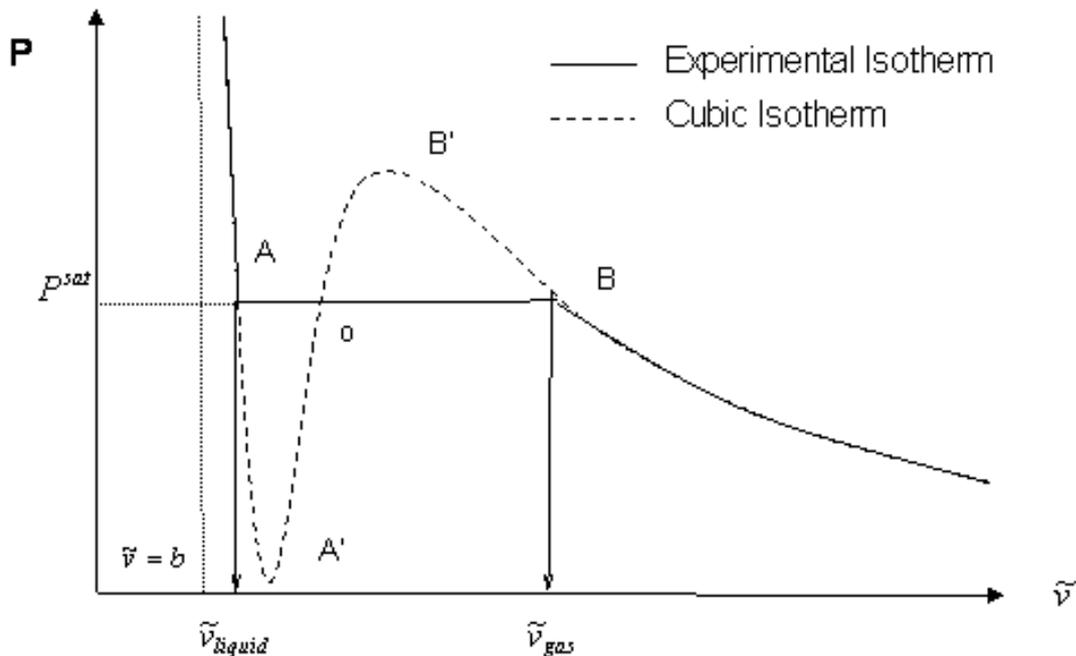


Figura 2.5. Curva ad 'S' caratteristica di un'equazione di stato cubica

$$a = 0.427480 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.17)$$

$$b = 0.086640 \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.18)$$

Introducendo la definizione del fattore di comprimibilità ($Z = \frac{P\bar{v}}{RT}$), si ottiene (2.19):

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.19)$$

dove,

$$A = \frac{aP\alpha}{R^2 T^2} \quad (2.20)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.21)$$

Le relazioni presentate sono per sostanze pure, per estendere queste equazioni alle miscele è necessario fare uso di una regola delle miscele per calcolare i parametri 'a' e 'b', che sono funzioni delle proprietà delle sostanze pure. La regola delle miscele utilizzata è quella proposta da Van der Waals (2.23):

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (2.22)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (2.23)$$

2.2.6 Approccio di modellazione 1

Come precedentemente anticipato nell'introduzione l'obiettivo della tesi è lo sviluppo e la validazione di un modello numerico capace di replicare il test di riferimento ASTM D86, che fornisca la curva di distillazione e la pressione di equilibrio di miscele combustibili per applicazioni automotive. Il modello sviluppato è zero-dimensionale, significa che le grandezze sono indipendenti dalla posizione, il comportamento delle variabili verrà studiato nel tempo come se il sistema si concentrasse in un unico punto. Ciò è assolutamente differente da quanto accade realmente, tuttavia risulta un buon modo per studiare i fenomeni evaporativi ed i risultati sono coerenti con la realtà. Nello sviluppo del modello è stata fatta una seconda assunzione: che tutto il vapore che si va formando esce dall'ampolla e condensa nel tubo condensatore, per poi cadere nel cilindro di raccolta. Si esclude quindi la condensa che si forma

nell'ampolla di distillazione e che ricadrebbe nel liquido che si trova sul fondo dell'ampolla. Il codice restituisce come output la curva di distillazione di una miscela di composti puri, cioè l'andamento della temperatura di ebollizione rispetto alla percentuale di volume evaporato. Come input vengono richiesti i composti puri che formano la miscela e le rispettive frazioni molari (in alternativa anche le frazioni in volume o in massa). Il processo di distillazione viene suddiviso in 98 'step', ad ognuno dei quali è associato un incremento del 1% delle moli di liquido evaporate, partendo da un valore iniziale pari allo 0% per finire con un valore del 99%. Per ogni 'step', viene trovata la soluzione ricavando la radice di un sistema di equazioni. Le incognite del sistema sono $2 \cdot n + 2$, dove 'n' indica il numero di composti puri che formano la miscela in esame. Le incognite sono: il vettore x , associato alle concentrazioni molari dei composti puri nel liquido, il vettore y , associato alle concentrazioni molari dei composti puri nel vapore, la temperatura di ebollizione ed il fattore di comprimibilità (Z). All'interno del codice si impone l'avanzamento del processo di distillazione mediante un ciclo *for*, con un iterazione per ognuno degli 'step' definiti. Ad ognuna delle iterazioni la percentuale di moli di liquido evaporate incrementa dell'1%. La temperatura di ebollizione viene ricavata imponendo per ogni iterazione del ciclo *for* una condizione di equilibrio tra la fase liquida e quella vapore, viene poi salvata in un vettore ed utilizzata per la stampa della curva di distillazione. Per tenere in considerazione la non-idealità della miscela, l'equilibrio liquido-vapore viene studiato con una delle due diverse relazioni (2.24a)(2.24b):

$$y_i \phi_{V,i} P_{atm} = x_i \phi_{L,i} P_{atm} \quad (2.24a)$$

$$y_i \phi_i P_{atm} = x_i \gamma_i P_{sat,i} \quad (2.24b)$$

dove x_i e y_i indicano la concentrazione in moli di fase liquida e vapore dell'i-esima specie in soluzione, ϕ_i e γ_i rispettivamente il coefficiente di fugacità ed il coefficiente di attività dell'i-esima specie ed infine P_{sat} la pressione di saturazione dell'i-esimo componente in fase liquida alla temperatura T_{boil} . Le equazioni (2.24a) (2.24b) descrivono la condizione di equilibrio tra la fase liquida ed il vapore sul pelo libero del liquido, e viene rimpiazzata alla legge di Raoult (1.2). I coefficienti di fugacità ed i coefficienti di attività sono dei termini adimensionali da associarsi ad ognuno dei componenti puri della miscela rispettivamente in fase vapore ed in fase liquida, e quantificano la deviazione del comportamento dei fluidi rispetto alla dalla legge di Raoult. L'equazione (2.24a) è priva dei coefficienti di attività, e fa uso dei coefficienti di fugacità sia per la fase vapore, sia per la fase liquida ed è chiamata

'dual-fugacity'. Questo metodo non tiene però conto delle forze attrattive e repulsive che si sviluppano tra le molecole di liquido e per questa ragione non risulta sufficientemente preciso per lo studio di miscele contenenti ossigenati, tra cui l'etanolo. La ragione è da ricercarsi nella polarità dei composti puri presenti nei combustibili: gli idrocarburi contenuti nei carburanti automotive sono apolari, o debolmente polari mentre gli ossigenati sono fortemente polari per via del gruppo -OH. Nella logica della riduzione dell'emissione di CO₂ le moderne benzine per uso automotive vengono additivate con percentuali di etanolo piuttosto elevate (dal 5% in volume fino all'85%), e diventa d'obbligo per i ricercatori poter analizzare queste miscele. Per questo motivo vengono introdotti nell'equilibrio i coefficienti di attività, i quali tengono conto dell'interazione tra le molecole del liquido, rendendo il modello di distillazione capace di predire con maggiore accuratezza la temperatura di ebollizione di una miscela contenente ossigenati. Il modello facente uso dell'equazione di equilibrio (2.24a) verrà utilizzato nell'analisi dei risultati per verificare se l'utilizzo dei coefficienti di attività (nel modello avente l'equazione (2.24b)) migliora la precisione del codice nel replicare la curva di distillazione di miscele contenenti ossigenati.

Per il calcolo dei coefficienti di fugacità, si fa uso dell'equazione di stato Soave-Redlich-Kwong (SKR)(2.25), dove Z è il coefficiente di comprimibilità, A (2.20), B (2.21), a (2.17) e b (2.18) sono dei parametri dell'equazione di stato SKR:

$$\phi_i = \exp \left[\beta_i(Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B}(\alpha_i - \beta_i) \ln \left(1 - \frac{B}{Z} \right) \right] \quad (2.25)$$

Il parametro β_i è funzione della composizione dei vapori y e del covolume b mentre il parametro α è funzione del parametro a e della composizione sempre dei vapori y . I coefficienti di attività vengono ricavati secondo l'approccio UNIFAC.

2.2.7 Group-contribution e metodo UNIFAC

Per la correlazione di proprietà termodinamiche è spesso conveniente studiare le molecole come aggregati di gruppi funzionali, questi ultimi sono atomi o gruppi di atomi caratteristici che conferiscono particolari proprietà chimiche e fisiche ai composti che le contengono. L'approccio detto 'group-contribution' si basa sull'assunto che indipendentemente dal numero di sostanze che compongono la miscela, il numero di gruppi funzionali che sono contenuti è molto probabilmente inferiore. Se è possibile stabilire una relazione che lega una data proprietà fisica o chimica di un

fluido ai propri gruppi funzionali, si può derivare un metodo per predire la stessa proprietà per una vasta gamma di fluidi anche molto più complessi: la capacità termica ed il volume critico sono alcuni esempi delle proprietà stimabili studiando i gruppi funzionali. Il più grande vantaggio dei metodi 'group-parameter' risiede nel fatto che gli innumerevoli liquidi utili nell'industria possono essere scomposti in 30, 50 o al massimo 100 gruppi funzionali, rendendo possibile lo studio di miscele liquide complesse delle quali i dati sperimentali sono pochi, molto frammentati o addirittura inesistenti. Il maggior limite di questa teoria risiede nel fatto che è un'approssimazione della realtà, questo perché il contributo di un gruppo funzionale non è garantito che sia sempre lo stesso al cambiare della molecola di cui fa parte e del fluido in cui sono inserite, tuttavia l'esperienza dimostra che il contributo di un gruppo funzionale non è troppo differente se introdotto in composti appartenenti alla stessa famiglia, ad esempio il contributo di un gruppo carbonile inserito in un chetone, come può essere l'acetone, non è troppo diverso dal contributo che lo stesso produrrebbe se introdotto in un altro chetone, come il 2-butanone. Data la vastità delle possibili composizioni delle benzine in studio, il coefficiente di attività viene stimato secondo questo approccio, in particolare con il metodo detto UNIFAC da UNiversal Functional-group Activity Coefficients (Fredenslund, et al., 1975, 1977).

Nell'approccio UNIFAC il coefficiente di attività associato ad una molecola (γ) è dato da due contributi: uno relativo alla differenza di forma e dimensioni tra le molecole (γ_C), noto come parte 'combinatoria' ed uno relativo all'interazione tra le molecole del liquido (γ_R), detto parte 'residua' (2.26):

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (2.26)$$

Il termine combinatorio del coefficiente di attività viene calcolato secondo la relazione (2.27):

$$\ln\gamma_i^C = \ln\frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2}q_i\ln\frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_i \quad (2.27)$$

dove,

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad z = 10 \quad (2.28a)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.28b)$$

Nelle equazioni riportate x_i è la frazione molare dell'i-esimo componente puro, le sommatorie sono su tutti i componenti, compreso l'i-esimo. I parametri r_i e q_i

sono misura rispettivamente del volume molare di Van der Waals e della superficie molare dell'*i*-esima molecola (2.29):

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \quad q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (2.29)$$

$\nu_k^{(i)}$ è pari al numero di gruppi funzionali 'k' nell'*i*-esima molecola, perciò sarà sempre un numero intero. I parametri di gruppo Q_k ed R_k sono parametri legati rispettivamente all'area ed al volume del gruppo funzionale e sono dati tabulati [7]. La parte 'residua' dei coefficienti di attività viene calcolata tramite la seguente equazione (2.30):

$$\ln \Gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.30)$$

dove Γ_k è il coefficiente di residua attività del gruppo funzionale *k*-esimo e $\Gamma_k^{(i)}$ è il coefficiente di residua attività dello stesso gruppo funzionale *k*-esimo inserito in un liquido ideale formato esclusivamente da molecole del tipo *i* (quelle della sostanza pura di cui fa parte). Il termine $\Gamma_k^{(i)}$ risulta di grande importanza perché permette al coefficiente di attività di tendere all'unità quando la concentrazione dell'*i*-esimo componente tende all'unità ($x_i \rightarrow 1$). Il coefficiente di attività del gruppo *k*-esimo nella molecola *i*-esima è funzione del tipo di molecola in cui si trova. Il coefficiente di attività del gruppo *k* ($\Gamma_k^{(i)}$) si ottiene dalla seguente equazione (2.32):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_m \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.31)$$

dove le somme sono fra tutti i gruppi funzionali presenti nel liquido. θ_m rappresenta la frazione superficiale dell'*m*-esimo gruppo ed il calcolo per ricavarlo è simile a quello per θ_i (2.28):

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.32)$$

dove X_m è la frazione molare dell'*m*-esimo gruppo nella miscela. Mentre il parametro di interazione di gruppo Ψ_{mn} è dato da (2.33):

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (2.33)$$

in cui U_{mn} è misura dell'energia di interazione tra i gruppi m-esimo ed n-esimo. Il parametro a_{mn} viene detto 'parametro di mutua interazione' proprio perché è misura dell'interazione fra i diversi gruppi funzionali, è ottenuto da osservazioni sperimentali, ed inoltre va tenuto presente che $a_{mn} \neq a_{nm}$ (2.6). Anche questo parametro risulta tabulato in [7].

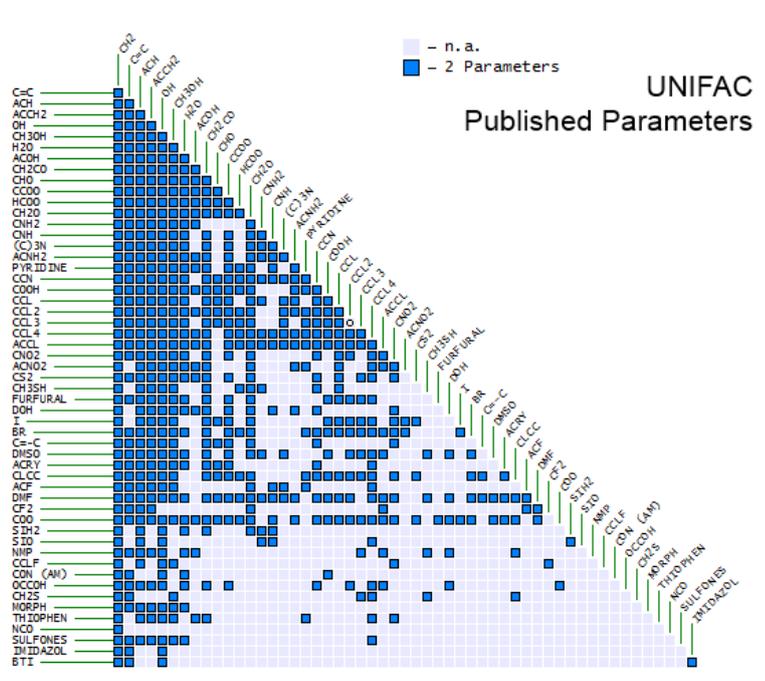


Figura 2.6. Tuttora non sono ancora disponibili i parametri di mutua interazione per tutti i possibili gruppi funzionali, tuttavia quelli già presenti sono completamente sufficienti per la descrizione dei combustibili

Il modello UNIFAC è stato pubblicato per la prima volta nel 1975 da Fredenslund, Jones e Prausnitz, un gruppo di ricercatori dell'Università della California. Successivamente loro e altri autori hanno pubblicato un'ampia gamma di articoli UNIFAC, estendendo le capacità del modello. Il modello UNIFAC implementato in questo codice è stato validato con un confronto rispetto a dati sperimentali e con il modello UNIFAC originale.

2.2.8 Primo equilibrio liquido-vapore

Nel modello dell'apparato di distillazione il primo equilibrio liquido-vapore, associato alla prima iterazione è separato dai successivi, questa scelta è stata presa perché

il raggiungimento del primo equilibrio, relativo ad una massa evaporata dello 0%, riguarda la formazione di una quantità di vapore impercettibile per cui si può assumere la composizione originale non sia cambiata significativamente in un primo momento e la concentrazione dei composti nel liquido non deve essere una variabile, è fissata come input e non è un grado di libertà sul quale il solutore può agire. Per questa ragione la prima iterazione ha necessariamente n incognite in meno rispetto alle iterazioni successive, passando quindi a $n+2$ incognite totali (y_i, T_{boil}, Z). Le equazioni saranno esattamente pari in numero alle incognite, quindi $n+2$.

