



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio sperimentale dei processi di rimozione dell' H_2S da una corrente di biogas simulato in colonna a letto fisso

L. Turchetti, C. Colonna, V. Naticchioni, G. Monteleone



Report RdS/2012/302

STUDIO SPERIMENTALE DEI PROCESSI DI RIMOZIONE DELL'H₂S DA UNA CORRENTE DI BIOGAS SIMULATO IN COLONNA A LETTO FISSO

L. Turchetti, C. Colonna, V. Naticchioni (Università Campus Biomedico di Roma, Facoltà di Ingegneria)
G. Monteleone (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione alla parte sperimentale</i>	5
Rimozione H₂S –Studio dell’effetto dell’umidità	5
<i>Materiali testati</i>	5
<i>Allestimento della stazione di prova</i>	6
<i>Validazione del sistema di umidificazione</i>	7
<i>Prove sperimentali effettuate</i>	9
<i>Parametri di prestazione</i>	11
AC1	11
AC2	14
Modellazione della desolforazione in colonna a letto fisso da corrente di inerte	22
<i>Premessa: meccanismi di desolforazione su carboni attivi</i>	22
<i>Quadro dei dati sperimentali utilizzati</i>	24
<i>Analisi preliminare dei dati disponibili</i>	26
<i>Modello della colonna di desolforazione</i>	27
Impostazione generale.....	27
Modello a forza motrice lineare (LDF)	28
Modello Shrinking Core (SC)	29
<i>Analisi dei dati relativi al carbone RGM3</i>	30
Modello LDF	30
Modello SC	32
<i>Analisi dei dati relativi al carbone attivo SiK30</i>	35
Conclusioni	37
Riferimenti bibliografici	38
Appendice	39

Sommario

Il documento riporta la descrizione delle attività condotte con l'obiettivo di studiare ed ottimizzare processi e sistemi per la rimozione dell' H_2S dal biogas.

L'attività si inserisce a valle dei risultati già ottenuti nelle precedenti annualità della Ricerca di Sistema Elettrico durante le quali sono stati studiati alcuni materiali adsorbenti, selezionando quelli con le migliori prestazioni in termini di rimozione dell' H_2S ; nello specifico carboni attivi impregnati con KOH e funzionalizzati con sali di Cu e Cr.

Le capacità adsorbenti di questi carboni erano state valutate in diverse combinazioni di condizioni operative (temperatura, portata, concentrazione di H_2S e O_2 nell'alimentazione).

Dopo un adeguamento dell'apparato sperimentale, durante questa annualità è stato studiato in particolare l'effetto dell'umidità sull'adsorbimento dell' H_2S (come è noto la corrente di biogas esce satura dal digestore) alimentando il sistema di abbattimento con una miscela di N_2 e H_2S a valori controllati di umidità relativa (10%÷90% circa).

Tale studio è stato condotto utilizzando uno dei carboni selezionati nelle annualità precedenti ed alcuni carboni commerciali indicati per lavorare anche in presenza di umidità elevata.

I test condotti hanno portato a selezionare uno solo dei campioni disponibili come adeguato all'abbattimento di H_2S da una corrente umida, per cui nell'ultima fase della campagna sperimentale il comportamento di questo stesso materiale è stato studiato inviando sul campione una miscela simulante un biogas reale ($CO_2 = 35\%$, $CH_4 = 65\%$, $H_2S \cong 80$ ppm, U. R. $\cong 80\%$).

Parallelamente alla sperimentazione sopra descritta, nel corso della presente annualità dell'AdP è stata anche avviata un'attività di modellizzazione del processo di desolfurazione in colonna a letto fisso. L'obiettivo di questa ulteriore attività è sviluppare un modello matematico del processo da utilizzare come strumento per l'analisi dei dati sperimentali raccolti, per la pianificazione delle future campagne di prove e, infine, per la corretta progettazione di un'unità di desolfurazione in piena scala.

Date le molteplici modalità attraverso le quali può avvenire la desolfurazione in letto fisso su carboni attivi (che vanno dal semplice adsorbimento fisico, alla reazione gas-solido, fino all'ossidazione catalitica in presenza di O_2 nella miscela gassosa), lo sviluppo di un modello robusto, in grado di fornire previsioni attendibili anche fuori dalle condizioni sperimentali in cui è stato calibrato, ha richiesto di operare in modo progressivo, studiando per quanto possibile in modo separato i diversi meccanismi. A tal fine, in questa prima fase, l'attività di modellazione è stata concentrata sull'analisi di dati relativi a miscele più semplici del biogas, che non contengono né componenti che possono competere con l' H_2S per l'adsorbimento sul carbone, né O_2 , in modo da escludere l'ossidazione catalitica. In particolare, sono stati presi in esame dati raccolti nelle precedenti annualità dell'AdP e relativi alla rimozione di H_2S da correnti di azoto: in queste condizioni, i meccanismi di rimozione possibili sono l'adsorbimento fisico non competitivo e la reazione con componenti della fase solida.

Due diversi modelli sono stati sviluppati e calibrati con i dati sperimentali disponibili: nello specifico un modello di tipo Linear Driving Force (LDF) ed un modello di tipo Shrinking Core (SC). I risultati ottenuti sono stati confrontati per individuare modello con le migliori prestazioni. La scelta ha tenuto conto della capacità del modello di descrivere in modo soddisfacente entrambi i meccanismi di desolfurazione, pur mantenendo una formulazione semplice e facilità di soluzione numerica.

Introduzione alla parte sperimentale

La produzione di biogas da digestione anaerobica (DA) di biomasse, come residui di lavorazioni agricole o industriale e rifiuti, sta occupando, da alcuni anni a questa parte, un ruolo molto rilevante nello scenario energetico nazionale. Essa permette infatti la valorizzazione di sostanze di scarto, rappresenta una soluzione integrativa e alternativa per i settori agricolo e agro-industriale e contribuisce al raggiungimento degli obiettivi di riduzione della produzione di CO₂ e della dipendenza dai combustibili fossili.

Per utilizzare il biogas in applicazioni energetiche o per l'immissione nella rete di distribuzione, bisogna che questo abbia una qualità adeguata in termini di contenuto in metano ed anidride carbonica e sia privo di composti inquinanti e/o dannosi. La presenza di inquinanti, in particolar modo i composti contenenti zolfo, è un punto critico per gli utilizzi finali del biogas dal momento che tali agenti chimici causano la corrosione ed il conseguente deterioramento delle tubazioni e dei sistemi di produzione energetica abbassandone l'efficienza e causando il danneggiamento degli impianti. L'effetto di corrosione e danneggiamento dei materiali è particolarmente evidente e veloce nel caso si lavori in ambiente umido[1].

Questo lavoro riporta i risultati ottenuti nello studio dei trattamenti di purificazione del biogas utilizzando carboni attivi di differente natura al variare delle condizioni operative utilizzando miscele gassose simulanti il biogas ad umidità controllata.

A valle dei risultati ottenuti dalla campagne sperimentali condotte nelle annualità precedenti dell'Accordo di Programma, sono state sia eseguite prove su campioni che avevano mostrato buone prestazioni sia indagati campioni nuovi con specifiche diverse. L'attenzione è stata focalizzata sull'effetto dell'umidità e della contemporanea presenza di umidità e anidride carbonica sulle prestazioni di abbattimento, simulando le condizioni operative a valle di un digestore reale.

Rimozione H₂S –Studio dell'effetto dell'umidità

Il processo di digestione anaerobica produce un biogas con una composizione strettamente legata alla tipologia di biomassa utilizzata ed alle condizioni di digestione, ma presenta sempre una costante umidità prossima alla saturazione a temperatura ambiente[2; 3].

Tale umidità rappresenta un elemento di disturbo per i successivi processi di upgrading e conseguente immissione in rete, essa infatti tende a condensare limitando l'efficienza dei processi o inibendoli del tutto[4].

Dagli studi condotti nel primo anno di attività durante la fase di screening sui materiali utilizzabili per un processo chimico-fisico di adsorbimento, era emerso un effetto benefico dell'umidità intrinseca dei carboni attivi che favorirebbe la dissociazione di H₂S e la sua conseguente trasformazione a zolfo elementare [5].

Partendo da questo risultato e dalla considerazione della presenza di umidità nel biogas prodotto da digestione anaerobica, le successive attività sperimentali sono state indirizzate verso studio del processo di clean up alimentando un gas a diversi valori di umidità controllata.

Materiali testati

I materiali testati per le prove di adsorbimento-reazione ossidativa sono stati carboni attivi commerciali le cui caratteristiche principali sono riportate di seguito.

Tali materiali possiedono tutti un'elevata area specifica ed una distribuzione omogenea dei pori nel campo dei micro e mesopori di dimensioni compatibili con la molecola di H₂S ed idonee al trattenimento dello zolfo elementare eventualmente formato. Le proprietà dei carboni dipendono sia dal processo produttivo (materie prime usate), sia dal processo di attivazione (tramite vapore o agenti chimici) sia da eventuali impregnanti usati per aumentarne le capacità adsorbenti.

In molti casi il carbone usato per la desolforazione interviene direttamente come reagente nella reazione dando luogo ad un'ossidazione selettiva a zolfo, "offrendo" contemporaneamente l'elevata area superficiale per l'adsorbimento dello zolfo formatosi.

I campioni testati nel corso di questa campagna sperimentale sono:

AC1 (RGM3) carbone attivo in pellet di dimensioni 2-3 mm attivato con vapore e impregnato con sali di $\text{Cu} < 8\%$ e $\text{Cr} < 4\%$ con un'area specifica BET pari a circa $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ indicato, secondo le specifiche tecniche, per lavorare sia in assenza che in presenza di umidità.

AC2 (ROZ3) carbone attivo in pellet di dimensioni 3-4 mm impregnato con $\text{KI} < 5\%$ indicato, secondo le specifiche tecniche, per lavorare con l'umidità compresa tra il 40-80%.

Prima di ogni test i pellet del campione vengono macinati e setacciati al fine di ottenere una polvere omogenea con particelle comprese tra i $250\text{-}355 \mu\text{m}$, in modo che le dimensioni delle stesse siano compatibili con le dimensioni del reattore sperimentale utilizzato (circa 15 mm di diametro interno) garantendo una copertura omogenea del setto nel reattore ed evitando eventuali cammini preferenziali. Il processo di setacciatura delle particelle non influenza in ogni caso né la mesoporosità, né la microporosità del materiale data l'omogeneità dello stesso.

Allestimento della stazione di prova

Per effettuare le prove di adsorbimento in presenza di umidità è stato necessario modificare la stazione di prova utilizzata nella precedente annualità dell'AdP; in particolare, come si può notare dallo schema Fig. 1, è stato realizzato un sistema di umidificazione delle correnti da desolfurare. Tale sistema può essere inserito nel circuito sperimentale (quando necessario) sostituendo di fatto un tratto di tubazione Sulfinert® di diametro $\frac{1}{4}$ " (identificato tra due tratti rossi) con un tubo umidificatore Permapure® MH-070-12P.

Il Permapure® MH™ (Fig.2) è costituito da due tubi coassiali: un tubo esterno di materiale plastico attraverso cui fluisce il gas secco e uno interno costituito di una membrana semipermeabile in Nafion attraverso la quale fluisce l'acqua deionizzata proveniente da un contenitore termostato a 30°C . L'acqua permea il nafion e viene trasferita al gas. Lo scambio avviene grazie alla differenza di pressione del vapor d'acqua tra le due fasi. Con tale sistema, l'unico individuato in grado di gestire portate di gas molto piccole, dell'ordine dei centinaia di ml/min di gas, garantisce l'ottenimento di umidità relative fino al 98 %.

Il controllo dell'umidità ai valori richiesti è ottenuto miscelando una corrente umidificata attraverso il Permapure® MH™ con una corrente secca e controllando la portata delle due correnti mediante due diversi Mass Flow Controller, denominati nel seguito rispettivamente MFC1 (corrente umida, fondo scala $200 \text{ mL}/\text{min}$) e MFC2 (corrente secca, fondo scala $200 \text{ mL}/\text{min}$).

A valle del punto di miscelazione è stato inserito un misuratore di umidità a specchio raffreddato (Optical Dew Point Transmitter della Michell Instrument). Si tratta di uno specchio in miniatura raffreddato da un Peltier fino a quando viene raggiunto il punto di rugiada del gas analizzato. Quando questa temperatura è stata raggiunta, l'umidità comincerà a condensare sulla superficie dello specchio. Un loop elettro-ottico rileva che la condensazione sta iniziando dalla riduzione dell'intensità della luce riflessa dalla superficie dello specchio. La superficie a specchio è poi mantenuta in uno stato di equilibrio nel quale evaporazione e condensazione si verificano alla stessa velocità. In questa condizione la temperatura dello specchio (misurata da un termometro a resistenza di platino) è uguale alla temperatura di rugiada del gas.

Dallo schema di Fig. 1 si può osservare quale sia il sistema per effettuare la preparazione della miscela di reazione: attraverso MFC1 fluisce una corrente di azoto contenente 5000 ppm di O_2 che proviene da un generatore di azoto, tale corrente una volta attraversato l'umidificatore Permapure® MH™, si miscela alla corrente proveniente da MFC2 contenente una certa concentrazione di H_2S (ppm) in azoto da bombola certificata. Tale configurazione della stazione di prova è necessaria per investigare range di umidità relativa significativi, ma allo stesso tempo permette di variare la concentrazione dei componenti solo in maniera dipendente tra loro..