Le n equazioni sono date dall'equilibrio liquido-vapore (2.24a), le restanti due dall'equazione di stato cubica SKR (2.19) e dall'equazione di bilancio di concentrazione, per la quale la somma delle concentrazioni dei composti puri nella miscela deve essere pari ad 1.0 (2.34):

$$\sum_i y_i = 1 \quad (2.34)$$

Il vettore delle soluzioni iniziali V_0 è composto in questo modo: i primi n elementi del vettore sono le concentrazioni in moli dei composti puri nel vapore (y_i), la temperatura di ebollizione T_i , ed il coefficiente di comprimibilità sono rispettivamente l'ultimo ed il penultimo elemento del vettore V_0 . Il valore iniziale delle y_i viene stimato secondo la definizione dei rapporti di equilibrio (2.35):

$$y_i = k_i x_i \quad (2.35)$$

dove x_i e k_i rappresentano rispettivamente la frazione molare ed il coefficiente di equilibrio dell' i -esimo componente puro nella miscela. Quest'ultimo viene stimato secondo la legge di Wilson (1968), che si è dimostrata sufficientemente precisa se la pressione a cui è sottoposto il fluido è sufficientemente bassa rispetto alla pressione critica dello stesso. Nel caso dell'apparato di distillazione oggetto di studio la pressione è costante, pari alla P_{atm} , per questa ragione la legge di Wilson è uno strumento utilizzabile per il calcolo dei coefficienti di equilibrio (2.36):

$$k_i = \frac{P_{c,i}}{P} \exp \left[5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right] \quad (2.36)$$

k_i è funzione di temperatura critica (T_c), pressione critica (P_c), e del fattore acentrico di Pitzer (ω). La stima iniziale della temperatura di ebollizione è data dalla media delle temperature di ebollizione (a pressione ambiente) dei singoli composti puri, ciascuna 'pesata' secondo la propria concentrazione molare nella soluzione liquida

($T_i = \sum_i T_{boil,i} x_i$). Il fattore di comprimibilità viene invece stimato inizialmente chiamando una funzione che trova la radice dell'equazione di stato cubica SKR. Il calcolo di Z richiede come input la composizione dei vapori e la temperatura; in questo caso, per la prima iterazione vengono forniti come input le stime appena condotte, quella secondo la legge di Wilson per la composizione dei vapori e la media pesata per la temperatura.

```

1 #####first mixture boling temperature (saturated liquid 100%)
2     if kk==0:
3         xi=x[:,0]
4         xi=xi.reshape(-1,1)
5         ti=np.sum(xi*tnb) #K, initial temperature
6 ##equilibrium ratios first try according to Wilson (low p, good as
   a start point)
7         for ii in range(n):
8             ki[ii]=(pc[ii]/p)*np.exp(5.37*(1+w[ii])*(1-tc[ii]/
   ti))
9             yi=ki*xi #initial vapour mole fraction since ki=yi/xi
10
11 ##initial compressibility factors calculation by solving SKR EOS
12     zvi=ZCALC(n,comps,R0,p,ti,yi)

```

Listing 2.1. Script delle stime iniziali della temperatura della composizione dei vapori e del fattore di comprimibilità

Una volta calcolati i parametri dell'equazione di stato SKR (2.19), il fattore di comprimibilità viene ottenuto mediante la funzione *roots* (proveniente dalla libreria gratuita *numpy* di Python) che restituisce la radici di un polinomio. Siccome in questo codice si fa uso dei coefficienti di attività per la fase liquida, viene richiesto solo il fattore di comprimibilità del vapore, che corrisponde alla radice reale dal valore maggiore. Il modello fa uso della funzione *fsolve* della libreria gratuita *scipy* disponibile per python. La funzione *fsolve* restituisce le radici di una equazione o di un sistema di equazioni non lineare, scritto nella forma $\text{func}(x)=0$, la soluzione viene trovata mediante un algoritmo di ricerca delle radici di Powell's modificato. Partendo da una stima iniziale delle radici del sistema (fornita in input dall'utente), il solutore eseguirà una serie di iterazioni atte a trovare una soluzione che soddisfi dei vincoli imposti dall'utente su numero massimo di iterazioni (5000) e tolleranza della soluzione (1×10^{-9}). Una volta definito il vettore delle condizioni iniziali, viene chiamata la funzione *fsolve*:

```

1 ##NUMERICAL SOLUTION
2     if kk==0:
3         V0=np.zeros([n+xx,1])
4         V0[-1]=ti
5         V0[-2]=zvi
6         V0[0:n]=yi
7         V0=V0[:,0]
8         V=fsolve(F,V0,xtol=mytol,maxfev=myiter)

```

La funzione *fsolve* effettuerà internamente diversi tentativi, chiamando più volte la funzione *F* (in cui si trovano le equazioni del modello) e facendo assumere diversi valori alle variabili a disposizione (x, y, T_{boil}, Z). Tanto più vicine alla realtà sono le condizioni iniziali, tanto più velocemente il solutore arriverà a convergenza. Una volta raggiunta la soluzione la funzione *fsolve* restituisce il vettore soluzione *V* contenente i valori delle $n+2$ variabili che azzerano la funzione *F*, nello stesso ordine con cui erano disposte nel vettore *V0*. Le $n+2$ equazioni interne ad *F* sono scritte nella forma $FOBJ[]=eq$, il return della funzione è una lista dei valori di tutte le $FOBJ[]$, questo serve all'algoritmo *fsolve* per verificare se la combinazione di variabili ha dato una soluzione pari a zero o sufficientemente prossima allo zero, in caso contrario effettuerà un ulteriore tentativo cambiando i valori di una o più variabili. Le equazioni presenti in *F* sono:

- $FOBJ[-2] = Zv^3 - Zv^2 + (Av - Bv - Bv^2)Zv - AvBv$
- $FOBJ[-1] = \sum_i y_i - 1$
- $FOBJ[0 : n] = y_i \phi_i P_{atm} - x_{i,0} \gamma_i P_{sat,i}$

dove Zv è il coefficiente di comprimibilità della fase vapore, Av e Bv sono i termini A e B dell'equazione di stato SKR espressi sempre per la fase vapore. Il calcolo dei coefficienti di fugacità e di attività ϕ_i e γ_i avviene internamente alla funzione *F* in quanto sono dipendenti dalle variabili in studio: composizione, temperatura e coefficiente di comprimibilità.

Di seguito viene riportato lo script interno alla funzione *F* per la prima iterazione ($kk==0$).

```

1     def F(V):
2         for ii in range(n):
3             ##SKR EOS parameters per component calculation
4                 a[ii]=0.42747*(R0*tc[ii])**2/pc[ii]*(1+\
5                 (0.48508+1.55171*w[ii]-0.15613*w[ii]**2)*\

```

```

6         (1-np.sqrt(V[-1]/tc[ii]))**2
7         b[ii]=0.08664*R0*(tc[ii]/pc[ii])
8         for jj in range(n):
9 ##cross-terms matrix creation (aij) according to the Van der Waals
   mixing rules
10            for ii in range(n):
11                if ii!=jj:
12                    crossa[ii,jj]=np.sqrt(a[ii]*a[jj])
13                    np.fill_diagonal(crossa,a) ##the aii cross term are
   sqrt(ai*ai)=sqrt(ai**2)=ai
14 ##SKR EOS mixture parameters calculation for vapour
15         av=np.sum(np.dot(crossa,V[0:n])*V[0:n])
16         Av=av*p/(R0*V[-1])**2
17         bv=np.sum(b*V[0:n])
18         Bv=bv*p/(R0*V[-1])
19 ##mixing terms for SKR EOS fugacity coefficient
20         alphav=2/av*np.dot(crossa,V[0:n])
21         alphav=alphav.reshape(-1,1)
22         betav=b/bv
23 ##SKR EOS vapour fugacity coefficient calculation
24         phiv=np.exp(betav*(V[-2]-1)-np.log(V[-2]-Bv)-\
25             Av/Bv*(alphav-betav)*np.log(1+Bv/V[-2]))
26 ##firt mixture boling temperature (saturated liquid 100%)
27 if kk==0:
28 ##equilibrium ratios calculation
29         gamma1=residual_activity_coeff_calc(comps,xi,V[-1])
30         for ii in range(n):
31             gamma[ii]=gamma1[ii][0]
32         Psat1=SATP_CALC(n,comps,V[-1])
33 ##objective function return
34         FOBJ=np.zeros([n+xx,1])
35         FOBJ[-2]=V[-2]**3-V[-2]**2+(Av-Bv-Bv**2)*V[-2]-Av*Bv
   #SKR EOS for the vapour phase
36         FOBJ[-1]=np.sum(V[0:n])-1 #material balance
   constraint for the distillate
37         for ii in range(n):
38             FOBJ[ii]=V[ii]*phiv[ii]*p-xi[ii]*gamma[ii][0]*
   Psat1[ii] #n VLE non-ideal conditions
39         fobj=[]
40         for sublist in FOBJ:
41             for item in sublist:
42                 fobj.append(item)
43         return fobj

```

2.2.9 Distillazione e equilibri liquido-vapore successivi

Dalla seconda iterazione in poi il problema aumenta di complessità: il liquido sul fondo dell'ampolla evapora e si riduce in quantità e le prime specie che abbandonano la fase liquida, effettuando il cambiamento di fase liquido-vapore sono quelle più basso bollenti. Deve quindi aumentare la concentrazione di specie alto bollenti in fase liquida e la potenza termica fornita dal bruciatore deve incrementare per mantenere il tasso di distillazione costante. La concentrazione dei composti puri nel liquido (x_i) ora deve necessariamente variare, il numero di incognite incrementa quindi a $2 \cdot n + 2$ e per 'chiudere' il problema è necessario individuare n ulteriori equazioni. Per descrivere l'evoluzione della composizione di un liquido in un processo di distillazione si può fare uso dell'equazione differenziale di Rayleigh (2.37):

$$\frac{dR}{R} = \frac{dx_i}{(y_i - x_i)} = \frac{dx_i}{x_i(k_i - 1)} \quad (2.37)$$

dove R rappresenta la quantità in moli del liquido rimanente nella fiasca di distillazione. Indicando con r_j la variazione di liquido residuo da uno step a quello successivo (2.41), l'integrazione dell'equazione differenziale di Rayleigh fra due iterazioni successive (J-1, J) porta all'equazione (2.38):

$$\ln\left(\frac{R_j}{R_{j-1}}\right)(k_i - 1) = \ln\left(\frac{x_{i,J}}{x_{i,J-1}}\right) \quad (2.38)$$

per le proprietà dei logaritmi (2.39):

$$\ln\left[\left(\frac{R_j}{R_{j-1}}\right)^{(k_i-1)}\right] = \ln\left(\frac{x_{i,J}}{x_{i,J-1}}\right) \quad (2.39)$$

infine sviluppando per tutte le iterazioni dalla prima alla J-esima si ottiene (2.40):

$$x_{i,J} = x_{i,0} \prod_{j=1}^J r_j^{k_i(T_j^*)-1} \quad (2.40)$$

$$r_j = \frac{R_j}{R_{j-1}} \quad (2.41)$$

in cui il rapporto di equilibrio k_i è espresso ad una temperatura (T_j^*) intermedia tra quella dell'istante di calcolo attuale (J) e quella dell'iterazione precedente (J-1). All'interno della funzione F troveremo ora: Le equazioni presenti in F dalla seconda all'ultima iterazione sono:

- $FOBJ[-2] = Zv^3 - Zv^2 + (Av - Bv - Bv^2)Zv - AvBv$
- $FOBJ[-1] = \sum_i y_i - 1$
- $FOBJ[0 : n] = y_i \phi_i P_{atm} - x_i \gamma_i P_{sat,i}$
- $FOBJ[n : 2 \cdot n] = x_i - x_{i,0} \prod_{j=1}^{kk} r_j^{(k_j-1)}$

Sia il vettore delle soluzioni (V) che il vettore delle condizioni iniziali (V0) sono così composti: n valori associati alla composizione del vapore (y), n valori associati alla composizione del liquido (x), il valore del coefficiente di comprimibilità del vapore e la temperatura di ebollizione, sono rispettivamente il penultimo e l'ultimo elemento del vettore. Ad ogni iterazione i valori delle condizioni iniziali x_0 ed y_0 non vengono aggiornati, nel vettore V0 saranno scritti i valori ottenuti nell'istante precedente senza apportare delle modifiche. La temperatura viene invece incrementata di 0.5 K rispetto al valore dell'iterazione precedente, l'incremento di 0.5 K è ipotizzabile e ragionevole per via dell'intervallo di discretizzazione della quantità di sostanza evaporata pari all'1%. L'intervallo è discretizzato appositamente in intervalli piccoli al fine di poter introdurre questa uguaglianza che altrimenti sarebbe opinabile. Il fattore di comprimibilità che è dipendente dalla temperatura viene anch'esso aggiornato in base al nuovo valore di temperatura stimato.

```

1     elif kk>0:
2         ti=tb[kk-1]+deltat #K, initial temperature HP
3         yi=y[:,kk-1] #, vapour mole fraction initialization
4         yi=yi.reshape(-1,1)
5         xi=x[:,kk-1] #, liquid mole fraction initialization
6         xi=xi.reshape(-1,1)
7     ##initial compressibility factors calculation by solving SKR EOS
8         zli,zvi=ZCALC(n,comps,R0,p,ti,xi,yi)

```

Di seguito viene riportato il listato della funzione F(V).

```

1     def F(V):
2         V=V.reshape(-1,1)
3         for ii in range(n):
4     ##SKR EOS parameters per component calculation
5             a[ii]=0.42747*(R0*tc[ii])**2/pc[ii]*(1+\
6                 (0.48508+1.55171*w[ii]-0.15613*w[ii]**2)*\
7                 (1-np.sqrt(V[-1]/tc[ii])))**2
8             b[ii]=0.08664*R0*(tc[ii]/pc[ii])
9         for jj in range(n):

```

```

10 ##cross-terms matrix creation (aij) according to the Van der Waals
    mixing rules
11         for ii in range(n):
12             if ii!=jj:
13                 crossa[ii,jj]=np.sqrt(a[ii]*a[jj])
14             np.fill_diagonal(crossa,a) ##the aii cross term are
                sqrt(ai*ai)=sqrt(ai**2)=ai
15 ##SKR EOS mixture parameters calculation for vapour
16         av=np.sum(np.dot(crossa,V[0:n])*V[0:n])
17         Av=av*p/(R0*V[-1])**2
18         bv=np.sum(b*V[0:n])
19         Bv=bv*p/(R0*V[-1])
20 ##mixing terms for SKR EOS fugacity coefficient
21         alphav=2/av*np.dot(crossa,V[0:n])
22         alphav=alphav.reshape(-1,1)
23         betav=b/bv
24 ##SKR EOS vapour fugacity coefficient calculation
25         phiv=np.exp(betav*(V[-2]-1)-np.log(V[-2]-Bv)-\
26                 Av/Bv*(alphav-betav)*np.log(1+Bv/V[-2]))
27         elif kk>0:
28             gamma1=residual_activity_coeff_calc(comps,V[n:2*n],V
                [-1])
29             for ii in range(n):
30                 gamma[ii]=gamma1[ii][0]
31             Psat1=SATP_CALC(n,comps,V[-1])
32             ktemp=gamma*Psat1/(phiv*p)
33             k[:,kk]=ktemp.reshape(1,-1)
34 ##batch distillation Rayleigh equation solution term
35         for ii in range(n):
36             rprod[ii]=np.product(np.power(r[1:kk+1],(k[ii,1:
                kk+1]-1)))
37 ##objective function return
38         FOBJ=np.zeros([2*n+xx,1])
39         FOBJ[-2]=V[-2]**3-V[-2]**2+(Av-Bv-Bv**2)*V[-2]-Av*Bv
                #SKR EOS for the vapour phase
40         FOBJ[-1]=np.sum(V[n:2*n])-1 #material balance
                constraint for the residue liquid
41         for ii in range(n):
42             FOBJ[ii]=V[ii]*phiv[ii]*p-V[ii+n]*gamma[ii][0]*
                Psat1[ii] #n VLE non-ideal conditions
43             FOBJ[ii+n]=V[ii+n]-x[ii,0].reshape(-1,1)*rprod[
                ii]#n Rayleigh equations
44         fobj=[]

```

```

45     for sublist in FOBJ:
46         for item in sublist:
47             fobj.append(item)
48     return fobj

```

Una volta che la curva di distillazione del liquido è stata determinata è necessario ricavare la curva di distillazione riferita ad un sensore di temperatura montato nella parte superiore dell'ampolla, in corrispondenza della gola di ingresso al tubo di condensazione (al fine di poter confrontare i risultati del codice con dei valori sperimentali). Viene applicata a tal scopo l'equazione di bilancio energetico tra la il pelo libero del liquido alla base dell'ampolla e la posizione a cui si trova il termometro (2.42). Si assume che il raffreddamento dei vapori durante la risalita lungo l'ampolla sia in parte dovuto allo scambio termico con le pareti ed in parte allo scambio termico con l'aria già presente nel volume del sistema figura 2.7.

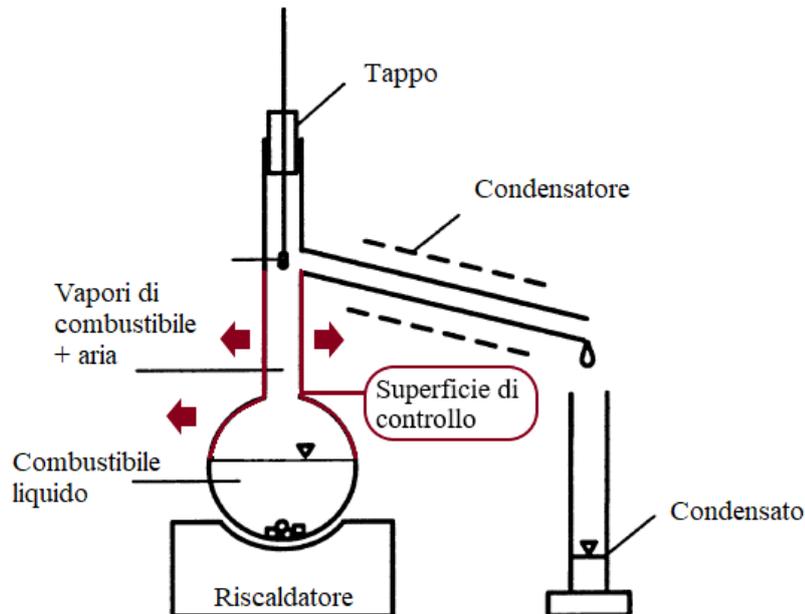


Figura 2.7. Apparato di distillazione, in rosso viene evidenziata la superficie di controllo rispetto la quale è applicato il bilancio, le frecce indicano la dispersione di calore verso l'ambiente esterno

All'equilibrio si assume che sia le pareti dell'ampolla che l'aria presente siano alla temperatura segnata dal termometro nell'istante precedente.

$$m_v C_{p,v} (T_H - T_K) = (m_a C_{p,a} + C_w) (T_H + T_{H1}) \quad (2.42)$$

$C_{p,v}$ e $C_{p,a}$ indicano rispettivamente il calore specifico a pressione costante dei vapori e dell'aria presenti nell'ampolla di distillazione, calcolati alla temperatura T_{H1} segnata dal termometro all'iterazione precedente. T_K rappresenta la temperatura del liquido, C_w la capacità termica del vetro pyrex (J/K) ed m_v e m_a le masse di vapore e aria nell'ampolla. Ad ogni iterazione la massa di vapori viene calcolata mediante il prodotto tra la massa iniziale del liquido e la percentuale di liquido evaporata, la massa di aria è data dal prodotto tra densità e volume presente nel collo e nella sfera (escluso il volume occupato dal liquido) dell'ampolla. La capacità termica del vetro è ottenuta dal prodotto tra il calore specifico del vetro pyrex ($753 J/(kg \cdot K)$) e la massa di vetro coinvolto nello scambio termico.

```

1   for jj in range(len(dcurve_k)):
2       cpf, cpa=CP_CALC_4TRANSPORT(n, comps, MW, MWa, dcurve_k[jj, 1],
3       Th0[jj], y[:, jj]) #J/kg/K
4       Mv=(dcurve_k[jj, 0]/100)*M10 #kg
5
6       roha=p/(Ra*Th0[jj]) #kg/m3
7       Va=Vcyla+Vspha+V0*(dcurve_k[jj, 0]/100) #m3
8       Ma=roha*Va
9
10      Vw=Vcylw+Vsphw+V0*(dcurve_k[jj, 0]/100) #m3
11      Mw=rohg*Vw #kg
12      Cw=cpg*Mw #J/K, glass thermal capacity
13
14      Th1[jj]=((Ma*cpa+Cw)*Th0[jj]+Mv*cpf*dcurve_k[jj, 1])/(Ma*cpa
15      +Cw+Mv*cpf)
16      Th0[jj+1]=Th1[jj]
17
18      dcurve_h[:, 0]=dcurve_k[:, 0]
19      dcurve_h[:, 1]=Th1[:, 0]

```

L'ascissa della curva di distillazione è il volume ricevuto nel cilindro di raccolta, espresso come frazione percentuale da 0% fino a 100%; sono stati individuati due metodi di calcolo: il primo metodo consiste nel convertire la frazione di moli evaporate (imposte dall'utente) in frazione di volume evaporato (2.43) ed aggiungere questo dato al valore dell'iterazione precedente (2.44).

$$\Delta vol = \Delta mol \frac{MW}{MW_0} \frac{\rho_0}{\rho} \quad (2.43)$$

$$D_{vol}[kk] = D_{vol}[kk - 1] + \Delta vol \quad (2.44)$$

dove Δmol è la quantità in moli di liquido evaporato ad ogni iterazione, assume un valore fisso pari a 0.01 moli (stabilito dall'utente), MW_0 e ρ_0 rappresentano rispettivamente il peso molecolare ($kg/kmol$) e la densità (kg/m^3) della miscela liquida introdotta nell'apparato, quindi all'istante di tempo iniziale e MW e ρ indicano peso molecolare e densità della miscela liquida nel cilindro ricevitore. $D_{vol}[kk]$ rappresenta la frazione volumetrica di liquido raccolto nell'iterazione kk -esima. Nel modello non è presente reflusso o un volume in cui il vapore permane fino ad essere condensato, si assume che tutto il vapore che si forma condensa nello stesso momento e viene ricevuto nel cilindro di raccolta. Il maggiore limite di questo metodo risiede nel calcolo del peso molecolare e della densità delle specie nel cilindro di raccolta, infatti la composizione di questo liquido è ignota e per ricavarla bisogna imporre un equilibrio tra la fase liquida e quella vapore, ad una temperatura intermedia fra la T_{amb} e la temperatura dei vapori che entrano nel condotto condensatore. L'equilibrio andrebbe quindi calcolato in modo iterativo risultando in un appesantimento del codice, per questa ragione il primo metodo è stato scartato durante la fase di sviluppo del codice. Il secondo metodo consiste nel calcolare il volume ricevuto nel cilindro di raccolta come il reciproco del volume evaporato (2.45):

$$D_{vol} = 1 - R_{vol} \quad R_{vol} = 1 - V_R/V_0 \quad (2.45)$$

dove V_0 e V_R rappresentano rispettivamente il volume iniziale ed il volume residuo di liquido nell'ampolla, calcolati secondo le relazioni (2.46) (2.47):

$$V_0 = M_0 \frac{MW_0}{\rho_0} \cdot 1000 \quad (2.46)$$

$$V_R = M_R \frac{MW_R}{\rho_R} \cdot 1000 \quad (2.47)$$

dove MW_R e ρ_R rappresentano rispettivamente il peso molecolare e la densità della miscela liquida contenuta nell'ampolla nella kk -esima iterazione. Sostituendo le equazioni (2.46) (2.47) in (2.45), si ottiene (2.48) (2.49):

$$D_{vol}[kk] = 1 - \left[(1 - D_{mol}[kk]) \cdot \frac{\sum_i x_i MW_i}{\sum_i x_{i,0} MW_i} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_R} \right] \quad (2.48)$$

$$D_{mol} = 1 - R_{mol} \quad R_{mol} = \frac{M_R}{M_0} \quad (2.49)$$

in cui $MW_R = \sum_i x_i MW_i$ e $MW_0 = \sum_i x_{i,0} MW_i$. D_{mol} è la frazione percentuale di moli di liquido evaporate, è definita a priori come un vettore da 0% a 100% con incrementi dell'1%, ed è pertanto nota.

2.2.10 Approccio di modellazione 2

In questa sezione viene introdotto un secondo approccio di modellazione della prova di distillazione ASTM D86. A differenza del primo modello, dove si assume che tutto il vapore che si forma esce dall'apparato e viene ricevuto nel cilindro di raccolta, in questo secondo approccio viene modellata la condensa parziale dei vapori caldi dovuta allo scambio termico con le pareti dell'ampolla, che si trovano ad una temperatura più bassa rispetto ai vapori. Si assume in questo caso che tutta la condensa che si forma, rifluisce nel liquido alla base dell'ampolla (figura 2.8).

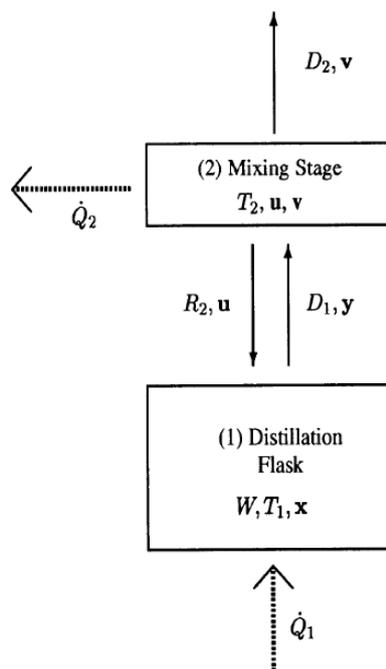


Figura 2.8. Schema rappresentativo del modello, si evidenziano i due stati e le grandezze in ingresso ed in uscita da ognuno

Il modello è diviso in due stadi: il primo stadio che comprende esclusivamente la fase liquida sul fondo dell'ampolla ed il secondo stadio che comprende tutto il volume della fiasca di distillazione dalla superficie del pelo libero del liquido fino all'ingresso del condotto di condensazione, dove si trova il termometro. Il primo stadio è caratterizzato da una quantità di liquido W espressa in moli, una temperatura del liquido T_1 in gradi Kelvin ed una composizione espressa tramite il vettore delle frazioni molari x di dimensione n , dove n indica il numero di composti puri in miscela. Al liquido viene fornita una potenza termica \dot{Q}_1 espressa in Watt necessaria

per far evaporare il liquido, la portata di vapore che scaturisce dal liquido viene indicata come D_1 , ed espressa in moli al secondo. La composizione dei vapori viene caratterizzata mediante il vettore y , anch'esso di dimensione n . Il secondo stage è responsabile per lo scambio termico con le pareti e per la conseguente condensa parziale dei vapori. La temperatura T_2 è la temperatura che raggiungono i vapori al termine dello scambio termico ed è per questo la temperatura che 'legge' la sonda termica dell'apparato di distillazione, e che verrà riportata come temperatura di ebollizione del liquido per il confronto con i dati sperimentali. Come accennato nell'analisi del modello sperimentale di distillazione, le temperature di ebollizione che si trovano in letteratura sono quasi esclusivamente riferite ad una sonda montata in sommità alla fiasca, dove si trova la gola di ingresso al condensatore, difficilmente si trovano le temperature effettive del liquido, ottenute da una sonda inserita nella fase liquida, a causa di difficoltà tecniche che si riscontrano in questo secondo metodo di misurazione. A seguito della condensazione parziale dovuta allo scambio termico tra i vapori e l'aria e le pareti della fiaschetta, i vapori si riducono in portata, questa viene indicata come D_2 e rappresenta la frazione di vapori che abbandona l'ampolla e che viene condensata nel tubo di condensazione e poi ricevuta nel cilindro di raccolta, da normativa deve essere compresa tra 4 e 5 ml/min. R_2 è la portata di refluxo liquido, derivante dalla parziale condensa dei vapori all'interno dell'ampolla, che rifluisce nel bagno liquido alla base del distillatore. Si assume che il liquido di refluxo sia alla temperatura T_2 . Le portate in uscita dal secondo stage R_2 e D_2 sono entrambe in moli al secondo e ad ognuna è associato un vettore delle frazioni molari, rispettivamente u e v , entrambi di dimensione n . Come ultima variabile \dot{Q}_2 rappresenta il flusso di calore scambiato con le pareti dell'ampolla nel secondo stage. Analogamente a quanto accade per il primo modello, anche questo secondo approccio sviluppato è zero-dimensionale: le grandezze sono indipendenti dalla posizione e l'evoluzione delle variabili viene studiata nel tempo. Il tasso di variazione di quantità di liquido (in moli) nell'istante di tempo t è dato da (2.50):

$$\frac{\partial W}{\partial t} = R_2 - D_1 \quad (2.50)$$

introducendo le rispettive composizioni si ottiene il tasso di variazione degli n componenti puri nel liquido (2.50):

$$\frac{\partial x_i W}{\partial t} = u_i R_2 - y_i D_1 \quad (2.51)$$

espandendo l'equazione (2.51) con la regola della derivata del prodotto si ottiene (2.52):

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} W + \frac{\partial W}{\partial t} x_i = u_i R_2 - y_i D_1 \quad (2.52)$$

sostituendo l'equazione (2.50) nella (2.52) si può trarre l'equazione differenziale che esprime l'evoluzione della concentrazione di ciascuna specie in fase liquida nel primo stadio (2.53):

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = (u_i - x_i) \frac{R_2}{W} - (y_i - x_i) \frac{D_1}{W} \quad (2.53)$$

Segue il bilancio energetico nel primo stadio (2.54):

$$W C_{p1,l} \frac{\partial T_1}{\partial t} = R_2 C_{p2,l} (T_2 - T_1) - D_1 |\Delta H_{vap1}| + \dot{Q}_1 \quad (2.54)$$

dove $C_{p1,l}$ e $C_{p2,l}$ rappresentano il calore specifico a pressione costante del liquido rispettivamente nel primo e nel secondo stadio, espresso in $J/(mol \cdot K)$ e $|\Delta H_{vap1}|$ indica il calore latente di vaporizzazione dei vapori nel primo stadio in J/mol . Questa equazione differenziale afferma che una parte del calore fornito al sistema viene spesa nel riscaldare il reffusso entrante nel primo stadio alla temperatura T_2 (primo termine a secondo membro), una parte viene spesa per il cambiamento di fase liquido-vapore dei vapori (secondo termine a secondo membro) con il restante speso per riscaldare il liquido (primo membro). Ad ogni istante di tempo si considerano la fase liquida e vapore in equilibrio secondo la relazione (2.55):

$$y_i \phi_i^{(1)} P_{atm} = x_i \gamma_i^{(1)} P_{sat,i} \quad (2.55)$$

$\phi_i^{(1)}$ e $\gamma_i^{(1)}$ rappresentano rispettivamente il coefficiente di fugacità ed il coefficiente di attività dell' i -esimo componente puro nel primo stadio. La stima di questi coefficienti è analoga a quella presentata nel primo metodo di modellazione, quindi approccio UNIFAC per i coefficienti di attività ed equazione di stato SKR per i coefficienti di fugacità. Analizzando ora il secondo stadio, il bilancio delle portate risulta (2.56):

$$D_1 = R_2 + D_2 \quad (2.56)$$

per i flussi complessivi, e (2.57):

$$y_i D_1 = u_i R_2 + v_i D_2 \quad (2.57)$$

per l' i -esimo composto puro. Va precisato che in questo modello si considera nulla la quantità di liquido che rimane sospeso sulle pareti dell'ampolla, tutto il liquido

che condensa ritorna nel primo stadio nello stesso istante di tempo. Analogamente il vapore che si forma in ogni istante esce dall'ampolla oppure condensa, ma non rimane in sospensione all'interno del sistema. Il bilancio energetico del secondo stadio è scritto nella forma (2.58):

$$0 = D_1 C_{p1,v}(T_1 - T_2) + R_2 |\Delta H_{vap2}| + \dot{Q}_2 \quad (2.58)$$

dove \dot{Q}_2 rappresenta la potenza termica dissipata per convezione con l'ambiente circostante in J/s , il segno di \dot{Q}_2 è negativo siccome il calore è diretto verso l'esterno. $C_{p1,v}$ è il calore specifico dei vapori provenienti dal primo stadio e $|\Delta H_{vap2}|$ il calore latente di condensazione dei vapori (il calore latente di condensazione è pari in modulo al calore latente di vaporizzazione). La rimozione di calore causa il raffreddamento dei vapori (primo termine a secondo membro) e condensa parte dei vapori in liquido di refluxo (secondo termine a secondo membro). Per la stima di \dot{Q}_2 viene scelto il seguente approccio (2.59):

$$\dot{Q}_2 = -hA(T_1 - T_{room}) \quad (2.59)$$

dove h è il coefficiente di scambio termico, espresso in $W/(m^2 \cdot K)$ ed A è la superficie di scambio termico convettivo in m^2 . Come per il primo stadio, anche nel secondo ad ogni istante di tempo si considerano la fase liquida e vapore in equilibrio secondo la relazione (2.60):

$$v_i \phi_i^{(2)} P_{atm} = u_i \gamma_i^{(2)} P_{sat,i} \quad (2.60)$$

$\phi_i^{(2)}$ e $\gamma_i^{(2)}$ rappresentano rispettivamente il coefficiente di fugacità ed il coefficiente di attività dell' i -esimo componente puro nel secondo stadio. Per 'chiudere' il problema vengono aggiunti i vincoli sulle frazioni molari (2.61):

$$\sum_i x_i = \sum_i y_i = \sum_i u_i = \sum_i v_i = 1 \quad (2.61)$$

Il coefficiente di scambio termico nell'equazione della stima del calore ceduto all'ambiente (2.59), viene calcolato secondo la relazione di Dittus-Boelter, ampiamente diffusa in ambito ingegneristico (2.62):

$$h = Nu \frac{k}{L} \quad (2.62)$$

dove L rappresenta la lunghezza del condotto di scambio espressa in metri (viene adottato un valore di 7 cm pari alla lunghezza del collo dell'ampolla dalla sfera fino

al sensore di temperatura), k la conducibilità termica (in $W/(m \cdot K)$) e Nu il numero adimensionale di Nusselt dato dalla relazione (2.63):

$$Nu = 0.68 + \frac{0.67 Ra_L^{1/4}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{4/9}} \quad (2.63)$$

quando $Ra_L < 10^9$, altrimenti (2.64):

$$Nu = \left[0.825 + \frac{0.387 Ra_L^{1/6}}{[1 + (0.492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right]^2 \quad (2.64)$$