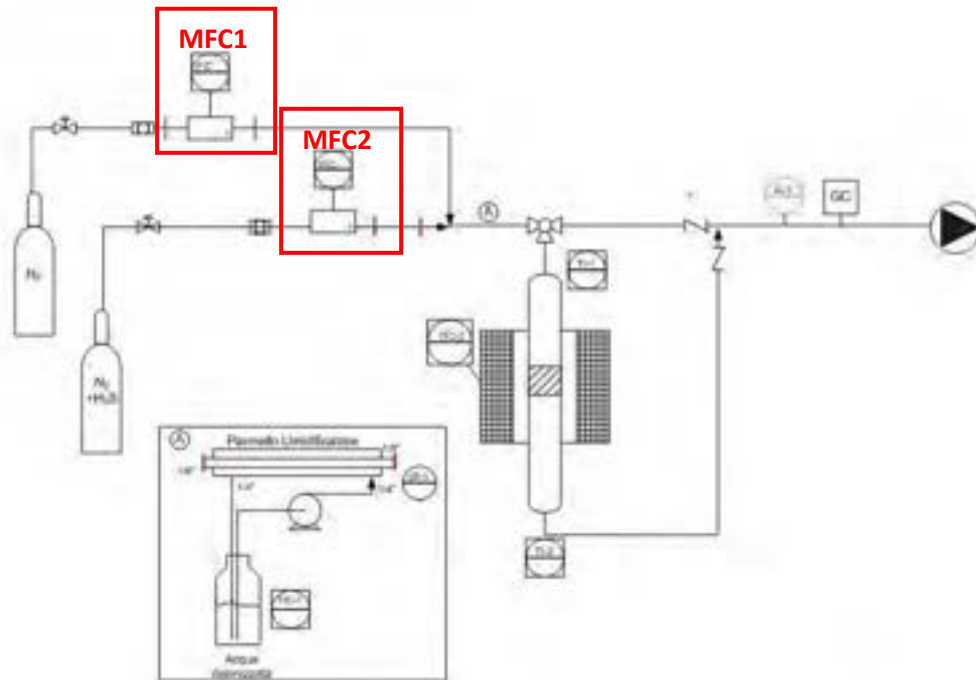


Fig.1 Schema della stazione di prova sperimentale



Fig. 2 Umidificatore Permapure® MH™ utilizzato nella stazione di prova.

Validazione del sistema di umidificazione

Le modifiche apportate alla stazione di prova hanno reso necessaria la validazione della stessa al fine di garantire la ripetibilità e la stabilità delle condizioni sperimentali e l'accuratezza della misura d'umidità della corrente da alimentare alla colonna a carboni attivi.

Le prove di validazione sono state eseguite a temperatura costante di 25°C, alimentando al sistema di umidificazione correnti di azoto puro. Sono stati condotti due set di prove di validazione utilizzando due portate totali differenti, rispettivamente 200 mL/min e 100 mL/min, ottenute variando i flussi dei due mass

flow controller MFC1 e MFC2 in tutto il range consentito dal fondo scala. Il valore di umidità della corrente uscente dal sistema di umidificazione è stato misurato due volte dopo un’attesa di 10 e 20 minuti, verificando che la lettura si mantenesse stabile in tale intervallo di tempo.

Dato l’elevato potere corrosivo di H₂S in ambienti umidi la validazione non può mai essere eseguita utilizzando una corrente gassosa contenente H₂S che danneggerebbe qualsiasi sistema di rivelazione adottato. Sullo specchio raffreddato, in particolare, condenserebbe l’acido solfidrico disciolto in acqua danneggiando il rivelatore. Per tali ragioni solo al termine dei vari test di validazione è stata ripetuta un’unica misura sostituendo al MFC1 una miscela di H₂S in azoto ; la verifica ha confermato i valori ottenuti con la corrente d’azoto.

I risultati delle prove di validazione del sistema di umidificazione sono riportati in Tab 1; in particolare in si riportano i valori delle portate controllate dai due MFC e il corrispondente valore di umidità relativa ottenuto a valle della miscelazione delle due correnti. Non si è potuti scendere a valori di portate troppo bassi con MFC1 a causa di instabilità della portata stessa che si ripercuoteva su una instabilità del contenuto di umidità.

Tabella 1. Risultati delle prove di validazione del sistema di umidificazione.

Portata MFC1 (ml/min)	Portata MFC2 (ml/min)	RH (%)	Portata MFC1 (ml/min)	Portata MFC2 (ml/min)	RH (%)
Portata totale 200 ml/min			Portata totale 100 ml/min		
20	180	13.0	10	90	16.0
30	170	17.6	40	60	40.0
40	160	22.1	45	55	43.5
50	150	26.7	48	52	47.5
60	140	31.3	50	50	49.3
70	130	36.0	55	45	54.1
80	120	40.7			
90	110	45.5			
100	100	50.0			
110	90	55.2			
120	80	60.3			

I dati mostrano come l’umidità relativa cresca all’aumentare della percentuale di flusso che passa attraverso il Permapure® MHTM. Inoltre, l’analisi dei dati riportati in Tab.1 permette di verificare che la corrente in uscita dal Permapure ha un’umidità prossima alla saturazione e di stabilire la modalità di calcolo dell’umidità della corrente miscelata in funzione delle portate impostate. Tale calcolo si rende necessario per impostare correttamente i parametri della stazione sperimentale per ognuna delle prove di desolfurazione.

Un semplice bilancio di materia permette di calcolare l’umidità relativa a valle della miscelazione (RH) in funzione delle portate controllate dal MFC1 (F₁) e MFC2 (F₂) e dell’umidità relativa della corrente in uscita dal Permapure (RH_P)

$$RH = \frac{RH_P}{1 + \frac{F_2}{F_1}(1 - RH_P y_s)} \quad (1)$$

dove y_s è la frazione molare di acqua nel gas in condizioni di saturazione alla pressione e temperatura del sistema (1 atm, 25°C).

In Fig.3 si confrontano i valori di umidità relativa misurati nella corrente miscelata con quelli calcolati tramite l'Eq.1 assumendo $RH_p=98\%$, secondo il massimo valore riportato dal produttore del Permapure. Il confronto mostra che è effettivamente legittimo assumere che la corrente in uscita dal Permapure abbia un'umidità relativa del 98% e conferma la validità dell'Eq.1 per il calcolo dell'umidità della corrente miscelata. (per brevità si riporta un unico grafico con i dati relativi alle prove con portata totale 200 mL/min).

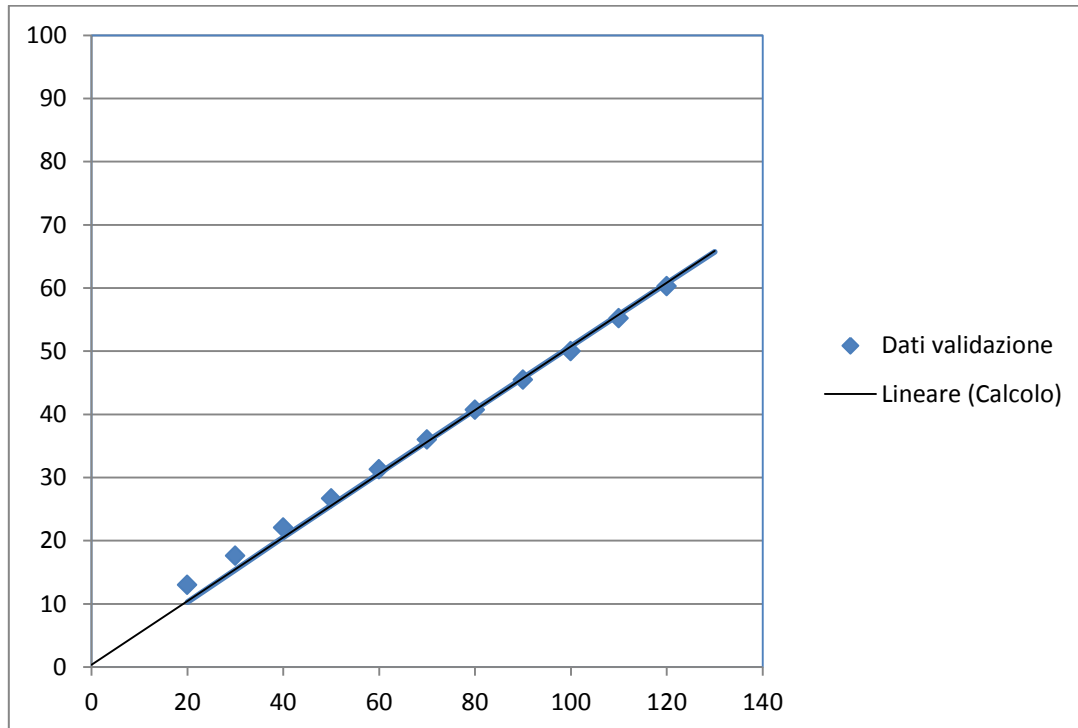
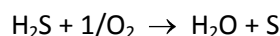


Fig. 3 Verifica del metodo di calcolo dell'umidità relativa nella corrente miscelata (portata totale 200 mL/min)

Prove sperimentali effettuate

Il primo obiettivo del ciclo di prove è stato quello di confrontare le prestazioni dei differenti carboni attivi in presenza di ossigeno al variare del contenuto di umidità della corrente in ingresso. Si è scelto di operare con una velocità spaziale di 20000/h in tutte le condizioni operative testate, eccetto che per una prova in cui si è impostata una GHSV pari a 10000/h. La concentrazione in ingresso di ossigeno risulta in ogni prova superiore rispetto alla quantità stechiometrica richiesta dalla reazione con lo zolfo:



Le variabili da gestire sono state:

- Umidità
- Temperatura
- Concentrazione in ingresso di H_2S
- Corrente con azoto o con biogas

La miscela gassosa in ingresso al reattore è preparata a partire da una corrente di azoto contenente 5000 ppm di O_2 che proviene da un generatore di azoto e una corrente proveniente da bombola certificata contenente azoto/miscela di biogas (simulato) e una certa quantità (ppm) di H_2S . In particolare nel corso dell'attività sono state disponibili diverse bombole certificate contenenti rispettivamente 100, 200, 700 e 1000 ppm di H_2S . La modalità di esecuzione delle prove è la seguente:

- Prima della preparazione della miscela vengono effettuate delle misure di umidità in assenza di H₂S facendo fluire nei due mass-flow portate controllate di azoto proveniente dal generatore, una delle quali attraversa l'umidificatore.
- Successivamente si provvede alla preparazione della miscela umidificata bypassando il reattore e si effettuano misure per verificare la composizione della miscela stessa.
- Dopo aver regolato la temperatura operativa all'interno del letto si invia la miscela al reattore.

Risulta chiaro che potendo intervenire esclusivamente sul rapporto tra le portate in ingresso ai due mass-flow, non è possibile controllare individualmente ciascuna delle variabili caratteristiche della prova.

Nelle seguenti tabelle vengono riportate schematicamente le prove condotte per ciascuno dei carboni attivi presi in considerazione. Vengono indicati i valori misurati dell'umidità relativa, della concentrazione in ingresso di H₂S e della temperatura imposta al set point dalla termocoppia posta sulla resistenza riscaldante, posta intorno al reattore di prova.

Tab.2: Quadro delle condizioni sperimentali esplorate con AC1 (con azoto)

AC1 Prove con azoto		RH [%]				
		0(*)	12.5	22	30	40
Concentrazione H ₂ S in ingresso [ppm]	143				T=30°C	
	200	T=30°C T=130°C				
	420					T=30°C
	500				T=30°C	T=30°C
	630		T=130°C	T=30°C		

(*) prove condotte in assenza di O₂

Tab.3: Quadro delle condizioni sperimentali esplorate con AC2 (con azoto)

AC2 Prove con azoto		RH [%]			
		0(*)	30	60	80
Concentrazione H ₂ S in ingresso [ppm]	45				T=130°C
	140				T=30°C
	200	T=30°C			T=130°C
	280			T=30°C	
	500		T=30°C		
	560				T=30°C
	800				T=30°C(**) T=60°C

(*) prove condotte in assenza di O₂
 (**) la prova è stata condotta a due diverse velocità spaziali, GHSV=10000 1/h e 20000 1/h

Tabella 4. Quadro delle condizioni sperimentali esplorate con AC2 (con biogas)

AC2-Prove con biogas		RH [%]
		80
Concentrazione H ₂ S in ingresso [ppm]	80	T=30°C
	160	T=130°C

Parametri di prestazione

A valle di ogni prova, in base ai dati registrati dal gascromatografo, è stato effettuato il calcolo della capacità adsorbente del campione. La capacità a cui si farà riferimento anche in seguito è la capacità “a soglia”. Tale parametro è stato calcolato come il rapporto tra la massa di H₂S adsorbita e la massa di carbone caricata nel reattore. In particolare la massa di H₂S adsorbita è stata calcolata prendendo in considerazione l’istante in cui si è notato un trend di crescita continuo della concentrazione registrata dal gascromatografo. La concentrazione “di soglia” per motivi legati alla calibrazione dell’apparecchiatura e quindi alla precisione dello strumento, corrisponde a circa 0.2 ppm.

Si sottolinea questo parametro sia influenzato dal valore impostato come soglia, che a sua volta dall’obiettivo che ci si pone con il trattamento di desolforazione. Pertanto, a fianco di questo parametro, nel seguito, per lo sviluppo di un modello dell’operazione di desolforazione si farà riferimento anche alla “capacità totale” di rimozione, che è la quantità di H₂S complessivamente rimosso da un’unità di massa di solido caricato in colonna quando questo non è più in grado di esplicare ulteriormente la sua azione di desolforazione.

AC1

Il campione AC1 sulla base degli studi condotti nelle annualità precedenti, aveva mostrato ottime performances (in termini di quantità di H₂S rimosso/quantità di carbone utilizzato) nell’adsorbimento con ossigeno, sia a temperatura ambiente che a 120°C. L’interesse verso questo carbone è proseguito, sottoponendolo ad una campagna sperimentale per valutare gli effetti verso l’abbattimento di H₂S legati alla presenza di umidità.

Tutte le prove sono state condotte ad una velocità spaziale di 20000/h caricando una quantità di campione pari a 300 mg, impostando le condizioni operative secondo lo schema riportato in tabella 2.