Ra_L è il numero di Rayleigh ed è pari al prodotto fra il numero di Grashof (Gr) ed il numero di Prandtl (Pr), entrambe grandezze adimensionali (2.65):

$$Ra_L = Gr \cdot Pr \quad (2.65)$$

dove (2.66a)(2.66b):

$$Gr = \frac{\beta g \rho^2 L^3 \Delta T}{\mu^2} \quad (2.66a)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k} \quad (2.66b)$$

β è il coefficiente di dilatazione termica dell'aria ($1/K$), ρ la densità dell'aria (kg/m^3), ΔT il salto termico tra la temperatura intermedia tra la parete e l'aria esterna ($(T_{wall} + T_{ambient})/2$) e la temperatura dell'aria esterna, μ la viscosità dell'aria ($Pa \cdot s = kg/(m \cdot s)$) e C_p il calore specifico a pressione costante dell'aria ($J/(kg \cdot K)$). Il numero totale delle incognite è $4 \cdot n + 7$: $y, x, u, v, \dot{Q}_2, D_1, \dot{Q}_1, R_2, W, T_2, T_1$. Il numero di equazioni risulta equivalente, quindi $4 \cdot n + 7$. Il problema è pertanto ben posto ed possibile risolverlo mediante un algoritmo di ricerca delle radici.

2.2.11 Primo equilibrio liquido-vapore

Come per il primo modello anche per questo secondo approccio di modellazione la prima iterazione (ed il primo equilibrio liquido-vapore) e le successive sono separate. Nel primo istante di tempo ($t=0$) il raggiungimento dell'equilibrio è associato ad una massa evaporata dello 0%, quindi alla formazione di una quantità di vapore impercettibile per cui si può assumere che la composizione originale non sia cambiata significativamente in un primo momento. È logico assumere che sia nulla anche la formazione di una condensa sui vetri dell'ampolla ($R_2 = 0$) di distillazione e

anche la portata di vapori in uscita dal condensatore ($D_2 = 0$). I vettori delle rispettive concentrazioni saranno anch'essi non variabili e nulli. Sono nulli e non variabili anche il calore fornito al distillatore \dot{Q}_1 ed il calore scambiato con l'ambiente \dot{Q}_2 . Viene introdotto il coefficiente di comprimibilità (Z) della miscela liquida come incognita per consentire al solutore di effettuare variazioni sui coefficienti di fugacità ϕ_i . Pertanto, il problema si riduce alle stesse condizioni viste nel primo modello, con le medesime incognite ed equazioni, perciò il problema viene risolto nello stesso modo visto nella sezione relativa al primo equilibrio del primo approccio di modellazione, identica è anche la stima delle condizioni iniziali 2.2.8.

2.2.12 Distillazione e equilibri liquido-vapore successivi

Dalla seconda all'ultima iterazione il codice viene esteso a tutte le $4 \cdot n + 7$ incognite a cui vengono aggiunti i fattori di comprimibilità delle fasi vapore nel primo e nel secondo stadio. Contestualmente viene aumentato il numero di equazioni introducendo le equazioni di stato SKR associate ai fattori di comprimibilità, al fine di mantenere il significato fisico dei valori dei coefficienti di comprimibilità, evitando divergenze o valori non realistici. Come per la prima iterazione i coefficienti di comprimibilità sono necessari per il calcolo dei coefficienti di fugacità, tuttavia sono a loro stessa volta variabili con la composizione e la temperatura, quindi non costanti.

Il vettore delle soluzioni (V), come il vettore delle stime iniziali (V_0) contiene nell'ordine: le composizioni del vapore (y_i), del liquido (x_i), della condensa (u_i) e del vapore in uscita dall'ampolla (v_i), il calore scambiato \dot{Q}_2 , la portata di vapore in uscita dal primo stadio D_1 , il calore fornito per la distillazione \dot{Q}_1 , la portata di reflusso R_2 , la quantità di liquido nell'ampolla W , il fattore di comprimibilità del vapore nel secondo stadio Zv_2 , la temperatura del secondo stadio T_2 , il fattore di comprimibilità del vapore nel primo stadio Zv_1 e la temperatura del primo stadio T_1 . Come condizione iniziale di ogni iterazione vengono riportati gli stessi valori ottenuti nell'istante precedente, senza apportare modifiche, eccezion fatta per le temperature $T_{1,0}$ e $T_{2,0}$. Sia la T_1 che la T_2 vengono incrementate di un δT che viene stabilito dall'utente; il δT risulta un parametro di grande importanza, ed è necessario incrementare del giusto valore le temperature al fine di ottenere dei risultati coerenti. Valori troppo elevati o troppo limitati di δT possono causare la divergenza dei risultati.

```

1     elif kk>0:
2         ti1=M[-1, kk-1]+delta_T #K, initial temperature K

```

```

3         ti2=M[-3, kk-1]+delta_T #K, initial temperature H
4         yi=M[0:n, kk-1] #, vapour mole fraction initialization
   (stage 1)
5         yi=yi.reshape(-1,1)
6         xi=M[n:2*n, kk-1] #, liquid mole fraction
   initialization (stage 1)
7         xi=xi.reshape(-1,1)
8         ui=M[2*n:3*n, kk-1] #, liquid mole fraction
   initialization (stage 2)
9         ui=ui.reshape(-1,1)
10        vi=M[3*n:4*n, kk-1] #, vapour mole fraction
   initialization (stage 2)
11        vi=vi.reshape(-1,1)
12 ##-initial compressibility factors calculation by solving SKR EOS
13        zv2=ZCALC(n, comps, R0, p, ti2, ui, vi) #compressibility
   factor
14        zv1=ZCALC(n, comps, R0, p, ti1, xi, yi) #compressibility factor

```

La portata D_2 è posta come vincolo ed il suo valore è fissato pari alla portata definita nella normativa ASTM D86, secondo la quale il tasso di distillazione deve essere compreso tra i 4 ed 5 ml/min: viene scelto il valor medio 4.5 ml/min. \dot{Q}_1 viene calcolato in maniera iterativa dal solutore. Questo approccio si basa sull'assunzione che il tasso di evaporazione di 4.5 ml/min sia equi-distribuito istantaneamente, ciò significa che nell'ipotesi di intervallo di iterazione pari ad un secondo, il tasso di distillazione viene posto pari a $0.075\text{ml}/\text{sec}$ nell'intervallo di tempo. Ciò non è necessariamente corretto, il minuto è un intervallo di tempo relativamente ampio e in un processo di distillazione reale il tasso di distillazione non è necessariamente costante in un minuto (pur mantenendo un tasso pari a $4.5\text{ml}/\text{min}$), e in ogni secondo il tasso di distillazione può assumere valori maggiori o minori di $0.075\text{ml}/\text{sec}$. Questo aspetto della distillazione non viene replicato fedelmente da questo approccio di modellazione, per questa ragione nello sviluppo del codice è stata valutata l'introduzione di D_2 tra le grandezze variabili, ponendo \dot{Q}_1 fissa tale da garantire una portata costante pari al valore di normativa. Tuttavia, questo secondo approccio di modellazione non ha dato risultati incoraggianti, in particolare l'algoritmo di ricerca delle radici *fsolve* non era in grado di trovare una soluzione fisicamente coerente. Si è adottato quindi il primo approccio, pertanto la funzione F risultate è:

- $FOBJ[-9] = Zv_1^3 - Zv_1^2 + (Av_1 - Bv_1 - Bv_1^2)Zv_1 - Av_1Bv_1$
- $FOBJ[-8] = Zv_2^3 - Zv_2^2 + (Av_2 - Bv_2 - Bv_2^2)Zv_2 - Av_2Bv_2$

- $FOBJ[-7] = (T_1 - T_1[kk - 1])WC_{p1,l}/\delta t + R_2C_{p2,l}(T_1 - T_2) - D_1|\Delta H_{vap1}| + \dot{Q}_1$
- $FOBJ[-6] = D_1C_{p1,v}(T_1 - T_2) + R_2|\Delta H_{vap2}| + \dot{Q}_2$
- $FOBJ[-5] = hA(T_1 - T_{room})$
- $FOBJ[-4] = \sum_i y_i - 1$
- $FOBJ[-3] = \sum_i x_i - 1$
- $FOBJ[-2] = \sum_i u_i - 1$
- $FOBJ[-1] = \sum_i v_i - 1$
- $FOBJ[0 : n] = (x_i - x_i[kk - 1]) + (x_i - u_i)\delta t R_2/W - (y_i - x_i)\delta t D_1/W$
- $FOBJ[n : 2 \cdot n] = y_i D_1 - u_i R_2 - v_i D_2$
- $FOBJ[2 \cdot n : 3 \cdot n] = y_i \phi_{1i} P_{atm} - x_i \gamma_{1i} P_{sat,i}$
- $FOBJ[3 \cdot n : 4 \cdot n] = v_i \phi_{2i} P_{atm} - u_i \gamma_{2i} P_{sat,i}$

dove Zv_j indica il coefficiente di comprimibilità del vapore nel j-esimo stadio, Av_j e Bv_j i parametri dell'equazione SKR nel j-esimo stadio, $T_1[kk - 1]$ e $x_i[kk - 1]$ la temperatura e la composizione del liquido nel primo stadio nell'iterazione precedente. δt è l'intervallo di tempo di integrazione. Di seguito viene riportato il listato della funzione F(V).

```

1     def F(V):
2         V=V.reshape(-1,1)
3     ##-mixture fugacity coefficients for stage 1
4         phiv1,Av1,Bv1=fugacity_coeff_calc(n,R0,tc,pc,w,V[-1],a,
5         V[0:n],p,b,V[-2],crossa)
6         elif kk>0: #distillation curve
7     ##-objective function return
8         FOBJ=np.zeros([4*n+xx,1])
9     ##-actual MW,roh needed for W->vol conversion to estimate the
10        instantaneous exchange area
11        MWt,roht=DMIXTURE_PROPS(n,comps,quality,MW,roh,V
12        [-1],V[n:2*n],0)
13    ##-mol flow rate D2 = 4.5 ml/s

```

```

11         MWkk,rohkk=DMIXTURE_PROPS(n,comps,quality,MW,roh,V
12         [-3],V[3*n:4*n],0)
13         D2=vol_flow*delta_t*rohkk/MWkk*1E3 #mol/s, D2
14     ##-mixture activity coefficients for stage 1
15         gamma1=residual_activity_coeff_calc(comps,V[n:2*n],V
16         [-1])
17     ##-mixture activity coefficients for stage 2
18         gamma2=residual_activity_coeff_calc(comps,V[2*n:3*n
19         ],V[-3])
20     ##-mixture fugacity coefficients for stage 2
21         phiv2,Av2,Bv2=fugacity_coeff_calc(n,R0,tc,pc,w,V
22         [-3],a,V[3*n:4*n],p,b,V[-4],crossa)
23     ##-mixture saturation pressures
24         Psat1=SATP_CALC(n,comps,V[-1]) #Pa, saturation
25         pressure(stage 1)
26         Psat2=SATP_CALC(n,comps,V[-3]) #Pa, saturation
27         pressure(stage 2)
28     ##-mixture heats of vaporization
29     ##-Vap heat 1 input set to x1-xn in place of y1-yn
30         Vap_heat1=VAPORIZATIONHEAT_CALC(n,comps,V[n:2*n],V
31         [-1]) #J/mol, (stage 1)
32         Vap_heat2=VAPORIZATIONHEAT_CALC(n,comps,V[2*n:3*n],V
33         [-3]) #J/mol (stage 2)
34     ##-mixture specific heats
35         Cp11=CP1_CALC(n,comps,MW,V[-1],V[n:2*n]) #J/(mol*K),
36         liquid phase (stage 1)
37         Cp12=CP1_CALC(n,comps,MW,V[-3],V[2*n:3*n]) #J/(mol*K
38         ), liquid phase (stage 2)
39         Cp1=CP_CALC(n,comps,MW,V[-1],V[0:n]) #J/(mol*K),
40         vapour phase (stage 1)
41     ##-heat transfer coefficient
42         h=heat_transfer_coeff_calc(V[-3]) #W/(m^2*K), heat
43         transfer coeff
44     ##-thermal exchange area
45         A=exchange_area_calc(V[-5],MWt,roht) #m^2, overall
46         heat exchange area
47         for ii in range(n):
48     ##-Flask material balance:
49         FOBJ[ii]=(V[ii+n]-M[ii+n,kk-1].reshape(-1,1))+(V
50         [ii+n]-V[ii+2*n])*\
51         V[-6]/V[-5]*delta_t-(V[ii+n]-V[ii])*V
52         [-8]/V[-5]*delta_t
53         for ii in range(n,2*n):

```

```

39 ##-Condensate material balance:
40     FOBJ[ii]=V[ii-n]*V[-8]-V[ii+n]*V[-6]-V[ii+2*n]*
    D2
41         for ii in range(2*n,3*n):
42 ##-Phase equilibrium in flask:
43     FOBJ[ii]=phiv1[ii-2*n]*V[ii-2*n]*p-gamma1[ii-2*n
    ]*V[ii-n]*Psat1[ii-2*n]
44         for ii in range(3*n,4*n):
45 ##-Phase equilibrium in condensate:
46     FOBJ[ii]=phiv2[ii-3*n]*V[ii]*p-gamma2[ii-3*n]*V[
    ii-n]*Psat2[ii-3*n]
47         #for ii in range(4*n,5*n):
48             #Activity coefficients stage 1:
49             #FOBJ[ii]=V[ii]-gamma1[ii-4*n]
50         #for ii in range(5*n,6*n):
51             #Activity coefficients stage 2:
52             #FOBJ[ii]=V[ii]-gamma2[ii-5*n]
53 ##-SKR EOS for the vapour phase (stage 1)
54     FOBJ[-9]=V[-2]**3-V[-2]**2+(Av1-Bv1-Bv1**2)*V[-2]-
    Av1*Bv1
55 ##-SKR EOS for the vapour phase (stage 2)
56     FOBJ[-8]=V[-4]**3-V[-4]**2+(Av2-Bv2-Bv2**2)*V[-4]-
    Av2*Bv2
57 ##-Flask energy balance
58     FOBJ[-7]=(V[-1]-M[-1,kk-1])*V[-5]*Cp11/delta_t+V
    [-6]*Cp12*(V[-1]-V[-3])+
59         V[-8]*Vap_heat1-V[-7]
60 ##-Condensate energy balance
61     FOBJ[-6]=V[-8]*Cpv1*(V[-1]-V[-3])+V[-6]*Vap_heat2+V
    [-9]
62 ##-Heat transfer to environment
63     FOBJ[-5]=h*A*(V[-1]-Troom)+V[-9]
64 ##-Moles conservation balances
65     FOBJ[-4]=np.sum(V[0:n])-1 #y
66     FOBJ[-3]=np.sum(V[n:2*n])-1 #x
67     FOBJ[-2]=np.sum(V[2*n:3*n])-1 #u
68     FOBJ[-1]=np.sum(V[3*n:4*n])-1 #v
69     fobj=[]
70     for sublist in FOBJ:
71         for item in sublist:
72             fobj.append(item)
73     return fobj

```

Capitolo 3

Risultati

In questo capitolo viene presentata la validazione dei risultati dei modelli tramite confronto con dati sperimentali presenti in letteratura. Viene prima discusso il modello di calcolo dei coefficienti di attività, successivamente i modelli di distillazione.

3.1 Validazione dei coefficienti di attività

La verifica dei risultati prodotti dal codice per il calcolo dei coefficienti di attività viene fatto mediante confronto con dati sperimentali presi da diverse fonti in letteratura. Il numero di lavori che contengono dati sperimentali è tuttavia molto limitato, ed in misura maggiore sono limitate le informazioni su miscele liquide contenenti tipici composti degli idrocarburi per uso automotive. Nel seguito vengono proposti quattro confronti con dati presenti in letteratura, tre dei quali con miscele binare ed uno dei quali con una miscela ternaria. Viene proposto in figura 3.1 e in figura 3.2 un confronto tra il metodo UNIFAC implementato in questo lavoro, il metodo UNIFAC originale (Fredenslund, et al., 1975, 1977) ed i dati sperimentali per una miscela di metilcicloesano e toluene in diverse concentrazioni. I dati relativi alla curva UNIFAC originale ed i valori sperimentali sono presi da [8].

In figura 3.1 ed in figura 3.2 si osserva come il metodo UNIFAC implementato in questo lavoro sia molto preciso nel replicare i dati sperimentali di entrambi i composti puri per concentrazioni elevate di toluene nella miscela, con errori ampiamente inferiori al 5%. Per concentrazioni di metilcicloesano elevate, l'errore rispetto ai dati sperimentali risulta più ampio: in figura 3.1 si può osservare come entrambi gli algoritmi UNIFAC restituiscano un valore del coefficiente di attività del metilcicloesano

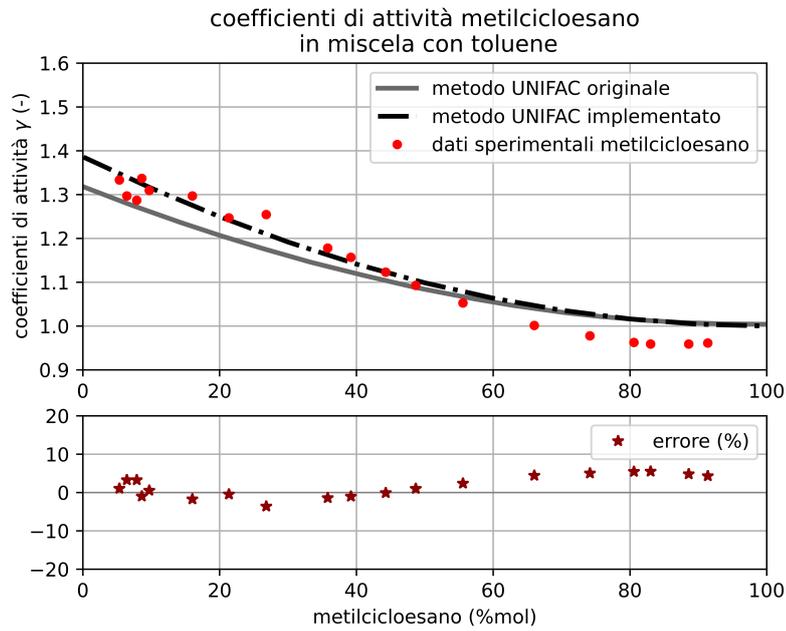


Figura 3.1. Coefficienti di attività del metilcicloesano in miscela con toluene al variare della concentrazione del metilcicloesano

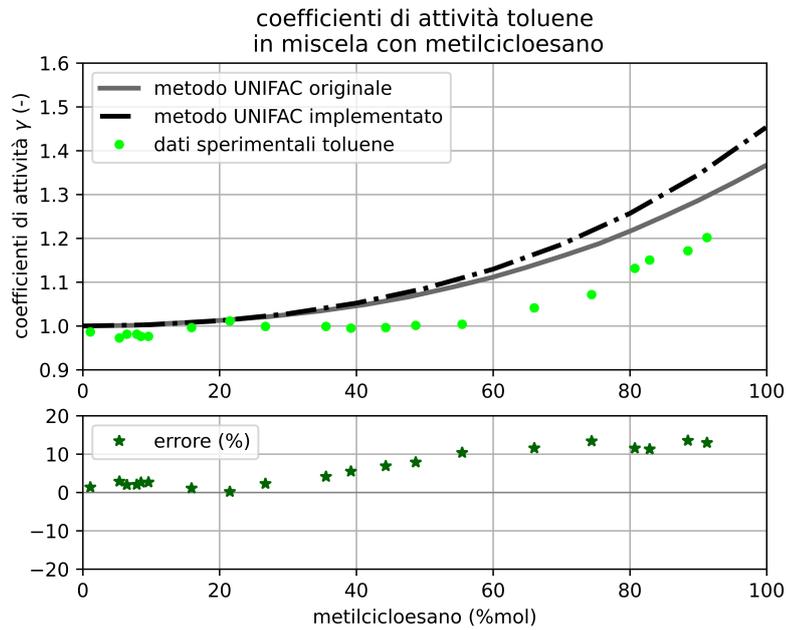


Figura 3.2. Coefficienti di attività del toluene in miscela con metilcicloesano al variare della concentrazione del metilcicloesano

tendente all'unità all'aumentare della concentrazione di quest'ultimo, in disaccordo con i dati sperimentali che sono inferiori all'unità, l'errore rimane tuttavia contenuto. In figura 3.2 si può constatare una minore precisione: per concentrazioni di metilcicloesano superiori al 50% l'errore sul coefficiente di attività del toluene supera il 10%.

Una conclusione che si può trarre da questo primo passaggio di verifica è che l'algoritmo UNIFAC implementato è capace di replicare con ottima precisione i dati sperimentali quando le concentrazioni di toluene sono elevate. Questo aspetto non è di importanza marginale in quanto le benzine per uso automotive contengono elevate quantità di toluene, indicativamente tra il 4% ed il 17% in volume, risultando tra i composti puri maggiormente presenti nelle miscele combustibili. Avere una elevata precisione nel calcolo dei coefficienti di attività permette di formulare dei surrogati più realistici, in particolare con la corretta concentrazione di aromatici (di cui il toluene è il maggiore rappresentate). Con il termine 'aromatici' ci si riferisce a quegli idrocarburi aventi uno o più anelli aromatici, nei quali gli elettroni degli atomi di carbonio sono delocalizzati (in comune fra tutti gli atomi di carbonio dell'anello), il benzene è il capostipite di questa famiglia (C_6H_6). Gli aromatici sono composti alto-bollenti e sono responsabili in larga misura della formazione di particolato in camera di combustione; ottenere dei surrogati capaci di replicare fedelmente il contenuto di aromatici consente di sviluppare delle soluzioni che riducano efficacemente il particolato. Sebbene all'aumentare della concentrazione di metilcicloesano l'errore supera il 10% questo non è un risultato da non aspettarsi, il metodo UNIFAC si basa su delle assunzioni non necessariamente verificate nella realtà e fornisce una stima buona ma non perfetta del comportamento di una miscela. Nella fattispecie il contributo di un gruppo funzionale non è necessariamente lo stesso al variare della molecola di cui fa parte e del fluido in cui viene inserito.

Un secondo confronto viene eseguito con i dati presentati originariamente da Fredenslund e colleghi nel 1975 come strumento di conferma della validità del metodo UNIFAC allora introdotto. La miscela in esame è bi-componente formata da esano e metiletilchetone (2-butanone) in composizione variabile. Dalle immagini riportate: figura 3.3 figura 3.4, si osserva come il codice UNIFAC implementato segua con ottima precisione l'andamento dei dati sperimentali, risultando quasi sempre più preciso del modello UNIFAC originario.

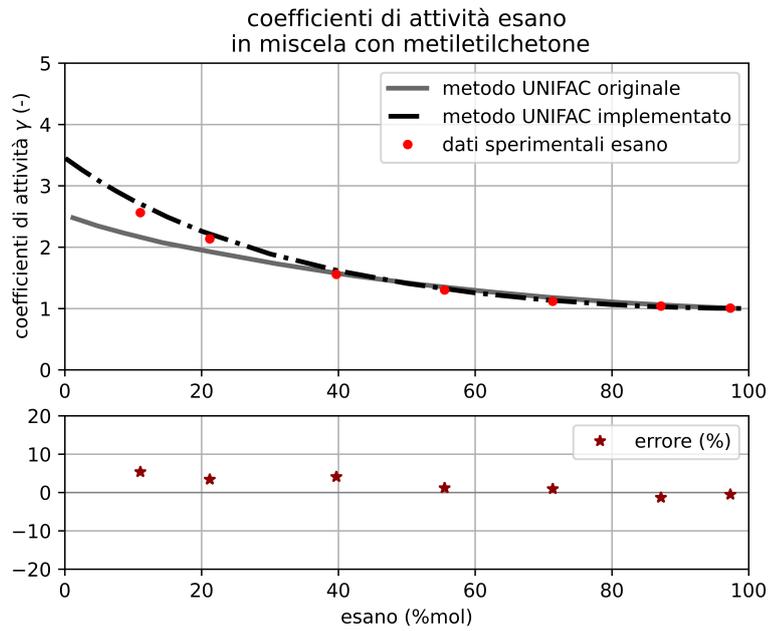


Figura 3.3. Coefficienti di attività dell'esano in miscela con metiletilchetone al variare della concentrazione di esano

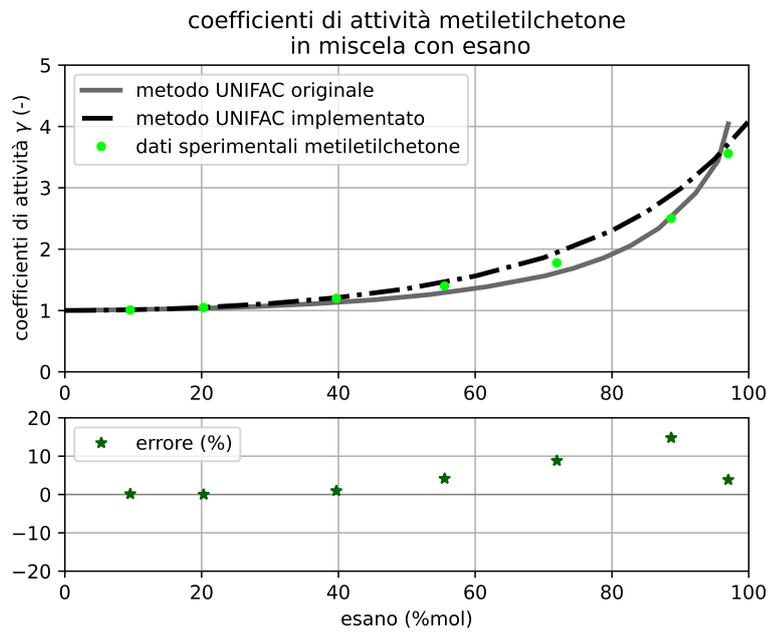


Figura 3.4. Coefficienti di attività del metiletilchetone in miscela con l'esano al variare della concentrazione di esano

In figura 3.5 ed in figura 3.6 si propone un ulteriore confronto dei risultati del codice UNIFAC implementato con i dati sperimentali ed il modello UNIFAC originale per una miscela binaria di acqua ed 1-propanolo, analizzando anche in questo caso i coefficienti di attività dei singoli componenti al variare della composizione della miscela liquida. Il metodo UNIFAC implementato anche in questo caso risulta preciso ed in grado di replicare il comportamento reale della miscela meglio del metodo UNIFAC originario, mantenendo quasi sempre un errore ben al di sotto del 10% rispetto al dato sperimentale.

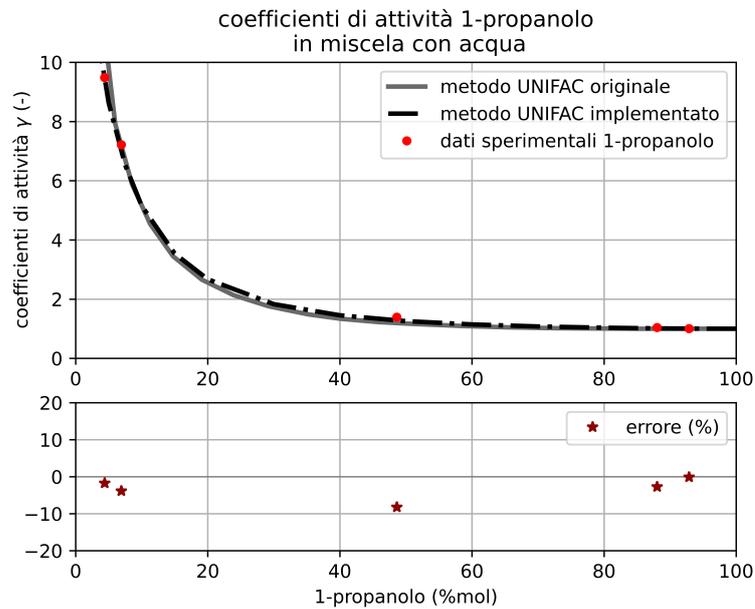


Figura 3.5. Coefficienti di attività dell'1-propanolo in miscela con acqua al variare della concentrazione del dell'1-propanolo

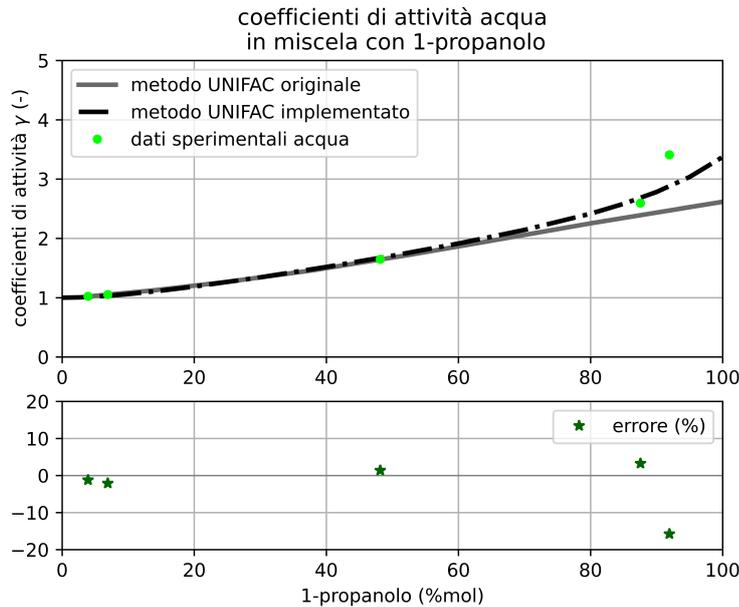


Figura 3.6. Coefficienti di attività dell'acqua in miscela con 1-propanolo al variare della concentrazione dell'1-propanolo

In ultima analisi viene riportato un confronto dei risultati del metodo UNIFAC implementato e del metodo UNIFAC originale con i dati sperimentali presi anch'essi dal lavoro originario di Fredenslund e colleghi del 1975 (si fa riferimento ad esperimenti di Norman, 1945) per una miscela ternaria di etanolo, benzene ed acqua in figura 3.7, in figura 3.8 ed in figura 3.9. Nelle tre immagini sono riportati i coefficienti di attività rispettivamente di etanolo, benzene ed acqua per 4 diverse miscele caratterizzate dalle seguenti concentrazioni 3.1:

Componente %mol		
etanolo	benzene	acqua
45.64	4.16	50.2
7.20	2.70	70.1
87.80	1.80	10.4
39.70	54.15	6.15

Tabella 3.1. concentrazioni dei composti puri nel surrogato %mol

Dal confronto si osserva come i risultati del modello UNIFAC replicano con buona approssimazione i dati sperimentali per valori elevati di etanolo. Il modello risulta invece impreciso per elevate concentrazioni di benzene ed acqua, tuttavia

questo aspetto risulta di minore importanza in quanto queste due specie sono in percentuali decisamente ridotte nei combustibili per uso automotive, in particolare il benzene è vincolato a valori compresi tra lo 0.5% ed il 0.7% in volume (per via delle emissioni cancerose), l'acqua è invece in percentuali trascurabili nelle comuni benzine o diesel.