Tab.5: Sommario delle prove eseguite su AC1

Numero identificativo	MFC 1 (mL/min)	MFC2 (mL/min)	RH (%)	Temperatura reattore (°C)	Temperatura rivelatore (°C)	Concentrazione H ₂ S (ppm)
1	57	143	32	30	19.3	500
2	53	147	27.6	30	17.9	515
3	57	143	28.9	30	-	500
4	80	120	42.3	30	-	420
5	20	180	22	30	-	630
6	20	180	12.5	120	-	630

Le prove n° 1-2-3 sono state eseguite in condizioni analoghe a quanto fatto nelle esperienze delle precedenti annualità, umidificando però il gas ad un valore umidità relativa pari a circa il 30% (fino ad ora si era lavorato con gas secco). Le relative curve di rottura sono riportate in Fig.4.

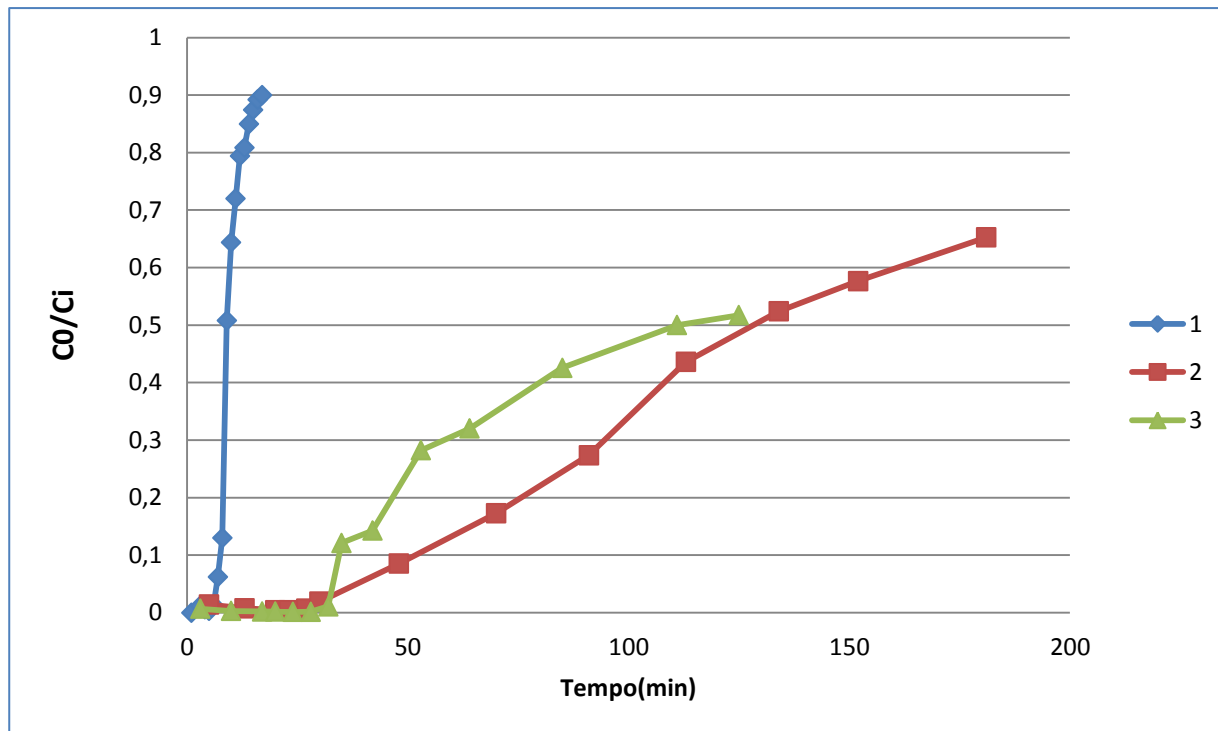


Fig. 4: curve di rottura delle prove 1-2-3, RH ~ 30%

La rottura è molto rapida a conferma del fatto che il materiale è prodotto per lavorare in ambiente anidro o con umidificazione molto moderata.

In Fig.4 si nota inoltre come la curva 1 abbia un andamento differente rispetto alle curve 2-3, oltre ad avere una rottura più repentina ha anche una saturazione molto veloce. Sottolineando che già durante la preparazione della miscela umida si erano notata una instabilità del valore di umidità, scartiamo la prova in questione facendo invece riferimento alle 2-3, che mostrano una buona ripetibilità. .

La prova 4 è stata condotta aumentando l'umidità fino al 43.2% per verificarne l'effetto sull'adsorbimento del campione, la curva di breakthrough è riportata in Fig.5.

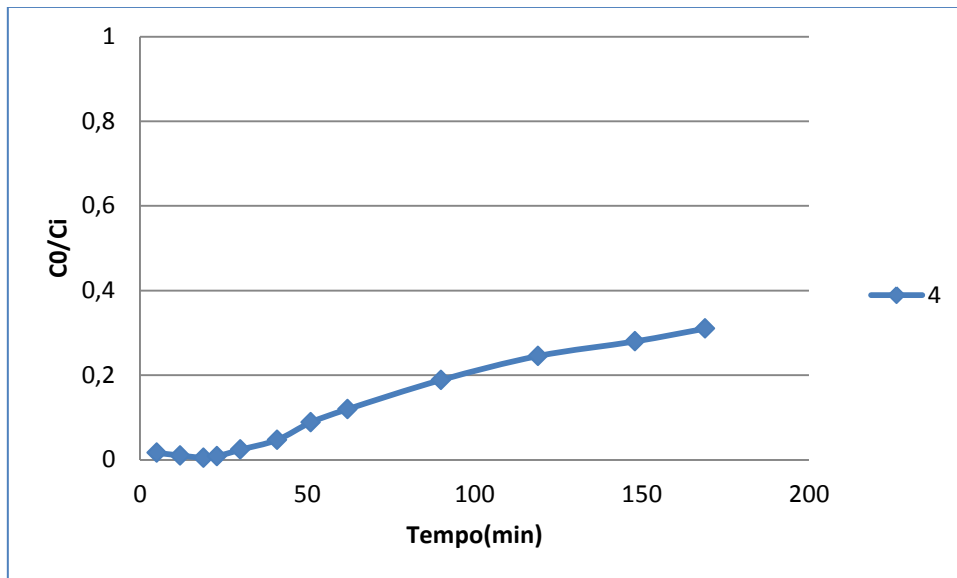


Fig.5: curva di rottura per la prova 4

Anche con l'aumento del valore di RH il campione AC1 mostra una rottura repentina. L'altro aspetto interessante è che in uscita dal letto di carbone non si nota mai un contenuto di H₂S pari a 0, quindi un'efficienza di rimozione del 100% (a differenza di quando accadeva con gas anidro, dove la concentrazione di H₂S si manteneva pari a 0 fino al momento della "rottura"). Ovviamente valori di H₂S residuo pari H₂S di 4-5 ppm risultano incompatibili con applicazioni di upgrading.

Sono state quindi effettuate due prove abbassando il valore di umidità inferiore (22%-12.5%), a temperature di 30°C e 120°C per verificare contemporaneamente eventuali miglioramenti della capacità con la temperatura. Le curve di rottura sono riportate in Fig.6, dove si nota che il campione AC1 non migliora il suo punto di rottura all'aumentare della temperatura. La curva 6 presenta comunque una salita meno ripida mostrando un aumento della capacità adsorbente (non a rottura, ma a saturazione).

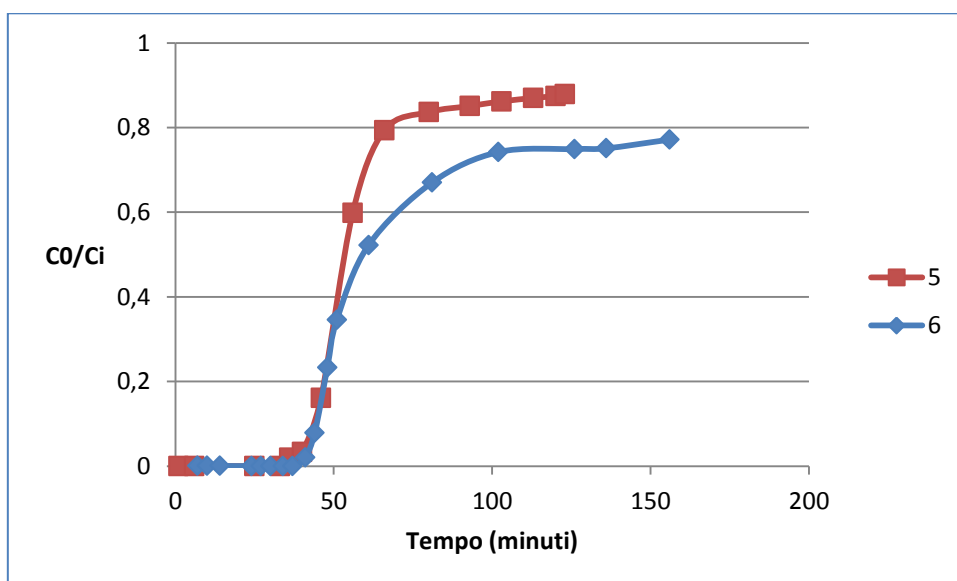


Fig.6: curve di rottura del campione AC1 a 30°C e 120°C

AC2

Il campione AC2 si è dimostrato l'unico in grado di poter lavorare in presenza di umidità. Su di esso sono state condotte una serie di prove variando il grado di umidità (30%, 50%, 60%, 80%), la temperatura e la concentrazione in ingresso di H₂S. I risultati sperimentali hanno confermato la migliore capacità adsorbente di questo carbone rispetto ad AC1, sebbene i valori calcolati risultino comunque abbastanza bassi. La capacità di rimozione dell'H₂S aumenta all'aumentare dell'umidità. Diversamente dai risultati ottenuti nelle prove sperimentali condotte in precedenza su campioni diversi, nel caso del carbone AC2 l'effetto della concentrazione in ingresso dell'inquinante si è dimostrato determinante. Lavorando con alte concentrazioni di H₂S in ingresso (>100ppm), non si registra mai una concentrazione nulla dell'inquinante in uscita dal letto, a differenza di quanto accade per concentrazioni in ingresso inferiori. Ne risulta che la capacità di adsorbimento a rottura è nulla o molto bassa nelle suddette prove.

Tutte le prove sono state condotte ad una velocità spaziale di 20000/h (eccetto la prova 11 caratterizzata da una GHSV pari a 10000/h) caricando una quantità di campione pari a circa 300 mg secondo lo schema riportato in Tab.6.

Tab.6: Sommario delle prove eseguite su AC2

Numero identificativo	N2+O2 (mL/min)	Corrente con H ₂ S (mL/min)	RH (%)	Temperatura reattore (°C)	Temperatura rivelatore (°C)	Concentrazione H2S (ppm)
1	57	143	30	30	-	500
2	120	80	60	30	-	280
3	160	40	78.8	30	-	140
4	160	40	80.1	30	-	140
5	40	160	75.4	30	-	560
6	155	45	78.6	130	-	45
7	160	40	82	130	-	40
8	0	200	0	30	-	200
9	40	160	79	33	33	800
10	40	160	81	60	32.2	800
11	20	80	80	33	31.27	800
1(biogas)	40	160	80.6	33	32.6	80
2(biogas)	40	160	81.3	130	25.7	160

In Fig.7 viene messo a confronto il comportamento del campione AC2 al variare dell'umidità a temperatura di 30°C. E' evidente che in assenza di umidità (prova n° 8) la curva di rottura risulta molto più ripida e il letto giunge a saturazione per tempi piuttosto brevi. C'è da notare che questa prova è stata condotta senza ossigeno nella miscela, la cui presenza attiverebbe i processi catalitici. Il miglioramento della capacità di rimozione è comunque evidente confrontando le prove 1 e 2. In particolare già ad un umidità relativa del 60% si riesce ad ottenere una concentrazione di H₂S in uscita dal letto minore di 1 ppm.

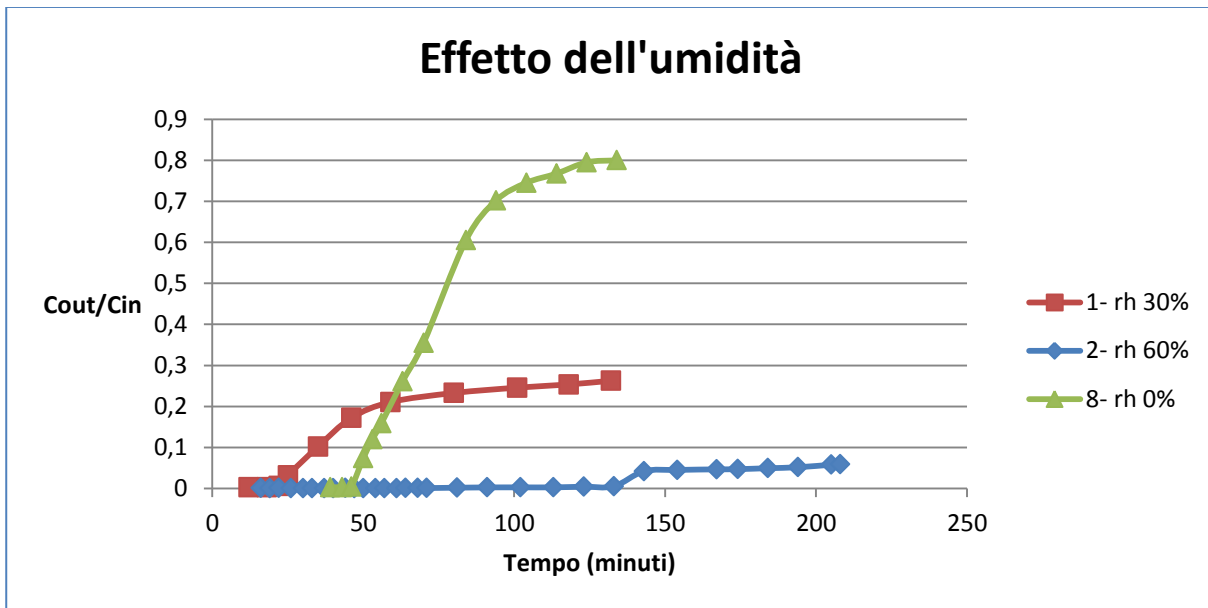


Fig.7: curve di rottura del campione AC2 a RH 30%, 60%, 0%.

Per meglio visualizzare l'effetto dell'umidità i dati riportati in Fig.7 sono riportati in Fig.8 anche in funzione della quantità di H₂S alimentata in colonna, calcolata come il prodotto tra il volume di miscela transitato attraverso il letto e la concentrazione di H₂S nell'alimentazione. La nuova grandezza espressa in ascissa consente di visualizzare la migliore capacità del carbone all'aumentare dell'umidità, tenendo conto delle diverse concentrazioni in ingresso per ciascuna prova.

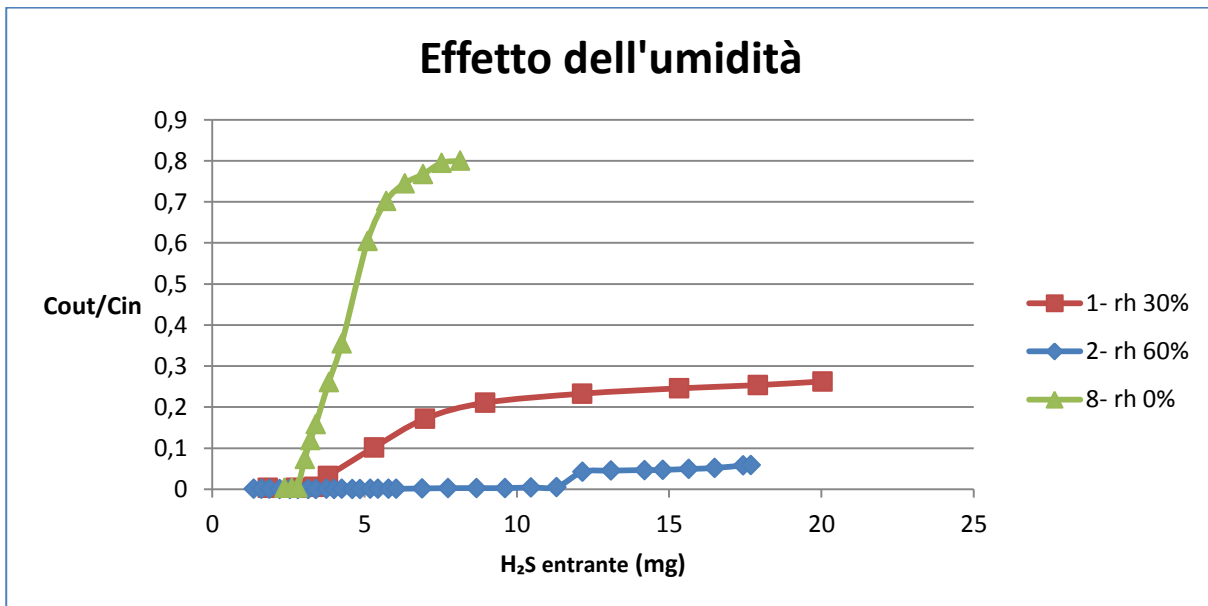


Fig.8: curve di breakthrough del campione AC2 a RH 30%, 60%, 0%.

Nella Fig.9, alle curve di Fig.8 viene sovrapposta la curva di rottura ottenuta lavorando con umidità all'80% (prova n°4), che è il valore effettivamente indicato nelle specifiche del fornitore. E' evidente il netto miglioramento delle prestazioni sia come tempo di rottura che come capacità di adsorbimento.

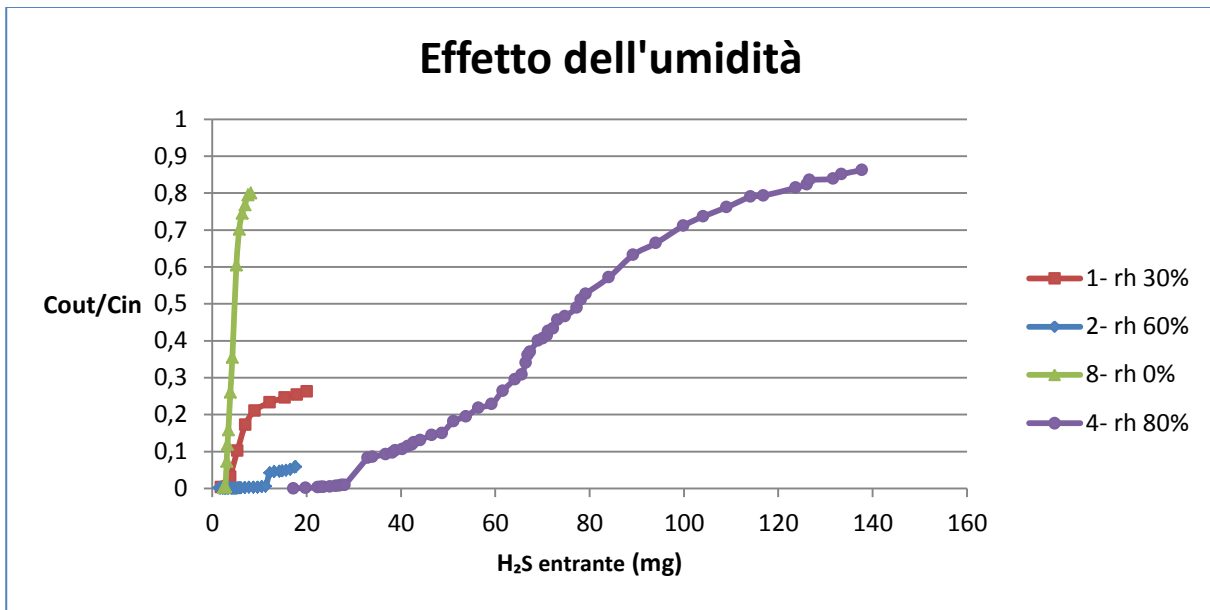


Fig.9: curve di rottura del campione AC2 a RH 30%, 60%, 0%, 80%.

La capacità a rottura di questo campione migliora notevolmente aumentando l'umidità ad un valore di 80%. In questa condizione, ad una temperatura di 30°C, sono state effettuate due prove analoghe, sia per verificare la riproducibilità delle condizioni che i risultati ottenuti. Come si nota in Fig.10 la ripetibilità della prova risulta più che soddisfacente.

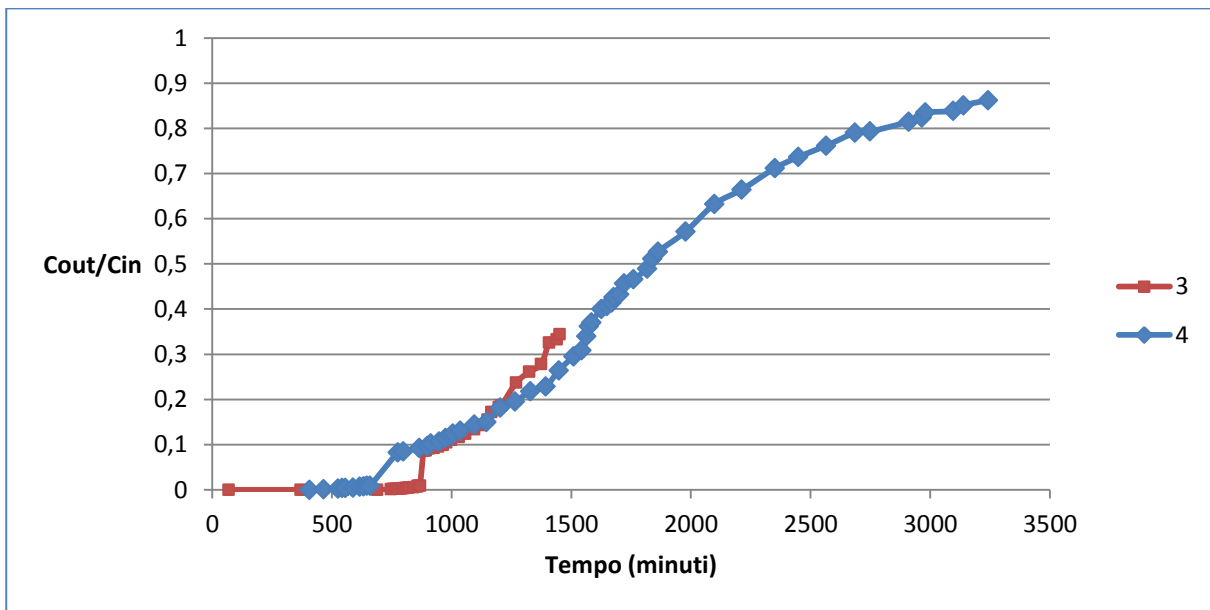


Fig.10: curve di rottura del campione AC2 a RH 80% e 30°C.

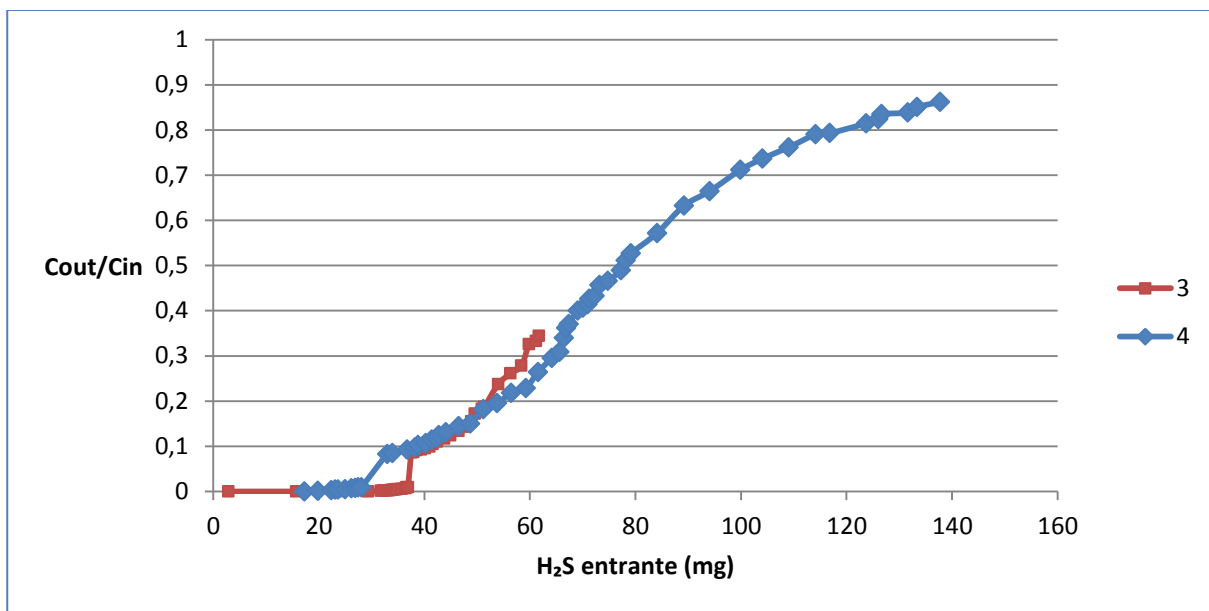


Fig.11: curve di breakthrough del campione AC2 a RH 80% e 30°C.

Per studiare l'effetto della concentrazione dell'inquinante in ingresso, la stessa prova è stata ripetuta una terza volta nelle medesime condizioni operative di umidità e temperatura quadruplicando la concentrazione di H₂S da 140 a 560 ppm la concentrazione in uscita dal letto aumenta come se la rottura fosse istantanea. I dati relativi alla prova con 560 ppm in ingresso (prova n°5) non sono riportati in alcun grafico poiché la curva di rottura risulta schiacciata sull'asse delle ordinate.

Nelle prove seguenti, mantenendo fisso il valore di umidità relativa dell'80%, sono stati studiati separatamente gli effetti legati alla temperatura e alla concentrazione in ingresso.

Sono state quindi effettuate due prove (la 6 e la 7) a temperatura superiore a 100°C. La prima, con una concentrazione di H₂S in ingresso pari a 45 ppm, ha evidenziato una capacità a rottura del campione maggiore del 25%; la seconda, con una concentrazione di 200 ppm, è caratterizzata da una capacità a rottura del 3.7%. Ciò evidenzia ancora una volta quanto il comportamento del carbone AC2 sia influenzato dalla quantità di inquinante in ingresso al letto adsorbente (per queste due prove a causa di problemi legati al sistema di acquisizione dei dati, non sono riportati i grafici puntuali dei risultati ottenuti, che sono stati "registrati" manualmente consentendo comunque di calcolare il valore della capacità di adsorbimento del carbone studiato)

Per valutare l'effetto della temperatura sono state condotte due prove con una concentrazione in ingresso molto elevata (la 9 e la 10). Le curve di rottura sono riportate in Fig.12. Inoltre, anche in questo caso, per tenere conto della diversa concentrazione di H₂S nell'alimentazione nelle due prove. Il grafico viene rielaborato in Fig.13 riportando in ascissa la quantità di H₂S immesso in colonna.