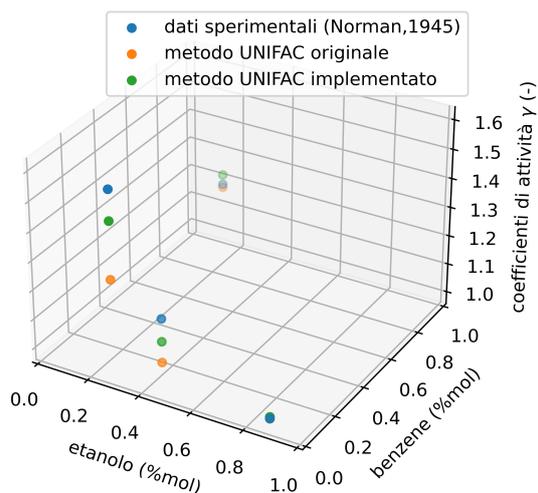


Figura 3.7. Coefficienti di attività dell'etanolo in miscela con benzene ed acqua, confronto modello UNIFAC implementato, modello UNIFAC originale e dati sperimentali

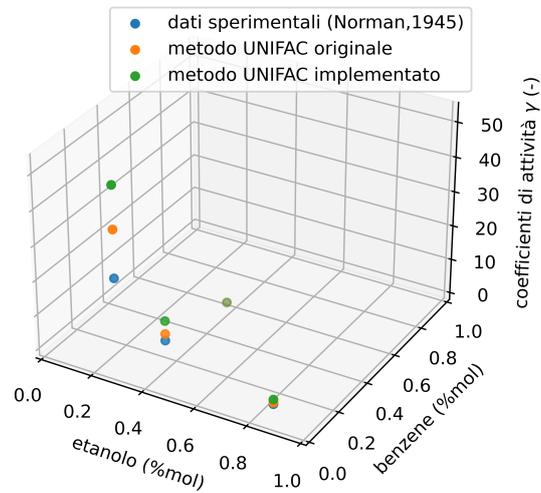


Figura 3.8. Coefficienti di attività del benzene in miscela con etanolo ed acqua, confronto modello UNIFAC implementato, modello UNIFAC originale e dati sperimentali

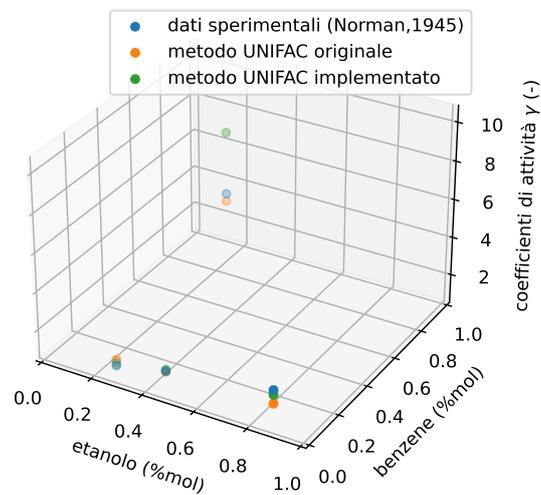


Figura 3.9. Coefficienti di attività dell'acqua in miscela con benzene ed etanolo, confronto modello UNIFAC implementato, modello UNIFAC originale e dati sperimentali

3.2 Validazione del modello di distillazione ottenuto secondo l'approccio di modellazione 1

Come discusso nel secondo capitolo, nell'approccio alla modellazione, è necessario introdurre dei coefficienti detti di fugacità e di attività al fine di tenere conto della non idealità delle miscele liquide oggetto di studio. Vengono quindi proposti due approcci alla modellazione: il primo, che utilizza i coefficienti di fugacità sia per la fase vapore che per la fase liquida, con un approccio detto 'dual-fugacity' (nel seguito verrà indicato come metodo 'standard') ed il secondo che adotta i coefficienti di attività per la caratterizzazione della fase liquida (calcolati con approccio UNIFAC), mantenendo i coefficienti di fugacità per la fase vapore. Per la verifica dei modelli si avrà un confronto tra i due metodi appena descritti ed i valori sperimentali presenti in letteratura. Viene ora proposto un confronto con dati sperimentali presi da ([9]) per una miscela binaria pentano-etanolo, ed una miscela ternaria isoottano-eptano-etanolo. I dati in questa prova sono da riferirsi ad un test che fa uso di un'ampolla di distillazione di tipo diverso da quello modellato in questa tesi, per questa ragione vengono paragonati i dati della temperatura del liquido (e non dei vapori) escludendo quindi il trasporto di temperatura dal pelo libero fino alla sonda di temperatura montata in cima all'ampolla. Agendo in questo modo la differente geometria dell'apparato di distillazione non influisce sui risultati del calcolo ed i risultati del modello numerico possono essere confrontati con i valori sperimentali.

In figura 3.10 sono rappresentate le curve di distillazione dei due modelli numerici presentati e la curva sperimentale per la miscela binaria di pentano ed eptano. Si osserva come il modello che fa uso dei coefficienti di attività produce dei risultati simili al modello 'standard', la ragione della ridotta differenza fra le curve di distillazione è da ricercarsi nella totale apolarità delle molecole del liquido (le molecole degli idrocarburi sono apolari). Per questa ragione i coefficienti di attività assumono valori simili ai coefficienti di fugacità del liquido, e ciò che ne deriva è una temperatura di equilibrio simile fra i due modelli lungo tutto il range di ebollizione. L'andamento sperimentale viene assecondato con buona approssimazione in entrambi i casi.

In figura 3.11 viene rappresentata la curva di distillazione per una miscela di idrocarburi contenente anche etanolo. Osservando i dati sperimentali si può notare come la presenza dell'etanolo produce un 'appiattimento' della curva di distillazione, cioè un congelamento del valore della temperatura di ebollizione per ampi range di volume distillato, che fanno deviare la curva dal suo tipico andamento monotono

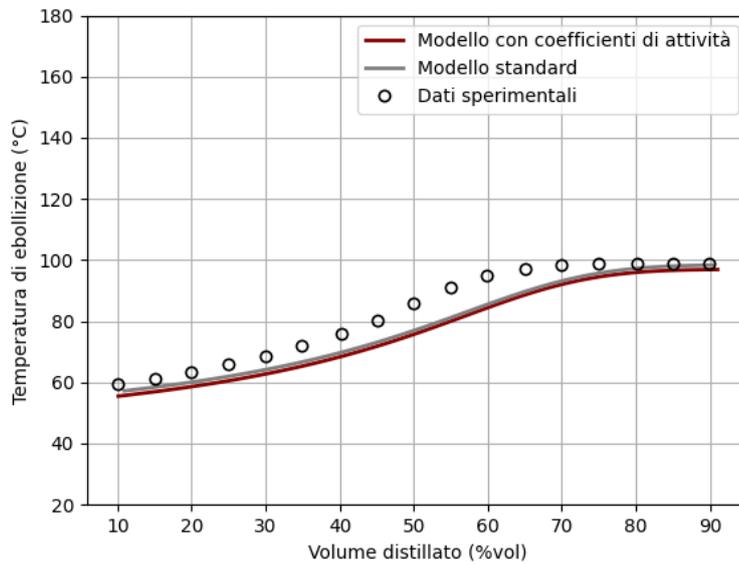


Figura 3.10. Curva di distillazione miscela 50% heptano e 50% pentano in moli, confronto dati sperimentali, modello 'standard' e modello con coefficienti di attività

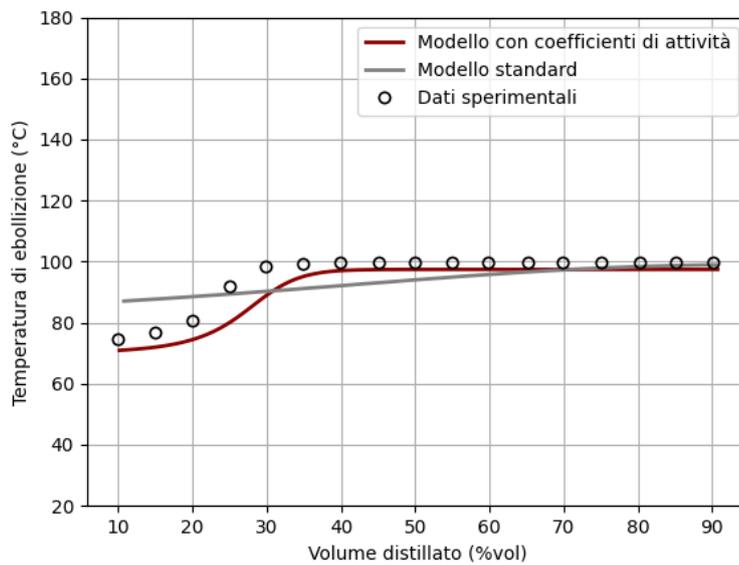


Figura 3.11. Curva di distillazione miscela 61.5% isoottano, 13.6% eptano e 21.2% etanolo in moli, confronto dati sperimentali, modello 'standard' e modello con coefficienti di attività

crescente. Questo fenomeno (si osserverà anche in seguito) è tanto più esteso tanto maggiore è la concentrazione di ossigenato in miscela. In questo esempio si può notare come il modello con i coefficienti di attività riesce a replicare la forma sigmoide della curva sperimentale, cogliendo bene anche l'appiattimento. Il modello 'standard' non è invece in grado di replicare l'andamento evaporativo della miscela e ciò che viene prodotta è una curva di distillazione pressoché rettilinea, poco fedele alla realtà che compromette la predizione del comportamento evaporativo intermedio della miscela.

Come seconda analisi viene proposto lo studio e la realizzazione del surrogato di una benzina, seguendo il lavoro svolto in [6], viene presa in esame la benzina Haltermann EEE, benzina largamente utilizzata negli Stati Uniti per testare le emissioni dei veicoli nuovi immatricolati. Ciò che viene fatto è utilizzare un algoritmo di generazione di surrogati per ottenere un surrogato della benzina Haltermann EEE capace di replicarne le caratteristiche. Il generatore di surrogati fa uso di un algoritmo di ottimizzazione Bayesiano per creare un surrogato capace di replicare con la migliore precisione possibile il RON, il MON, la RVP, la densità, la composizione e la curva di distillazione di una benzina fornita in input [6]. Le caratteristiche appena citate saranno fornite in input all'ottimizzatore, che le imporrà come riferimento fisso rispetto alle quali calcolare l'errore e di conseguenza trovare il surrogato di ottimo che meglio approssima queste caratteristiche, tra le quali la composizione viene fornita come AL-PIONA, cioè fornendo le percentuali delle famiglie principali (alcoli, aromatici, paraffine, iso-paraffine, olefine e naftaline). L'algoritmo fa uso del modello sviluppato in questa tesi, con i coefficienti di attività per realizzare la curva di distillazione utilizzata come confronto con la curva sperimentale della benzina in esame. Nel caso della benzina Haltermann EEE (base, cioè senza additivi) il surrogato che meglio replicava le caratteristiche sperimentali è definito dalla seguente composizione in frazione molare:

Specie	Formula bruta	%mol	T_{sat} (K) a 1 bar
iso-ottano	CH_8H_{18}	9.260161	372.15
eptano	C_7H_{16}	12.491644	371.57
toluene	C_7H_8	19.916900	383.75
1-2-4-trimetil-benzene	C_9H_{12}	16.930897	442.40
ciclo-pentano	C_5H_{10}	8.212589	322.15
iso-pentano	C_5H_{12}	12.570122	300.95
m-xylene	C_8H_{10}	20.617686	412.15

Tabella 3.2. proprietà e concentrazioni dei composti puri nel surrogato

Nell'articolo ([10]) vengono riportate le curve di distillazione sperimentali della benzina Haltermann EEE base e con diverse percentuali di etanolo e metanolo in miscela: 10 %, 20 %, 50 % e 85% di ossigenato in volume. Viene ora testato il comportamento del surrogato appena ricavato sia confrontandolo con la benzina base sia aggiungendo il surrogato con etanolo e metanolo e confrontando le curve di distillazione ottenute con le rispettive curve sperimentali di benzina ed ossigenato.

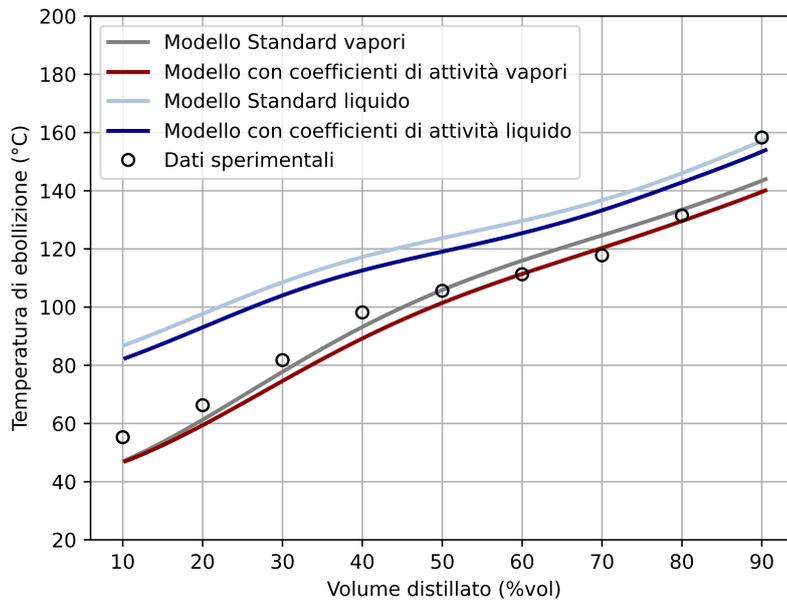


Figura 3.12. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

Nella figura 3.12 vengono paragonate le curve di distillazione del surrogato determinato precedentemente e la curva sperimentale dell'effettiva benzina Haltermann EEE. La benzina in esame ha un range di ebollizione piuttosto ampio di circa 100 °C; come si osserva il surrogato riesce a replicare con buona precisione il comportamento evaporativo sperimentale, con differenze minime tra i modelli ('standard' e UNIFAC).

Nell'immagine successiva, in figura 3.13 vengono analizzate le curve di distillazione sperimentale e dei modelli numerici implementati rispettivamente per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 10% in volume di etanolo e per il surrogato con la stessa concentrazione di etanolo (10%). In questo secondo caso il modello

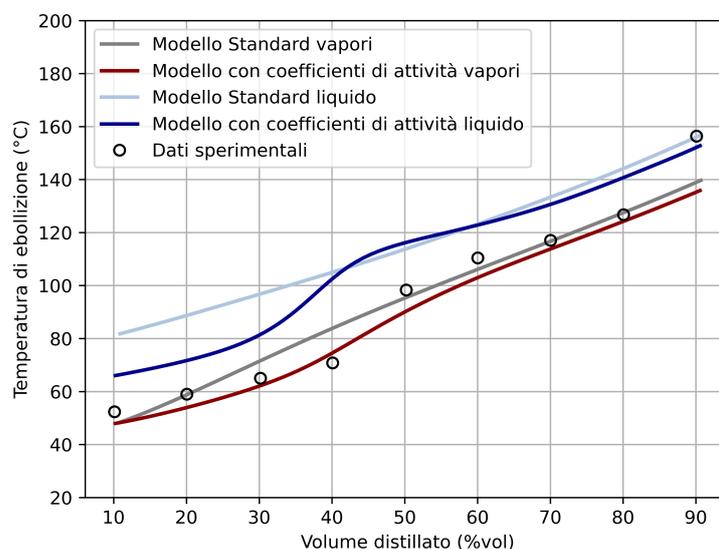


Figura 3.13. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 10% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

con i coefficienti di attività risulta più preciso del modello 'standard' nel replicare l'andamento reale della temperatura di ebollizione della miscela. Viene riportata in blu anche la curva di distillazione relativa alla temperatura del liquido, come per la curva dei vapori anche in questo caso il modello con i coefficienti di attività produce un risultato maggiormente realistico, con una curva di distillazione inizialmente a temperatura più bassa e che riporta una zona di flesso dovuta all'esaurimento dell'etanolo nella miscela liquida. In figura 3.14 si osserva l'andamento delle concentrazioni dei composti puri della benzina durante la prova di distillazione, le composizioni sono da riferirsi al codice che fa uso dei coefficienti di attività al quale è fornito in input il surrogato con il 10% in volume di etanolo. In corrispondenza del 40% circa del volume distillato si ha l'esaurimento dell'etanolo, che corrisponde al punto di flesso della curva di distillazione vista in figura 3.13. Da questa prima immagine delle concentrazioni si osserva come l'etanolo, l'iso-pentano e il ciclo-pentano sono le specie più volatili, le prime ad abbandonare la fiasca di distillazione, gli aromatici invece sono più alto bollenti (toluene, m-xylene, 1-2-4-trimetilbenzene) tabella:3.2 ed iniziano ad abbandonare la fiasca solo nella seconda metà del test di distillazione. Al 90% del processo di distillazione il residuo è quasi interamente composto da

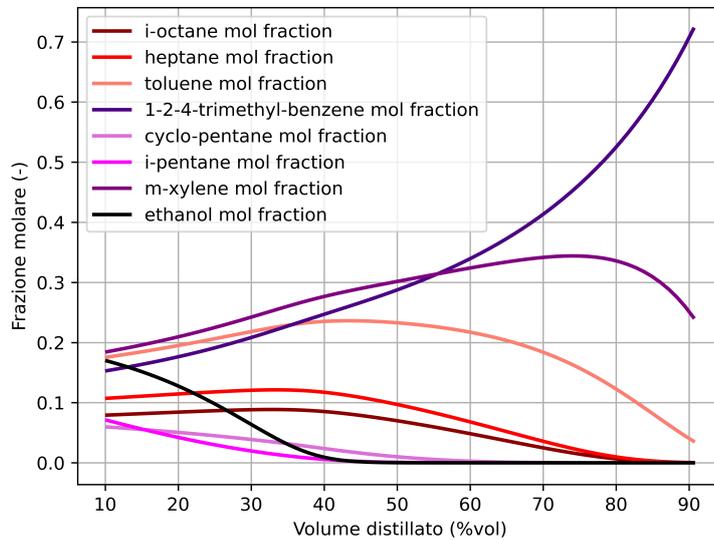


Figura 3.14. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 10% in volume di etanolo

aromatici, tra cui l'1-2-4-trimetilbenzene è il più presente, in quanto non viene mai raggiunta la rispettiva temperatura di ebollizione a pressione ambiente nel range T90 analizzato in questo lavoro di tesi.