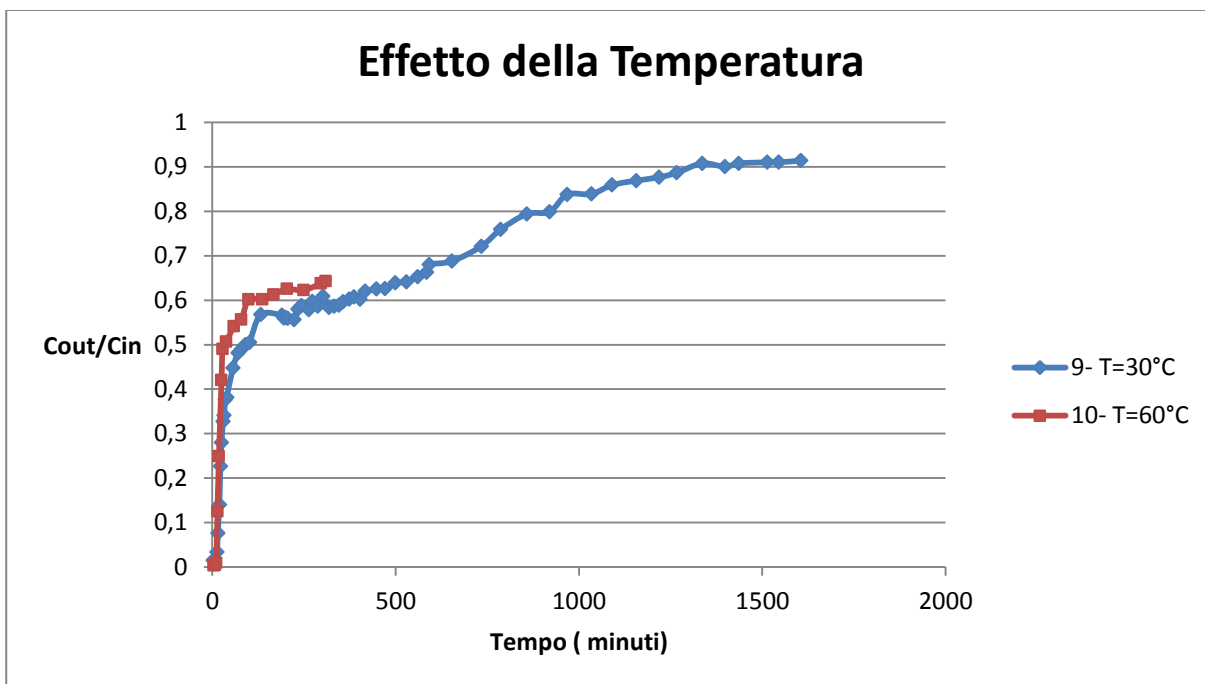


Fig.12: curve di rottura del campione AC2 a T 30°C e 60°C.

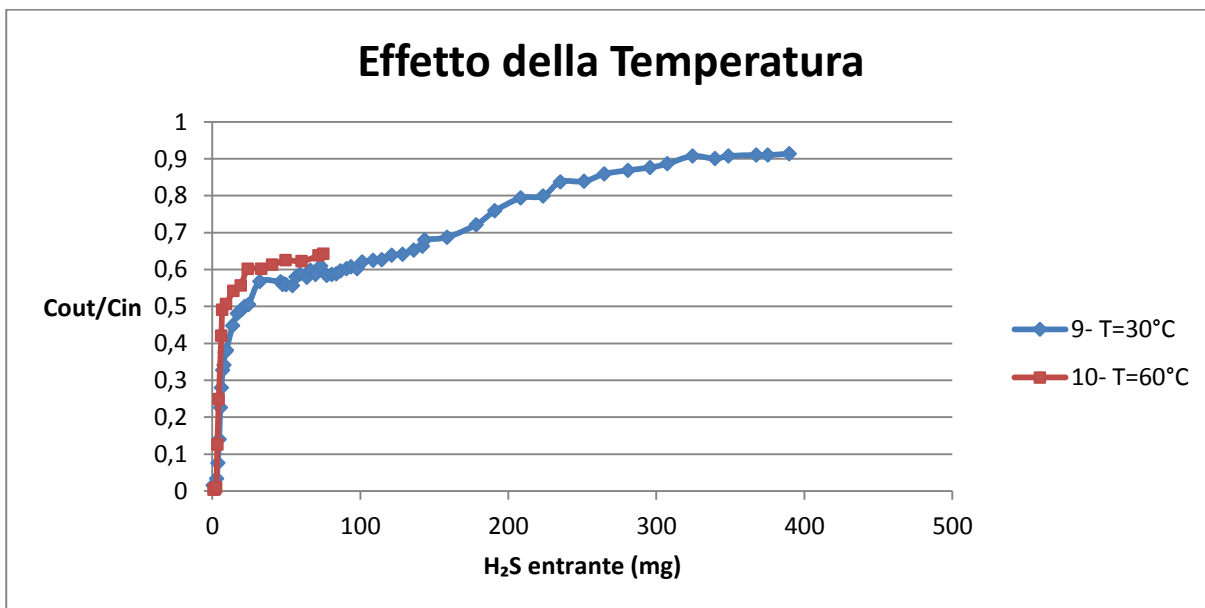


Fig.13 curve di rottura del campione AC2 a T 30°C e 60°C.

Si nota che un aumento di 30°C non porta a variazioni significative della curva di rottura del campione. I due risultati possono essere interpretati come una prova di ripetibilità. Ad un aumento iniziale repentino della concentrazione di H₂S in uscita dal letto, segue una salita meno ripida a partire da una concentrazione normalizzata pari al 50%.

Lo stesso andamento si ripropone nella prova 11 condotta a velocità spaziale pari a 10000 h⁻¹ come si vede nelle Figg. 14 e 15.

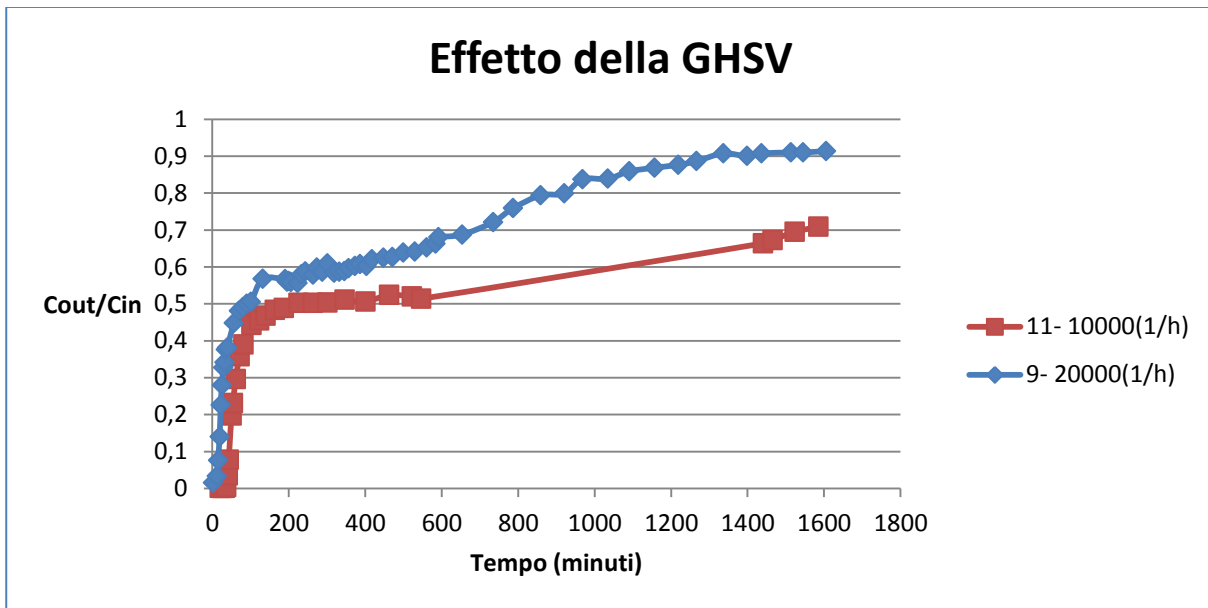


Fig.14: curve di rottura del campione AC2 a GHSV 10000 h⁻¹ e 20000 h⁻¹.

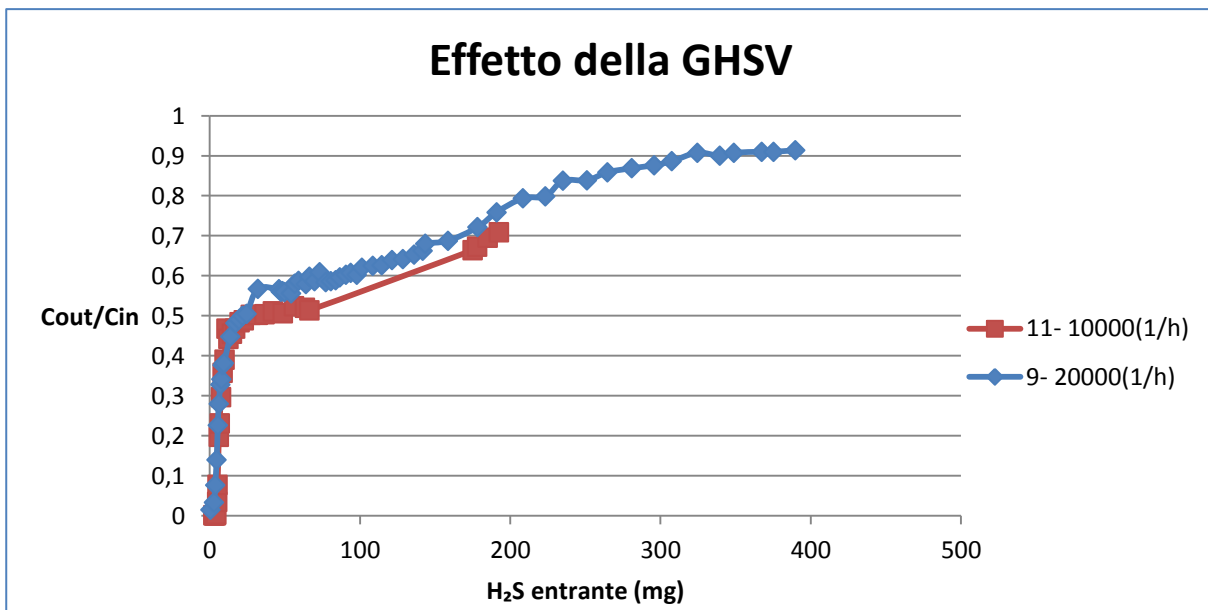


Fig.15: curve di breakthrough del campione AC2 a GHSV 10000 h⁻¹ e 20000 h⁻¹.

Diminuendo la velocità spaziale si ottiene un miglioramento in termini di capacità di adsorbimento unito ad una concentrazione in uscita dal letto iniziale inferiore ad 1 ppm.

Nell'ultima fase della campagna sperimentale il comportamento di questo stesso materiale è stato studiato inviando sul campione una miscela simulante un biogas reale (CO₂ = 35%, CH₄ = 65%, U. R. ≅ 80%).

I risultati confermano che l'effetto dell'aumento di temperatura è irrilevante.

In particolare, nella prova con il biogas simulato condotta a temperatura ambiente e concentrazione di 80 ppm si ottiene una discreta capacità a rottura del campione. Viceversa, aumentando la temperatura del letto a circa 120 °C e raddoppiando contemporaneamente la concentrazione in ingresso dell'inquinante, la capacità a rottura diventa irrilevante. Questo risultato è chiaramente visibile nelle Figg. 16 e 17.

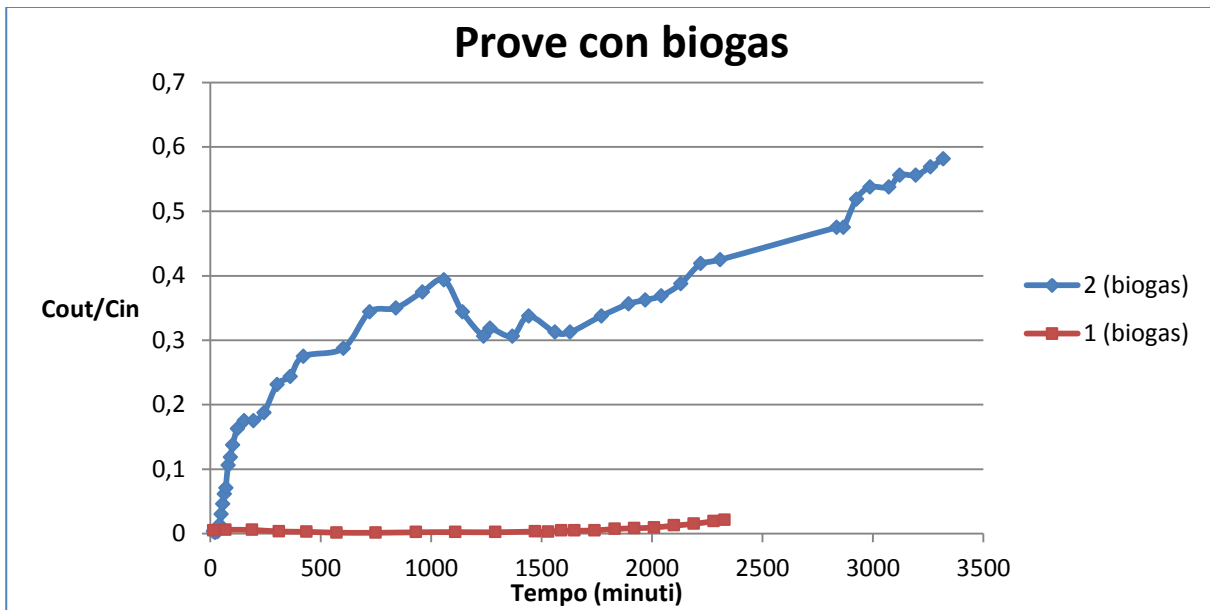


Fig.16: curve di rottura del campione AC2 con miscela di biogas.

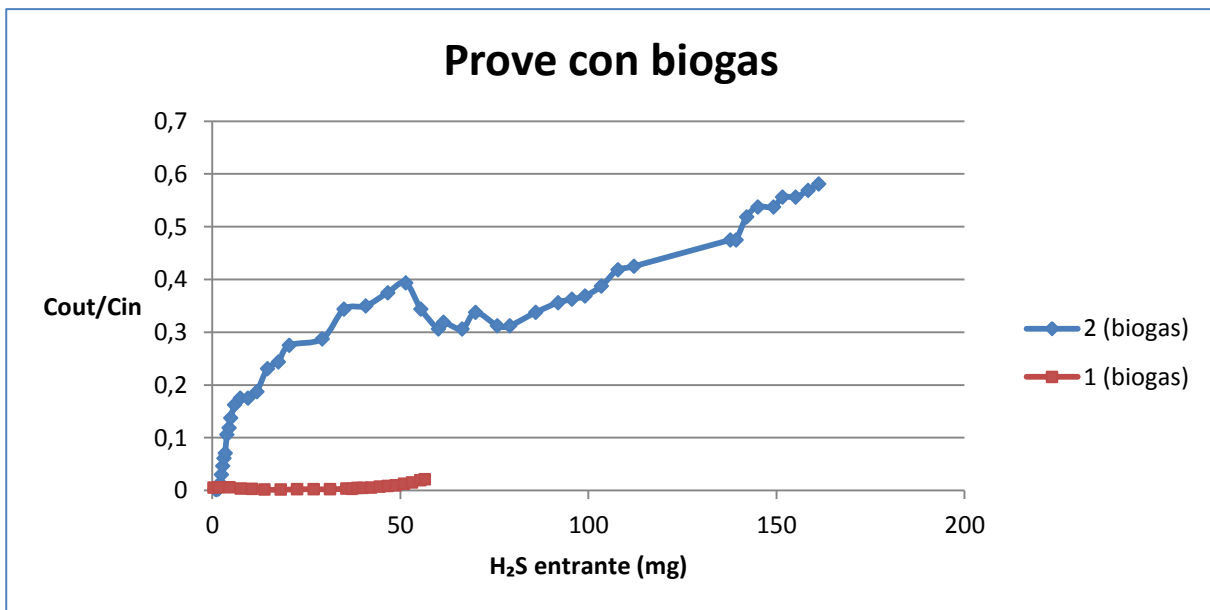


Fig.17: curve di rottura del campione AC2 con miscela di biogas.

Dai dati ottenuti dalle curve di rottura è possibile calcolare la capacità adsorbente a rottura (a soglia) del carbone nelle singole prove. E' bene specificare che i valori di questa grandezza sono stati calcolati a partire dal momento in cui si sono rilevate concentrazioni di H₂S in uscita dal letto superiori a 0.2-0.5 ppm. I valori sono riportati in forma di istogramma nelle Figg. 18 e 19.

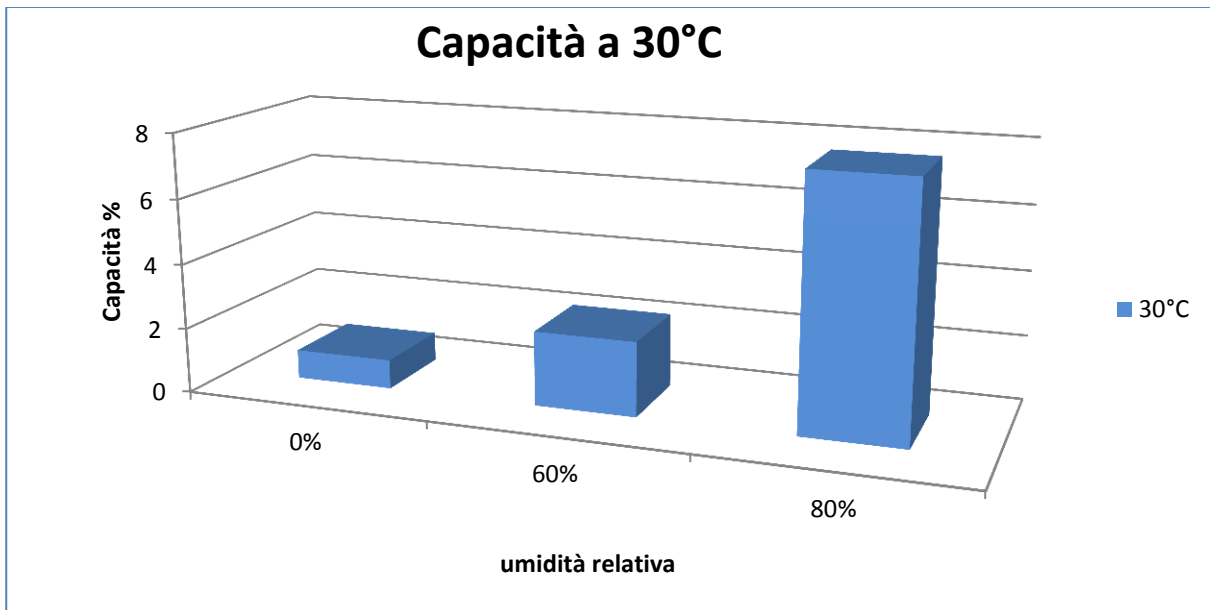


Fig.18: Confronto capacità a rottura del campione AC2.

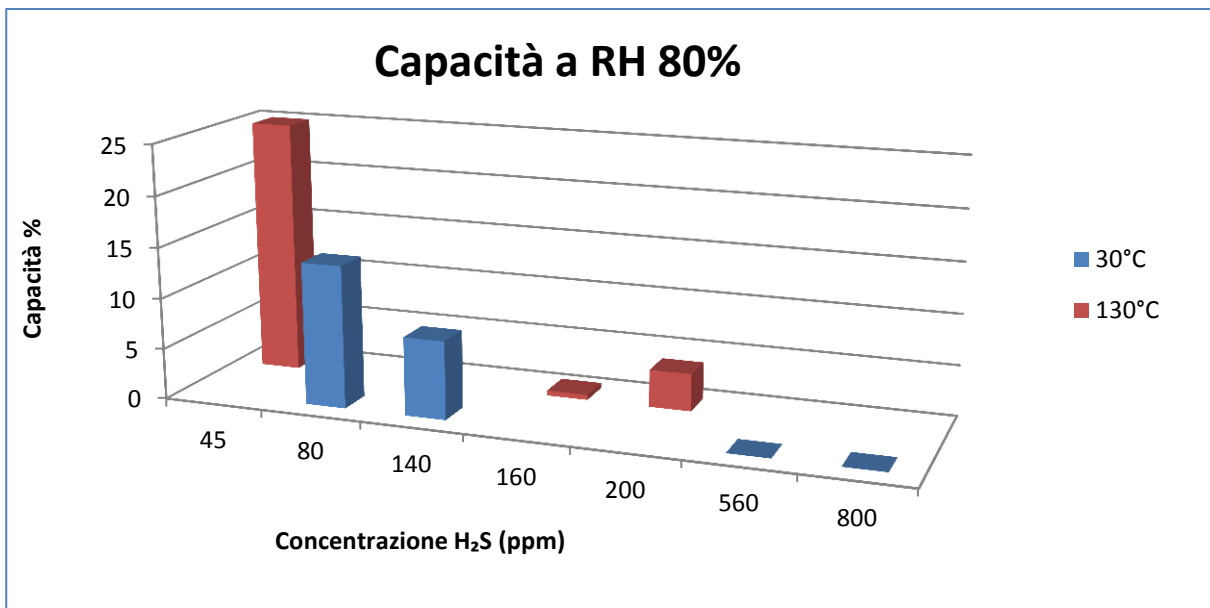


Fig.19: Confronto capacità a rottura del campione AC2.

Modellazione della desolfurazione in colonna a letto fisso da corrente di inerte

In questa sezione si presentano i primi risultati dell'attività di modellazione e analisi dei dati relativi al processo di rimozione dell' H_2S in colonna a letto fisso.

L'attività è stata sviluppata a partire dai risultati sperimentali relativi alla rimozione in colonna a letto fisso di H_2S da correnti di azoto, condotta nella precedente annualità dell'AdP [6].

È importante sottolineare come la disponibilità di un modello semplice, ma in grado di descrivere le caratteristiche essenziali del processo di desolfurazione in colonna sia un presupposto importante per poter progettare l'unità di desolfurazione e definire le modalità di conduzione dell'operazione in modo che il processo sia efficiente sia in termini di prestazioni che di consumo di risorse. La sola informazione sulla capacità di rimozione (rapporto tra la massa di H_2S rimosso e massa di solido caricato in colonna in un ciclo dell'operazione) ottenibile da una semplice analisi dei dati può infatti essere insufficiente a tale scopo. Un particolare solido può presentare un'elevata capacità di rimozione per l' H_2S , ma essere affetto da importanti limitazioni al trasferimento di materia che possono arrivare fino ad impedire il completo abbattimento dell' H_2S dalla corrente da trattare, anche nel periodo iniziale del ciclo di funzionamento dell'unità, quando il solido è lontano dalla saturazione. In questo senso, in presenza di limitazioni al trasporto di materia la stessa definizione di capacità di rimozione può essere controversa. Si può quindi affermare che la disponibilità di un modello capace di prevedere con sufficiente accuratezza le caratteristiche della corrente uscente dalla colonna può evitare di ottenere un effluente fuori specifica o l'utilizzo di un'eccessiva quantità di solido.

Due modelli sono stati sviluppati e utilizzati per analizzare i dati disponibili. Le tipologie di modello considerate differiscono essenzialmente nell'espressione della cinetica di trasferimento di materia tra la fase gas e quella solida: in particolare, sono stati utilizzati un modello a forza motrice lineare (Linear Driving Force, LDF) ed un modello di tipo Shrinking Core (SR).

Entrambi i modelli sono stati applicati all'analisi dei dati sperimentali, confrontando i risultati ottenuti per individuare modello più adatto a descrivere il processo di rimozione dell' H_2S . La scelta ha tenuto conto della capacità del modello di descrivere in modo soddisfacente diversi meccanismi di desolfurazione, pur mantenendo una formulazione semplice e facilità di soluzione numerica.

La presente sezione è articolata come segue. In primo luogo viene presentata una breve rassegna dei meccanismi di desolfurazione di correnti gassose tramite contatto con matrici solide (con particolare riferimento ai carboni attivi); inoltre, viene illustrato il quadro dei dati sperimentali utilizzati per l'applicazione dei modelli. Successivamente si passa alla presentazione dei modelli veri e propri, che sono composti da un set comune di equazioni (comprendenti essenzialmente le equazioni differenziali di bilancio in fase gassosa), e su due set distinti di equazioni per le due tipologie di modello qui considerate (che includono il bilancio di materia in fase solida e la cinetica di trasferimento di materia). I risultati dell'applicazione dei due modelli all'analisi dei dati sperimentali vengono presentati in due sottosezioni distinte, in cui viene valutata in particolare la capacità di entrambi di riprodurre i dati ottenuto nell'intero set di prove con un unico set di parametri coerenti.

Premessa: meccanismi di desolfurazione su carboni attivi

Sono oggi commercialmente disponibili diversi tipi di solidi utilizzati per la rimozione di H_2S da correnti gassose; questi includono essenzialmente i classici materiali adsorbenti ad elevata superficie specifica quali carboni attivi e zeoliti. Per quanto riguarda i carboni attivi, sono possibili diverse alternative che includono carboni attivi semplici, funzionalizzati o impregnati con sostanze quali sali o ossidi metallici.

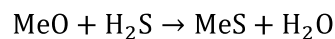
In relazione alla natura del solido utilizzato, i meccanismi attraverso cui viene rimosso l' H_2S dalla corrente gassosa sono diversi. In generale, si possono distinguere tre principali tipi di meccanismo di rimozione:

1. **Adsorbimento fisico.** In questo caso, l' H_2S viene adsorbito sulla superficie del carbone attivo con un processo puramente fisico. Questo tipo di meccanismo è favorito da bassa temperatura ed alta pressione. L'adsorbimento fisico è in generale un processo reversibile ed è possibile sottoporre il solido adsorbente a rigenerazione per il riutilizzo in cicli successivi di desolfurazione attraverso

l'esposizione a correnti prive di H₂S a temperatura elevata e bassa pressione. In questo modo è possibile recuperare una capacità prossima a quella originale, anche se si assiste comunque ad una progressiva riduzione della stessa all'aumentare del numero di cicli utilizzo, fino ad essere necessaria la sostituzione del solido.

Quando la desolforazione avviene per adsorbimento, la presenza di umidità nella corrente da trattare tende a peggiorare le performance del processo, in quanto l'acqua si adsorbe sul solido competitivamente con l'H₂S.

2. **Reazione gas-solido.** L'H₂S può reagire con alcuni componenti presenti nella matrice solida (tipicamente ossidi metallici) per formare solfuri. Un tipico esempio di reazione di questo tipo, per un generico metallo bivalente Me è

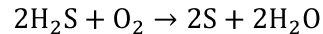


La reazione è in generale favorita dall'umidità, in particolare quella della fase solida, in quanto la presenza di acqua facilita la dissociazione dell'H₂S.

Trattandosi di un meccanismo di tipo chimico, la cinetica di rimozione è favorita da temperature più elevate, mentre la capacità di rimozione è legata alla quantità di sostanza reagente presente nel solido e alla stechiometria della reazione.

La rigenerazione del solido è in alcuni casi possibile, ma più difficoltosa rispetto al caso del semplice adsorbimento fisico. Un possibile metodo di rigenerazione consiste nell'esposizione a correnti contenenti O₂ e producendo anidride solforosa.

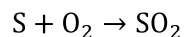
3. **Catalisi eterogenea.** In presenza di ossigeno, alcune sostanze presenti nella fase solida, tipicamente (ma non solo) ossidi di metalli di transizione, possono catalizzare la reazione di ossidazione dell'H₂S a zolfo elementare. Tale reazione può essere scritta in generale come segue



anche se la stechiometria esatta dipende dalla forma allotropica dello zolfo prodotto, a sua volta dipendente dalle condizioni in cui viene effettuata la reazione.

Per la reazione si può utilizzare l'ossigeno normalmente presente nel biogas grezzo (derivante da eventuali problemi di tenuta e dall'immissione controllata di aria nel digestore per i processi di desolforazione biologica in-situ) con eventuali aggiunte a monte della colonna di desolforazione.

Se la temperatura è sufficientemente elevata, lo zolfo prodotto rimane in fase gas e lascia la colonna con la corrente trattata; in questo caso è necessario prevedere un condensatore per rimuovere lo zolfo a valle della colonna. Se la temperatura è particolarmente elevata (>150°C) e la portata di ossigeno immessa sufficiente, lo zolfo prodotto viene ulteriormente ossidato ad anidride solforosa secondo la reazione



Quindi, anche in questo caso lo zolfo non si accumula in colonna, ma è necessario prevedere l'abbattimento della SO₂ a valle della stessa. Infine, per basse temperature di esercizio, lo zolfo può condensare nei pori della matrice solida, accumulandosi in colonna.