In figura 3.15 si riportano le curve di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 20% in volume di etanolo, come nel caso precedente il modello con i coefficienti di attività risulta più preciso del modello 'standard' nel replicare l'andamento reale della temperatura di ebollizione della miscela. Quest'ultimo infatti non è in grado di seguire il tipico andamento ad 'S', sigmoide, della curva sperimentale e della curva con coefficienti di attività, risultando in un andamento pressoché rettilineo, distante dal comportamento effettivo.

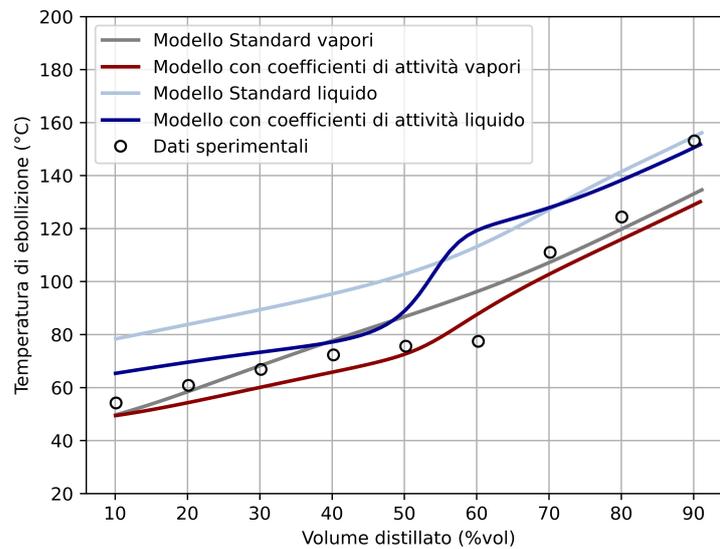


Figura 3.15. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 20% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

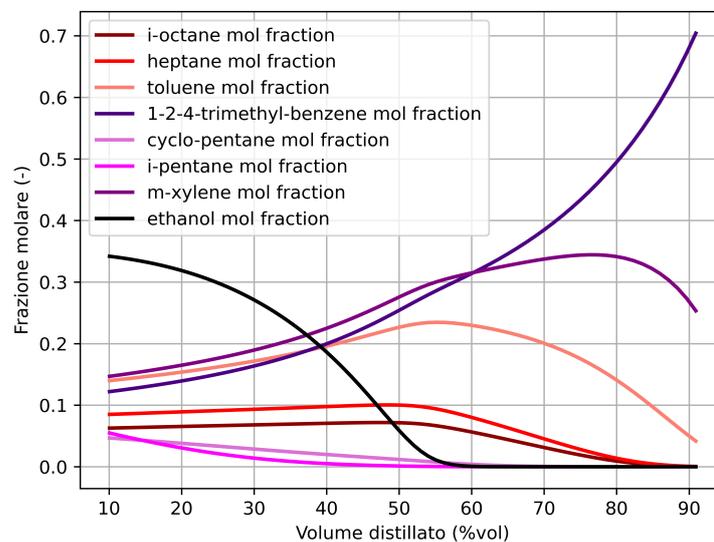


Figura 3.16. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 20% in volume di etanolo

In figura 3.16 viene riportata l'evoluzione della composizione della benzina Haltermann EEE addizionata con il 20% in volume di etanolo, componente per componente in funzione del volume evaporato. Nel range compreso tra il 50 % ed il 60 % si ha l'esaurimento dell'etanolo che produce un flesso nella curva di distillazione.

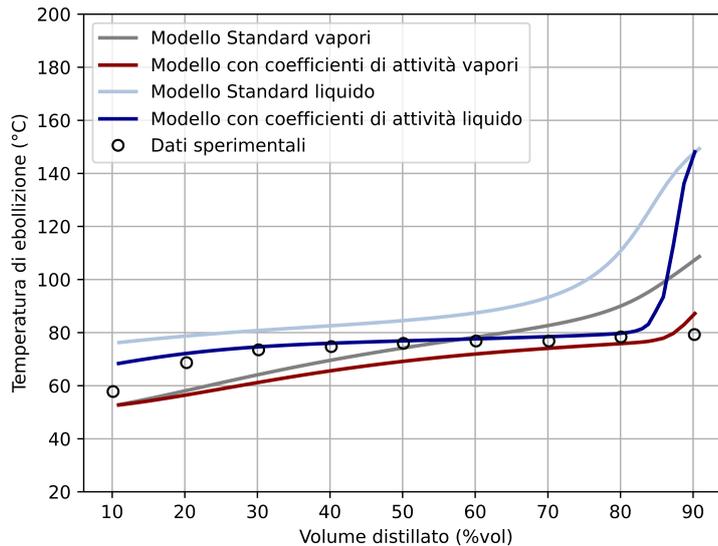


Figura 3.17. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 50% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

In figura 3.17 la percentuale in volume di etanolo incrementa al 50 %; per questa composizione il range di ebollizione è decisamente ridotto, con la temperatura massima e minima comprese in un intervallo di 22 °C. Sebbene gli errori dei modelli siano maggiori in questo caso, le curve di distillazione del liquido e del vapore del modello facente uso dei coefficienti di attività replicano in maniera fedele l'appiattimento della curva di distillazione sperimentale, presentando un picco di temperatura finale dovuto all'esaurimento dell'etanolo e al conseguente riscaldamento ed evaporazione degli idrocarburi rimanenti in miscela. In figura 3.18 si ha l'evoluzione della composizione della miscela in funzione del volume evaporato. L'etanolo ha una massa molecolare mediamente inferiore rispetto agli idrocarburi in miscela, pertanto il 50 % di etanolo in volume si traduce in un 70 % circa di etanolo in moli. Si osserva inoltre che la concentrazione di etanolo nella miscela non scende mai sotto il 70 % nel range di ebollizione in cui il volume di distillato è compreso tra il 10 % ed il 40

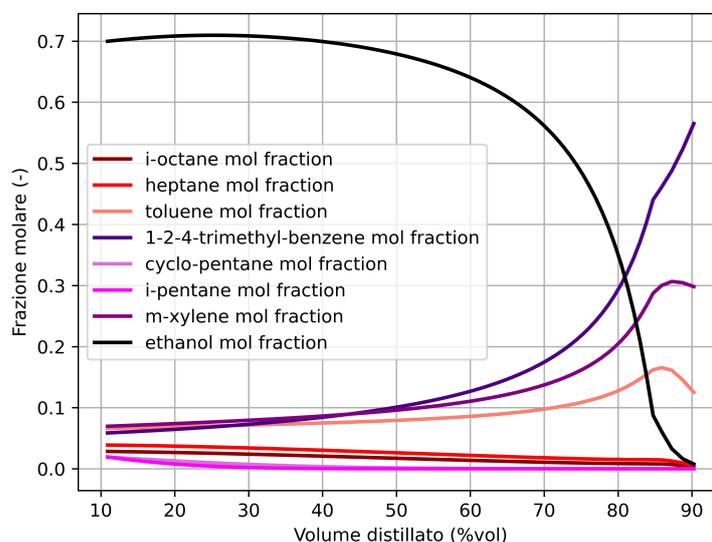


Figura 3.18. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 50% in volume di etanolo

%, anzi presenta un leggero incremento, ciò è dovuto alla più rapida evaporazione delle specie basso bollenti, in questo caso gli idrocarburi a 5 atomi di carbonio che hanno una temperatura di ebollizione inferiore all'etanolo: il ciclo-pentano e l'iso-pentano. In questa immagine, come anche in figura 3.14 figura 3.16 si osserva come gli aromatici sono le specie più alto-bollenti, quindi a minore volatilità responsabili in larga misura della formazione di particolato in camera di combustione.

In ultima analisi viene proposta la curva di distillazione della benzina Haltermann EEE addizionata con l'85% in volume di etanolo figura 3.19. In questo esempio si nota come la temperatura di ebollizione sia quasi costante, ad un valore prossimo alla temperatura di ebollizione dell'etanolo puro (78.37 °C). Infine in figura 3.20 si ha l'andamento delle concentrazioni molari delle specie presenti nel liquido. La frazione molare di etanolo rimane sempre al di sopra del 90 % per tutto il range di ebollizione fra il 10 % ed il 90 % di evaporato.

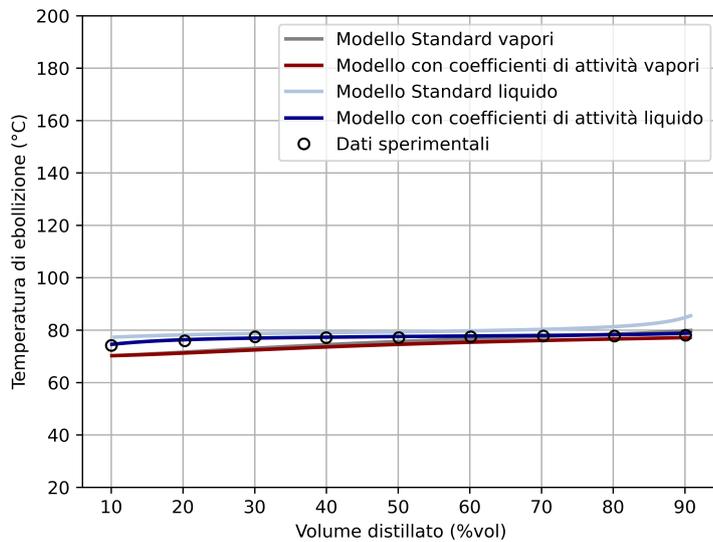


Figura 3.19. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con l'85% in volume di etanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

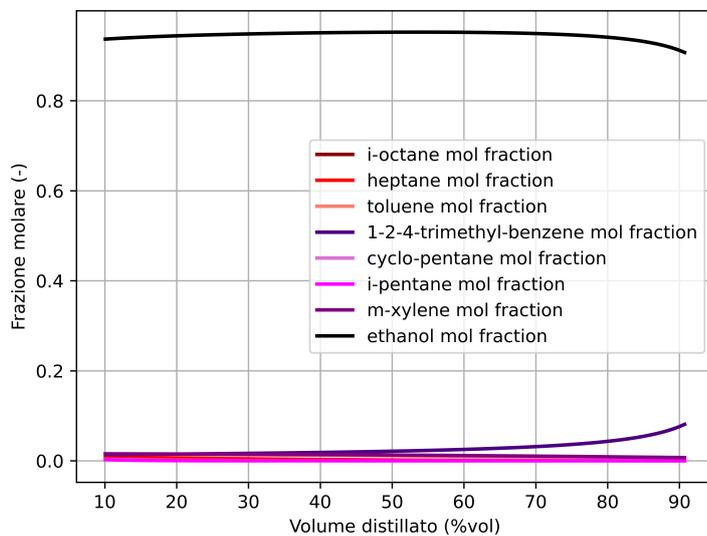


Figura 3.20. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con l'85% in volume di etanolo

Viene esaminato nel seguito il comportamento del surrogato in miscela con metanolo in diverse percentuali. Il metanolo, composto esclusivamente da un gruppo metile ($-CH_3$) ed un gruppo $-OH$ è il più semplice degli alcoli, ed il suo punto di ebollizione e peso molecolare sono inferiori rispetto all'etanolo. Il metanolo è una molecola polare (a causa del gruppo $-OH$), e per questo il comportamento all'equilibrio dovrebbe essere replicato con maggior fedeltà dal modello che fa uso dei coefficienti di attività.

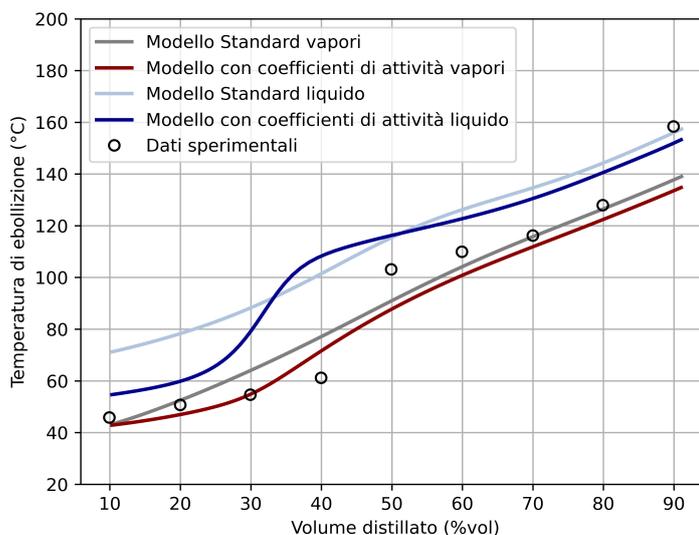


Figura 3.21. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 10% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

In figura 3.22 si può osservare come il modello che fa uso dei coefficienti di attività produca, come nel caso della miscela contenente etanolo, una curva di distillazione (sia del liquido che dei vapori) sigmoide, tipica di miscele di idrocarburi e ossigenati. In particolare la curva di ebollizione dei vapori approssima bene i valori sperimentali, cogliendo la temperatura più bassa nelle fasi iniziali del processo di distillazione. La figura 3.22 rappresenta invece la concentrazione molare in funzione del volume distillato, come per l'etanolo, l'esaurimento del metanolo causa un repentino incremento della temperatura di ebollizione, dando luogo ad un punto di flesso nella curva di distillazione.

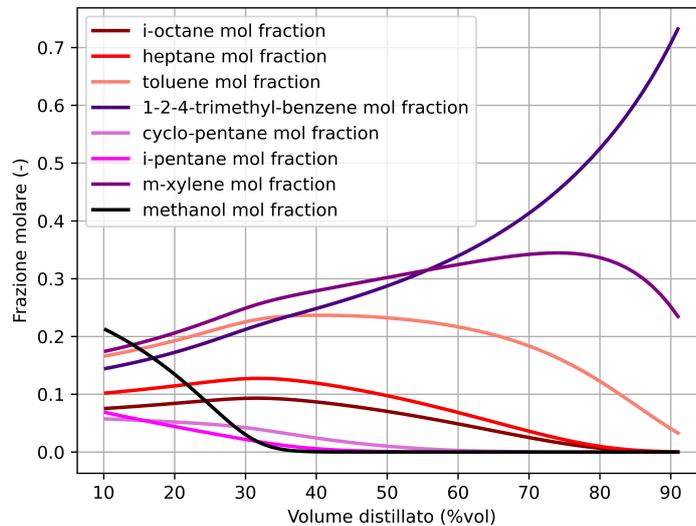


Figura 3.22. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 10% in volume di metanolo

Nelle prossime pagine vengono esaminate concentrazioni crescenti di metanolo: 20 %, 50 % e 85 % in volume. Nelle immagini: figura 3.23 figura 3.25 figura 3.27 vengono riportate le curve di distillazione del surrogato ricavate secondo i due modelli proposti in questa tesi ('standard' e UNIFAC) e la curva di distillazione sperimentale, rispettivamente per il 20 %, 50 % e 85 % del volume in metanolo. Nelle immagini figura 3.24 figura 3.26 figura 3.28 si ha invece l'evoluzione delle composizioni col progredire della distillazione, in funzione quindi del volume evaporato, rispettivamente per il 20 %, 50 % e 85 % del volume in metanolo. Le considerazioni che si possono fare sul comportamento delle miscele e dei modelli sono analoghe a quelle fatte per le miscele contenenti etanolo, si può quindi affermare che l'aggiunta di metanolo in miscela produce degli effetti simili all'etanolo e alla luce dei risultati l'implementazione del modello con coefficienti di attività produce dei risultati migliori in entrambi i casi.