Poiché in questo tipo di meccanismo il solido non partecipa alla reazione come reagente, ma come catalizzatore, quantificare la capacità di desolforazione di questi sistemi può apparire come un'operazione inappropriata. Infatti, il solido non si consuma con la reazione, che potrebbe in teoria andare avanti finché vengono alimentati H₂S e O₂ con portate sufficienti. In questi termini, la capacità di desolforazione dovrebbe essere infinita. Tuttavia, la progressiva disattivazione delle specie catalitiche presenti sul solido e l'eventuale condensazione dello zolfo nei pori (che riduce la superficie di solido accessibile al gas) fanno sì che le performance del processo vadano degradandosi nel tempo fino ad avere concentrazioni di H₂S fuori specifica nell'effluente. In questo modo, l'andamento della concentrazione di H₂S nell'effluente della colonna è qualitativamente simile a quello ottenibile quando il meccanismo di rimozione è di uno dei due tipi precedentemente

descritti, ed è quindi possibile definire una capacità apparente del solido in analogia con i casi precedenti.

La rigenerazione del solido è possibile, almeno relativamente alla rimozione dello zolfo elementare eventualmente accumulato su di esso durante la desolfurazione. A questo scopo è infatti sufficiente alimentare in colonna una corrente ricca in O₂ e priva di H₂S per lo zolfo ad anidride solforosa.

Trattandosi anche in questo caso di un meccanismo di tipo chimico, la cinetica del processo è favorita dalle elevate temperature, anche se, come già detto, temperature troppo elevate possono favorire la presenza di anidride solforosa nella corrente trattata.

E' necessario sottolineare che spesso il meccanismo di rimozione su un particolare solido è di tipo misto ed è impossibile identificare il processo come "puro adsorbimento" o "pura reazione" [7]. Questo aspetto complica lo sviluppo di modelli in grado di descrivere esaurientemente il processo di desolfurazione in quanto le espressioni cinetiche relative ai singoli meccanismi possono essere piuttosto diverse; inoltre, la determinazione dei parametri di ognuna di tali espressioni può essere difficoltosa, in quanto richiede la disponibilità di dati ottenuti in condizioni in cui solo il relativo meccanismo di rimozione dell'H₂S risulta rilevante.

Per questo motivo, per quanto possibile, occorre individuare espressioni per la cinetica di rimozione che siano quanto più compatibili con i diversi meccanismi, in modo da semplificare il modello e ridurre il numero di parametri (e di dati sperimentali) necessari.

Quadro dei dati sperimentali utilizzati

I dati presi in considerazione per l'analisi presentata in questo rapporto si riferiscono all'abbattimento di piccole quantità (fino ad un massimo di 1000 ppm) di H₂S da correnti di N₂ in colonna a letto fisso caricata con carbone attivo.

Tutte le prove sono state condotte con la colonna termostata a 30°C, alimentando una portata di 200 ml/min di miscela N₂-H₂S. Le singole prove differiscono per:

- Tipo di carbone caricato in colonna (RGM3 o Si30K, si veda [6])
- Massa di carbone caricato (300 o 600 mg, corrispondenti rispettivamente a una velocità spaziale di 20,000 e 10,000 h⁻¹, a fronte di una velocità superficiale invariata)
- concentrazione di H₂S nell'alimentazione (da 50 a 1000 ppm)

In Tab.6 si riporta un sommario dei set di dati utilizzati con le relative condizioni operative. Ogni set di dati corrisponde ad un curva di rottura, ovvero a valori della concentrazione di H₂S nell'effluente della colonna in funzione del tempo ottenuti alimentando una corrente di composizione e portata costante ad una colonna inizialmente caricata con carbone attivo fresco.

In Fig. 20 e 21 si riportano rispettivamente le curve di rottura ottenute per il carbone RGM3 e Si30K.

Tab.6: Sommario dei set di dati utilizzati per lo sviluppo e validazione del modello.

AC	GHSV [h ⁻¹]	Concentrazione H ₂ S nell'alimentazione [ppm]								
		50	100	150	200	350	500	700	850	1000
RGM 3	10000	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	20000	✓								
Si30K	10000	✓	✓		✓	✓	✓	✓		✓
	20000	✓								

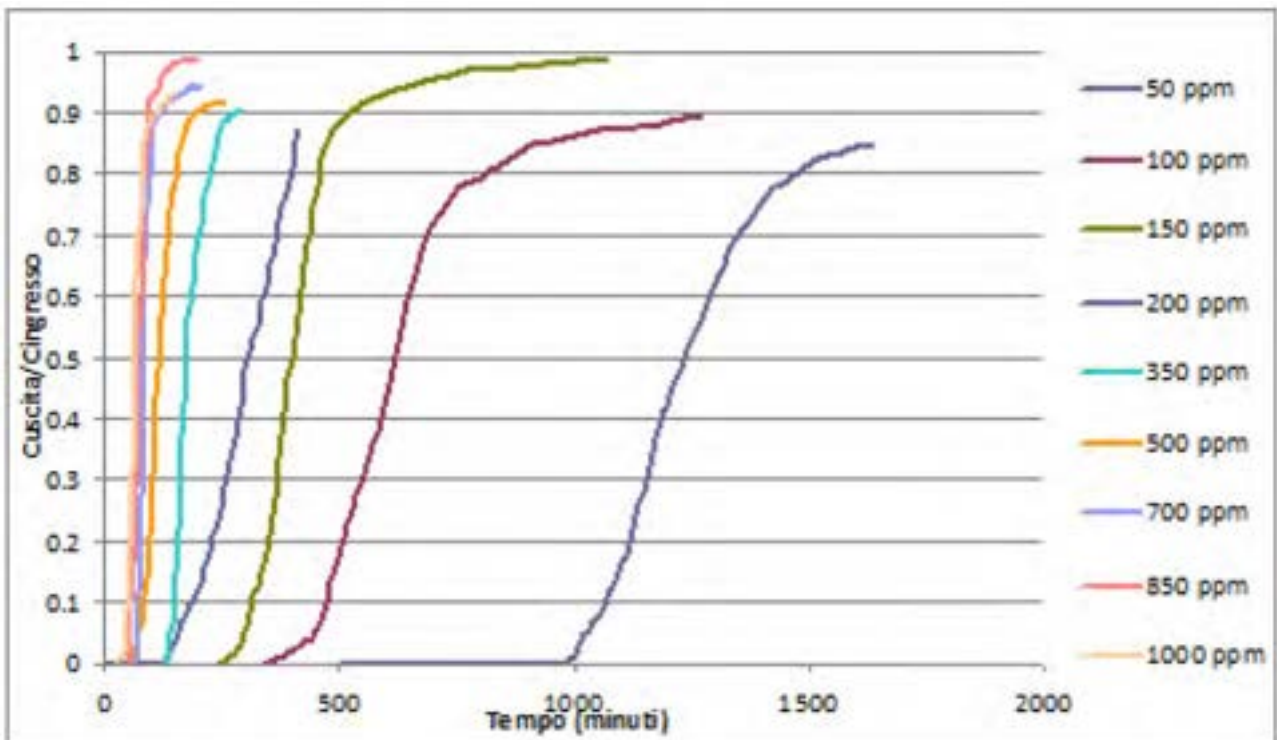


Fig.20: Curve di rottura di miscele N₂-H₂S ottenute per il carbone RGM3

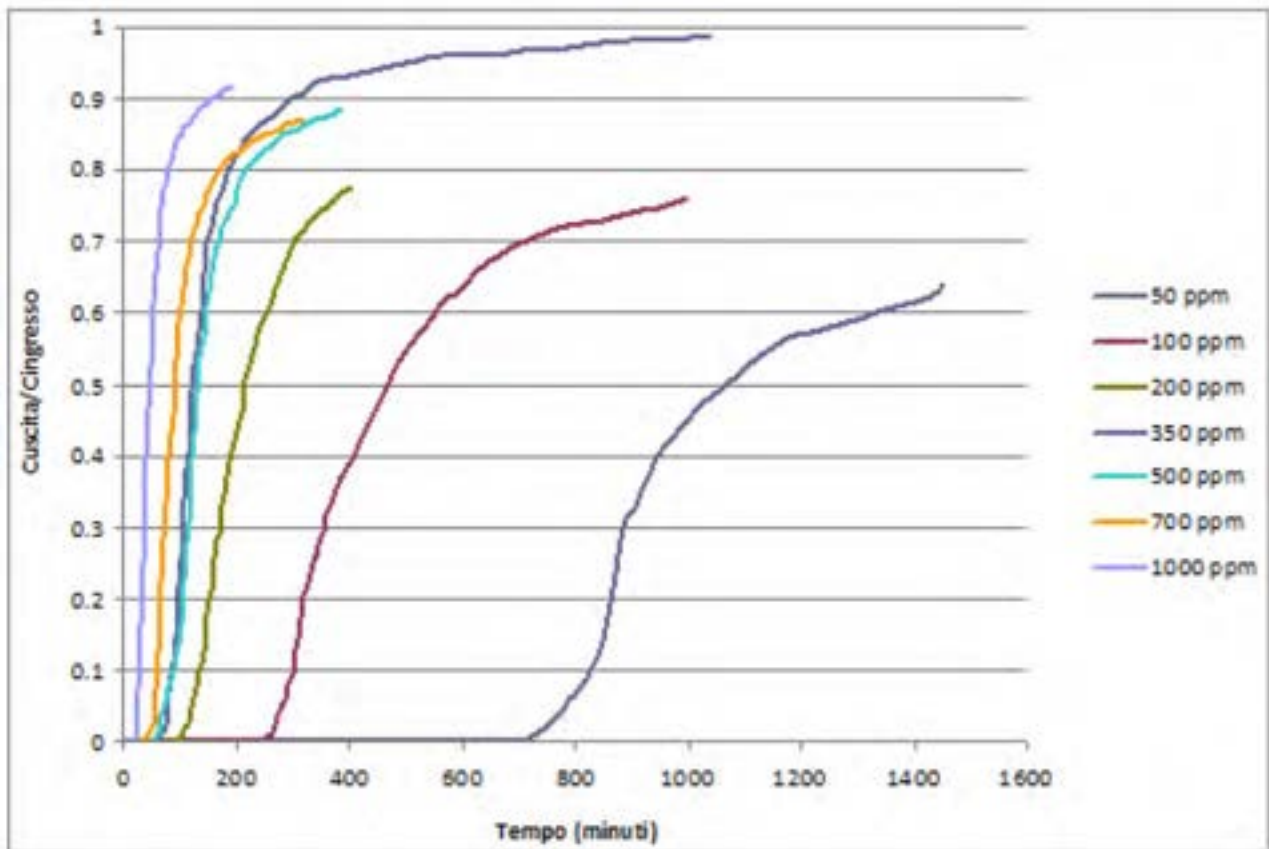


Fig.21: Curve di rottura di miscele N₂-H₂S ottenute per il carbone Si30K

Analisi preliminare dei dati disponibili

I dati disponibili sono stati analizzati in primo luogo per determinare le capacità totali di rimozione dei due carboni attivi testati.

Note le curve di rottura, tale informazione può essere ricavata da un semplice bilancio macroscopico di H₂S in colonna

$$n^* = \frac{Q}{M} \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) dt \tag{2}$$

dove n^* è la capacità totale di adsorbimento espressa come moli di H₂S rimosse per unità di massa di carbone attivo, Q la portata volumetrica di gas alimentato in colonna, C_{in} la concentrazione molare di H₂S nell'alimentazione, M la massa di carbone caricato in colonna e C_{out} la concentrazione di H₂S nell'effluente della colonna.

Osservando le Figg. 20 e 21 si nota che, per calcolare numericamente l'integrale che compare nell'Eq.(2) è necessario estrapolare l'andamento delle curve di rottura nel tratto finale che precede la completa saturazione del solido. Questo comporta un certo grado di incertezza nella misura di n^* , di cui si è tenuto conto nel seguito.

Per quanto riguarda il carbone RGM3, i valori di capacità totale ottenuti sono riportati come punti in Fig.22 in funzione di C_{in} (espressa in ppm) con una barra d'errore legata all'incertezza dovuta all'estrapolazione. Si nota che n^* appare sostanzialmente indipendente da C_{in} , risultato compatibile sia con una rimozione per adsorbimento con isoterma rettangolare, che con un meccanismo di tipo reazione gas-solido.

Ad ulteriore conferma di questa osservazione, i dati di Fig.22 sono stati fittati con un'isoterma di Langmuir

$$n^* = n_{max} \frac{C_{in}}{K_L + C_{in}} \tag{3}$$

(riportata in figura come linea continua) utilizzando n_{max} e K_L come parametri aggiustabili. Il risultato ottenuto mostra che l'unico parametro che è possibile determinare in modo significativo è effettivamente n_{max} , pertanto si è posto $n^* = n_{max}$. Il valore di n^* è riportato in Tab.7.

La stessa analisi è stata condotta sui dati relativi al carbone Si30K. I risultati sono riportati in Fig.23, dove si nota ancora una sostanziale indipendenza di n^* da C_{in} , anche se in questo caso le incertezze sulla stima di n^* risultano maggiori, a causa del fatto che le curve di rottura ottenute per il SiK30 si interrompono piuttosto lontano dalla saturazione. In modo analogo, anche in questo caso si è posto $n^* = n_{max}$ e il relativo valore è riportato in Tab.7.