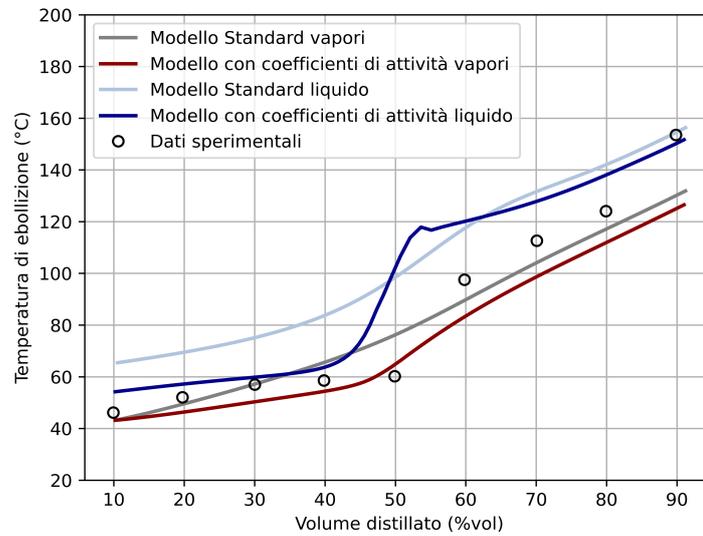


Figura 3.23. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 20% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

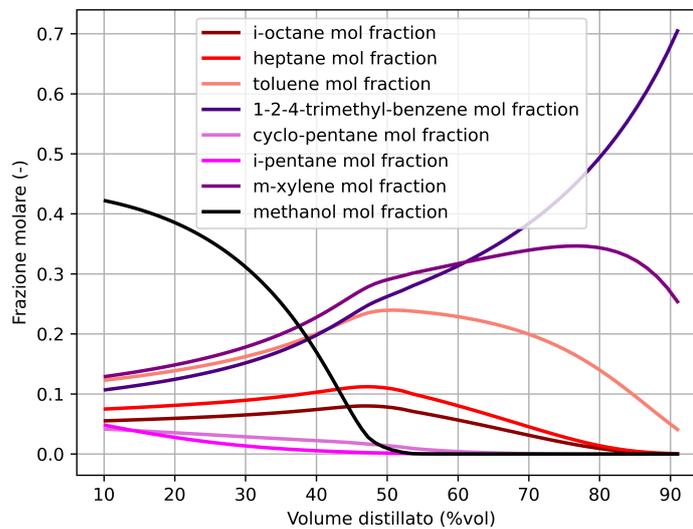


Figura 3.24. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 20% in volume di metanolo

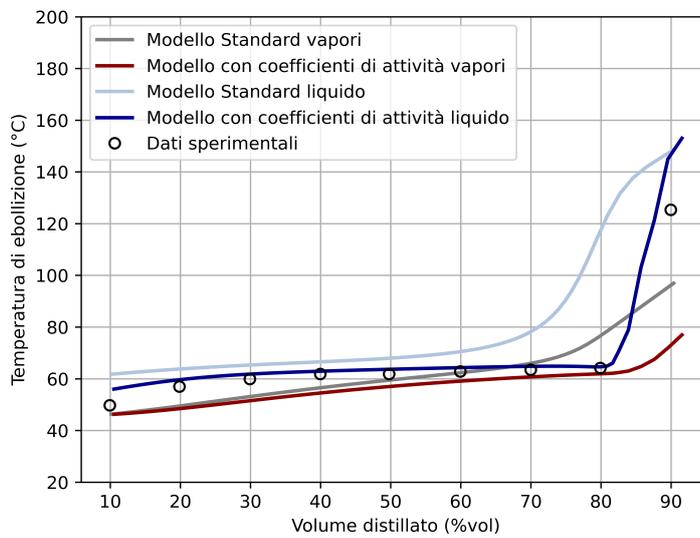


Figura 3.25. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con il 50% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

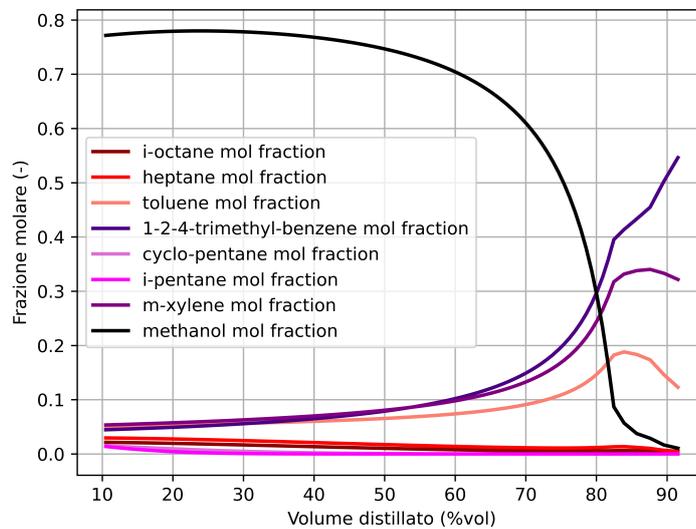


Figura 3.26. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con il 50% in volume di metanolo

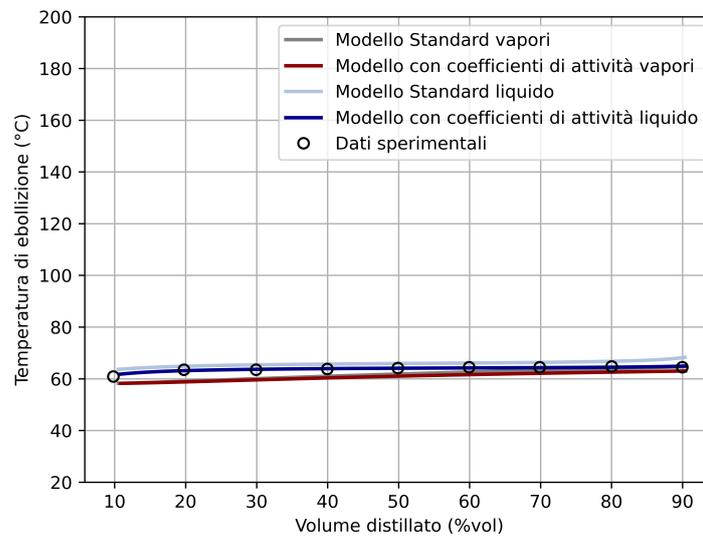


Figura 3.27. Curva di distillazione per la benzina Haltermann EEE addizionata con l'85% in volume di metanolo, confronto dati sperimentali e modelli di distillazione. Vengono riportate anche le temperature del liquido

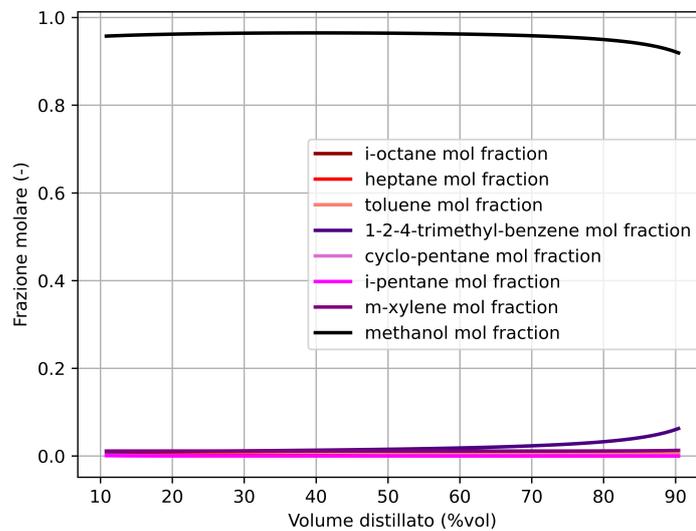


Figura 3.28. Evoluzione delle concentrazioni delle specie presenti in miscela in funzione del volume distillato per la benzina Haltermann EEE con l'85% in volume di metanolo

Come ultimo dato viene analizzata la frazione di volume evaporato a cui si ha l'esaurimento dell'ossigenato nella miscela: in figura 3.29 l'etanolo ed in figura 3.30 il metanolo. Accanto viene riportata la frazione di volume evaporato a cui si ha il punto di flesso nella curva di distillazione con un range del 10 % pari all'incertezza sperimentale di campionamento del volume raccolto nel cilindro ricevitore. Si assume come punto di esaurimento dell'ossigenato il momento nel quale la percentuale di etanolo o metanolo in miscela assume una concentrazione nel liquido inferiore al 5 % in moli. Il valore del 5 % in moli è stato stabilito in quanto nel confronto tra i due modelli ('standard' e modello con coefficienti di attività) si è osservato come il modello standard non fosse più in grado di fornire una curva di distillazione realistica per concentrazioni di ossigenati superiori al 5 % in moli. In particolare l'algoritmo di generazione di surrogati non era in grado di replicare le caratteristiche delle benzine automotive con concentrazioni superiori al 5 % di etanolo, ed i surrogati generati non soddisfacevano le tolleranze imposte in input. Nei grafici a barre riportati si osserva in generale un esaurimento più veloce dell'ossigenato nel modello numerico rispetto al caso sperimentale che si traduce in generale in una traslazione verso sinistra della curva di distillazione, la differenza si fa meno marcata invece ad alti valori di volume distillato, in particolare nel caso del metanolo.

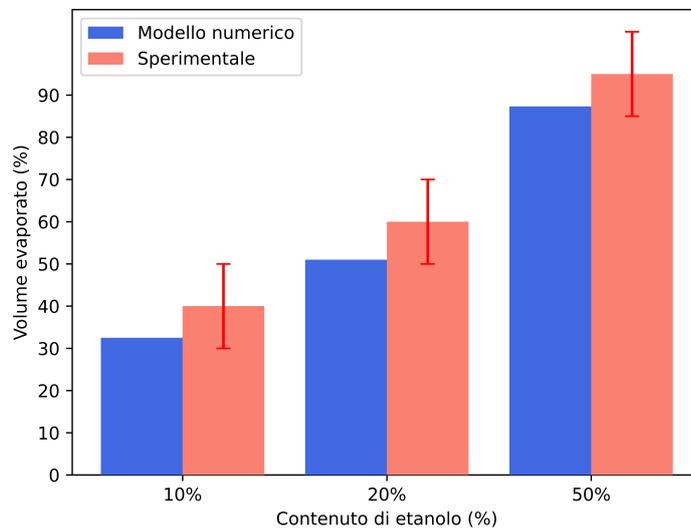


Figura 3.29. Percentuale di volume evaporato quando la concentrazione in moli di etanolo è inferiore al 5 %, rispetto al risultato sperimentale con anche range di errore

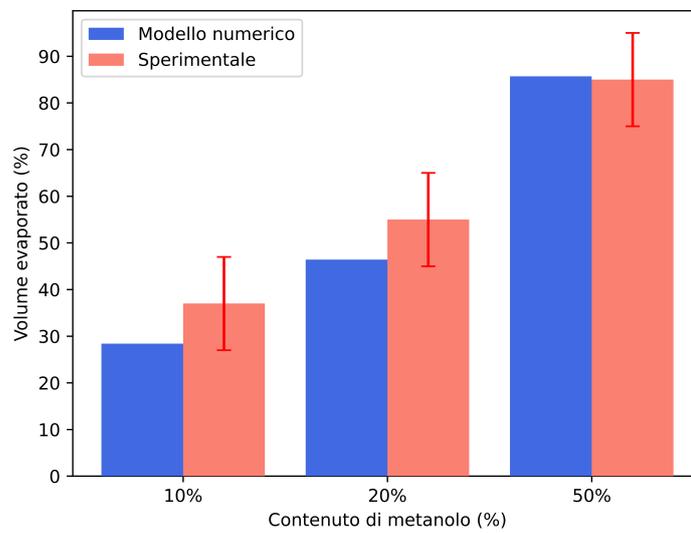


Figura 3.30. Percentuale di volume evaporato quando la concentrazione in moli di metanolo è inferiore al 5 %, rispetto al risultato sperimentale con anche range di errore

Capitolo 4

Conclusioni

In questa tesi viene sviluppato un modello numerico capace di restituire la curva di distillazione di benzine per uso automotive, andando a replicare il test di distillazione di laboratorio ASTM D86. Il modello viene incluso in un algoritmo di generazione dei surrogati col fine di determinare un surrogato di non più di 6-9 composti puri da utilizzare in simulazioni di fluidodinamica computazionale. La curva di distillazione è indicativa della volatilità della benzina ed in particolare è fondamentale replicare l'andamento della coda di distillazione, cioè dell'ultima fase del processo di distillazione dove evaporano i componenti alto bollenti: gli aromatici, responsabili in larga misura della formazione di particolato in camera di combustione. Parallelamente è stato realizzato un algoritmo per il calcolo dei coefficienti di attività necessario per quantificare con maggiore accuratezza l'iterazione tra le molecole degli idrocarburi e le molecole fortemente polari di ossigenati, tra i quali l'etanolo. I coefficienti di attività vengono implementati nell'equilibrio liquido-vapore interno al codice di calcolo della curva di distillazione, andando a completare l'equilibrio con i coefficienti di fugacità ricavati dall'equazione di stato SKR. Dall'analisi dei risultati si osserva come il metodo UNIFAC utilizzato nel calcolo dei coefficienti di attività restituisca dei valori prossimi ai dati sperimentali, in modo particolare la precisione nei riguardi delle sostanze che normalmente compongono le benzine è molto elevata con errori quasi sempre inferiori al 5-10%, ridotti sono anche gli errori nei confronti dell'etanolo. Il modello di distillazione riesce nell'obiettivo di replicare fedelmente l'andamento delle curve di distillazione sperimentali non solo di comuni benzine, ma anche di miscele di benzina ed ossigenati. In particolare se confrontato con il modello che non fa uso dei coefficienti di attività (modello 'dual fugacity') si nota come quest'ultimo non riesca a replicare l'andamento sigmoide delle curve sperimentali di

miscele di benzina ed etanolo, risultando invece in curve quasi rettilinee, incapaci di replicare il comportamento evaporativo intermedio della miscela. Un futuro miglioramento del codice, al fine di restituire delle curve ancora più precise, può passare dall'introduzione nel modello di distillazione del reflusso liquido interno al sistema di distillazione. Questo approccio più completo è stato discusso e sviluppato all'interno di questa tesi; tuttavia, visto il maggiore grado di complessità del sistema, che vede più che duplicare il numero di incognite ed equazioni del problema, è stato difficile mettere a punto un algoritmo che potesse essere solido e compatibile, come tempi di esecuzione e stabilità, con le necessità di calcolo. Per queste ragioni si è preferito per il momento, mantenere un codice più semplice, ma robusto e veloce per studiare la bontà dell'approccio secondo i coefficienti di attività nella determinazione dei surrogati.

Bibliografia

- [1] H. Liu, Z. Wang, B. Li, J. Wang e X. He. Exploiting new combustion regime using multiple premixed compression ignition (mpci) fueled with gasoline/diesel/pode (gdp). *Fuel*, 186:639–647, 2016.
- [2] M. Sjöberg e J. E. Dec. Smoothing HCCI heat-release rates using partial fuel stratification with two-stage ignition fuels. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International, apr 2006.
- [3] D. W. Green e R. H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. McGraw Hill professional. McGraw-Hill Education, 2007.
- [4] P. Priyadarshini, A. Sofianopoulos, S. Mamalis, B. Lawler, D. Lopez-Pintor e J. E. Dec. Understanding partial fuel stratification for low temperature gasoline combustion using large eddy simulations. *International Journal of Engine Research*, 22(6):1872–1887, jun 2020.
- [5] M. Sjöberg, J. E. Dec e N. P. Cernansky. Potential of thermal stratification and combustion retard for reducing pressure-rise rates in HCCI engines, based on multi-zone modeling and experiments. In *SAE Technical Paper Series*. SAE International, apr 2005.
- [6] V. Mariani, L. Pulga, G. M. Bianchi, S. Falfari e C. Forte. Machine learning-based identification strategy of fuel surrogates for the CFD simulation of stratified operations in low temperature combustion modes. *Energies*, 14(15):4623, jul 2021.
- [7] B. Poling, R. Reid, J. Prausnitz, J. O'Connell e T. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids, Fifth Edition*. Chemical Engineering Series. McGraw-Hill Education, 2001.
- [8] M. Bilgin. Isobaric vapour-liquid equilibrium calculations of binary systems using neural network. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69, 09 2004.
- [9] A. M. Ferris e D. A. Rothamer. Methodology for the experimental measurement of vapor-liquid equilibrium distillation curves using a modified astm d86 setup.

- Fuel*, 182:467–479, 2016.
- [10] V. F. Andersen, J. E. Anderson, T. J. Wallington, S. A. Mueller e O. J. Nielsen. Distillation curves for alcohols gasoline blends. *Energy & Fuels*, 4:2683–2691, 2010.