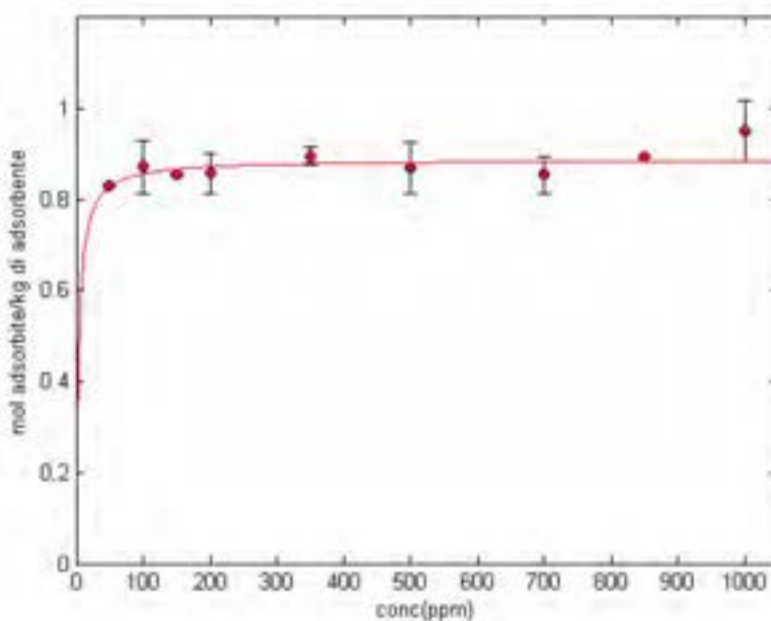


Fig.22: Capacità totale di rimozione di H₂S per il carbobne RGM3

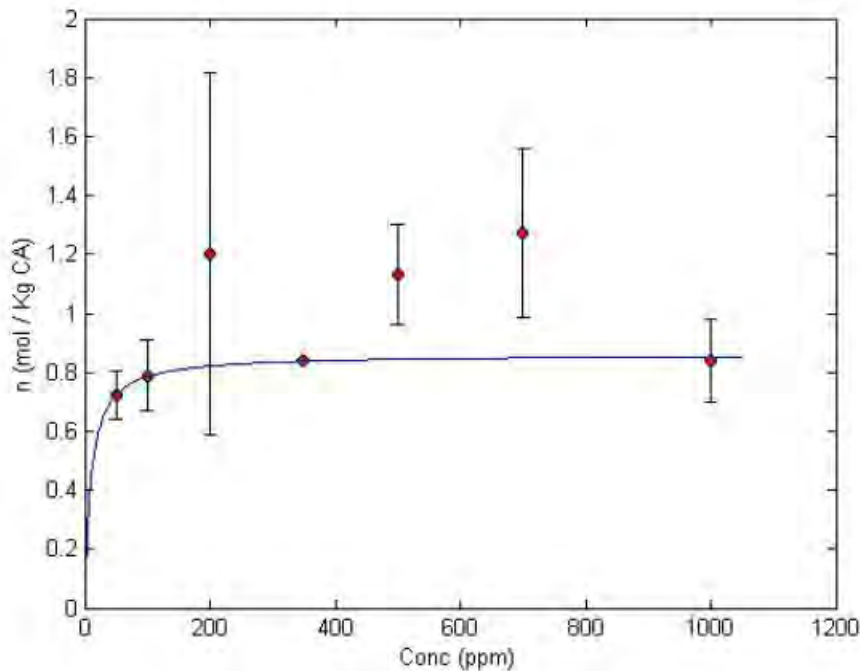


Fig.23: Capacità totale di rimozione di H₂S per il carbone SiK30

Tab.7: Capacità totali di rimozione dei carboni attivi esaminati determinata dall'analisi preliminare dei dati disponibili

Carbone	n^* [mol/kg]
RGM3	0.89
Si30K	0.86

Modello della colonna di desolfurazione

Impostazione generale

Per analizzare i dati raccolti e simulare il comportamento di un processo di desolfurazione in colonna da correnti di inerte è stato sviluppato un modello di tipo monodimensionale a flusso assialmente disperso [8]. Inoltre, il modello è di tipo non stazionario, data la natura intrinsecamente discontinua delle operazioni di desolfurazione a letto fisso.

Anche alla luce delle conclusioni tratte dell'analisi preliminare dei dati sperimentali, sono state considerate le seguenti importanti ipotesi semplificative

1. dato che l'H₂S è presente nella corrente da trattare in concentrazioni molto basse (operazione di purificazione), la sua rimozione non incide significativamente sulla portata gassosa, che può quindi essere considerata costante lungo la colonna
2. si considera una colonna operante in condizioni isoterme e isobare, trascurando le perdite di carico lungo la colonna stessa
3. in conseguenza delle ipotesi (1) e (2), si può assumere che la velocità superficiale del gas, u , sia costante lungo la colonna

Il modello è composto da un bilancio per l'H₂S in fase gas (per brevità, si riportano in Tab.8 tutti i simboli utilizzati nelle equazioni e le relative definizioni)

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + 1 - \varepsilon \frac{3}{R} N_t = D_t \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4)$$

con le classiche condizioni al contorno di tipo Danckwerts

$$uC_{in} = uC_{z=0} - D_l \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (6)$$

e la condizione iniziale

$$C \Big|_{t=0} = 0, z \in (0, L) \quad (7)$$

Il modello è completato da un'espressione per la cinetica di trasferimento di materia (ovvero per il termine N_t) e da un bilancio dell'H₂S in fase solida con le relative condizioni iniziali e al contorno.

Nel seguito vengono presentate due diverse versioni del modello che differiscono proprio in questi due ultimi aspetti; in particolare, sono stati considerati due approcci ampiamente consolidati nell'ambito della modellazione dei processi di adsorbimento: l'approccio a forza motrice lineare (linear driving force, LDF), e l'approccio Shrinking Core (SC). Come verrà illustrato nel seguito, sotto opportune ipotesi, il modello Shrinking Core è indicato sia per la modellazione di processi di adsorbimento che di reazione gas-solido.

Tab.8: Riepilogo dei simboli utilizzati nel modello

Simbolo	Definizione	Unità di misura
ε	Grado di vuoto del letto della colonna	-
C	Concentrazione di H ₂ S nella fase gas in colonna	mol/m ³
C_{in}	Concentrazione di H ₂ S nell'alimentazione	mol/m ³ ; ppm
C_{out}	Concentrazione di H ₂ S nell'effluente	mol/m ³ ; ppm
z	Posizione assiale in colonna	m
u	Velocità superficiale del gas in colonna	m/s
D_e	Diffusività effettiva dell'H ₂ S nelle particelle di solido	m ² /s
D_l	Coefficiente di dispersione assiale	m ² /s
R	Raggio delle particelle di solido	m
ζ	Posizione adimensionale del fronte di saturazione nelle particelle solide	-
k_{LDF}	Coefficiente di trasferimento LDF	m/s
K_{LDF}	$k_{LDF}3/R$	s ⁻¹
k_c	Coefficiente di scambio dell'H ₂ S in fase gas	m/s

Modello a forza motrice lineare (LDF)

Fin dalla sua introduzione [9] il modello a forza motrice lineare (Linear Driving Force, LDF) è stato usato frequentemente nella modellazione di processi di adsorbimento, perché unisce una estrema semplicità concettuale e formale alla consistenza fisica e ad una discreta flessibilità.

Il modello LDF applicato al caso in esame assume che il flusso di H₂S trasferito dalla fase fluida a quella solida possa essere espresso nel modo seguente

$$N_t = k_{LDF}(q^* - q) \quad (8)$$

dove k_{LDF} è il coefficiente di trasferimento di materia LDF, q^* la concentrazione di H₂S in fase solida in condizioni di equilibrio con la composizione locale del gas e q la concentrazione media volumica di H₂S nel solido, definita nel modo seguente

$$q = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} q \, dV \quad (9)$$

con V_p volume della particella di solido.

E' opportuno sottolineare che il coefficiente k_{LDF} è un parametro concentrato che, da un punto di vista generale, tiene conto sia della resistenza al trasporto di materia nel film fluido all'esterno delle particelle di solido, che della resistenza diffusiva all'interno delle particelle stesse. Pertanto, in linea di principio k_{LDF} dipende sia dal coefficiente di scambio dell'H₂S nella fase gas, k_c , che dalla sua diffusività effettiva all'interno delle particelle di solido, D_e . Tuttavia, data la natura semi-empirica del modello LDF, non è possibile formalizzare il legame tra k_{LDF} , k_c e D_e , se non in alcuni casi particolari che non verranno qui

discussi. Nella logica del modello LDF è comunque possibile affermare almeno qualitativamente che k_{LDF} dovrebbe essere indipendente dalla concentrazione di H_2S nel gas, mentre deve aumentare all'aumentare della velocità del gas.

Nel seguito, il prodotto

$$K_{LDF} = \frac{3}{R} k_{LDF} \quad (10)$$

è stato utilizzato come parametro di fitting, determinato dall'analisi dei dati sperimentali disponibili. Inoltre, al fine di individuare una migliore stima per la capacità totale di adsorbimento, anche q^* è stato stimato dal fitting delle curve di rottura e confrontato con i risultati dell'analisi preliminare dei dati. Ciò è stato possibile in quanto, come sottolineato precedentemente, nelle condizioni sperimentali qui considerate i carboni attivi testati hanno mostrato una capacità totale di rimozione dell' H_2S praticamente costante al variare della composizione della fase gas.

Modello Shrinking Core (SC)

Un altro modello largamente diffuso per la simulazione dei processi di adsorbimento è il cosiddetto modello a nucleo reagente o *shrinking core* (SC) che si basa sulle seguenti ipotesi:

- l'isoterma di adsorbimento del componente rimosso è di tipo rettangolare, ovvero la quantità adsorbita è indipendente dalla concentrazione del componente nella fase fluida
- l'adsorbimento avviene in modo istantaneo e il processo è cineticamente limitato dalla diffusione del componente adsorbito all'interno delle particelle di solido

E' molto importante notare come il modello SC sia anche adatto (e largamente utilizzato) per descrivere processi di reazione gas-solido sotto ipotesi analoghe a quelle sopra riportate. Nello specifico, considerando la rimozione di H_2S mediante reazione di un composto presente nelle particelle di solido tali ipotesi sono:

- il reagente solido è uniformemente distribuito nella matrice solida (la capacità di rimozione del solido, essendo legata alla quantità di reagente presente è comunque indipendente dalla concentrazione di H_2S nel gas)
- La cinetica di reazione è controllata dalla diffusione dell' H_2S nelle particelle solide

Sotto le ipotesi sopra riportate, sia che la rimozione dell' H_2S avvenga per adsorbimento fisico o per reazione chimica, la perdita di capacità di rimozione del solido avviene progressivamente, attraverso l'avanzamento verso l'interno delle particelle di solido di un fronte che separa nettamente una zona in cui il solido è saturo, da una zona in cui il solido non è ancora entrato in contatto con l' H_2S .

Indicando con $\zeta(z, t)$ la posizione radiale adimensionale del fronte di separazione all'interno delle particelle ($\zeta = 1$, le particelle sono scariche e il fronte si trova sulla superficie delle particelle stesse; $\zeta = 0$, il fronte ha raggiunto il centro delle particelle che sono quindi completamente saturate), il flusso di H_2S trasferito si esprime secondo il modello SC nel modo seguente

$$N_t = -C \frac{D_e}{R} \frac{\zeta}{1 - \zeta + \zeta/Bi} \quad (11)$$

Anche in questo caso il modello è completato dal bilancio di H_2S in fase solida che descrive l'avanzamento del fronte

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = -\frac{C D_e}{q^* R^2} \frac{1}{\zeta \left(1 - \zeta + \frac{\zeta^2}{Bi}\right)} \quad \zeta \neq 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = 0 \quad \zeta = 0 \quad (13)$$

$$\zeta \quad t = 0 = 1 \quad (14)$$

Nelle Eqq. 11 e 12, Bi è il numero di Biot definito come segue

$$Bi = \frac{k_c R}{D_e} \quad (15)$$

Dall'analisi delle equazioni sopra riportate si nota che il principale parametro che influenza la cinetica di trasferimento dell'H₂S per il modello SC è la diffusività effettiva \mathcal{D}_e .

Nel seguito, il modello SC è stato utilizzato per correlare i dati sperimentali raccolti utilizzando

$$k_{SC} = \frac{3\mathcal{D}_e}{R^2} \tag{16}$$

come parametro di fitting.

Come per il modello LDF, anche in questo caso q^* è stato utilizzato come ulteriore parametro di fitting.

Analisi dei dati relativi al carbone RGM3

Modello LDF

Una prima analisi dei dati relativi al carbone RGM3 è stata condotta fittando separatamente ciascun set di dati sperimentali con il modello LDF, utilizzando k_{LDF} e q^* come parametri aggiustabili.

A titolo di esempio dei risultati ottenuti, nelle Figg. 24 e 25 si riportano rispettivamente i confronti tra i dati sperimentali e il fitting del modello nelle prove con concentrazione di H₂S nell'alimentazione pari a 150 e 850 ppm. Si nota che le curve calcolate aderiscono in modo più che soddisfacente ai dati sperimentali.

I valori ottimali dei parametri ottenuti per ciascuna prova sono riportati in Tab.9. Si nota che mentre il valore di q^* non varia in modo rilevante con la concentrazione di alimentazione (in particolare, si nota che i valori ottenuti sono molto prossimi a quello determinato nell'analisi preliminare e riportato in Tab.7), i valori ottimali ottenuti per k_{LDF} variano di un ordine di grandezza e in modo coerente all'aumentare di C_{in} , come può essere meglio apprezzato nei grafici di Fig.26.

Questo risultato è in contraddizione con la natura fisica del parametro k_{LDF} , che, come già detto, indipendentemente dalla concentrazione di H₂S nel gas dovrebbe mantenersi costante a parità di velocità superficiale (si ricorda che tutte le prove considerate, ad entrambe le velocità spaziali, sono condotte con la stessa velocità superficiale, pari a circa 1.9 cm/s).

Alla luce di questa considerazione, è stato effettuato un tentativo di fittare simultaneamente tutti i dati disponibili per il carbone RGM3 con un'unica coppia di parametri k_{LDF} e q^* . Tale tentativo non ha prodotto risultati soddisfacenti in termini di aderenza delle curve calcolate ai dati sperimentali (grafici non riportati per brevità), tuttavia i valori ottimali dei parametri ottenuti in questo caso, che ovviamente si collocano in modo intermedio rispetto a quelli delle singole prove, sono riportati in Fig.26 (linee rosse tratteggiate).

Si può quindi concludere che non è possibile fittare tutti i dati raccolti per il carbone RGM3 con il modello LDF con un unico set di parametri fisicamente coerente; pertanto, tale modello, pur potendo essere utilizzato per correlare in modo soddisfacente i singoli set di dati, non descrive in modo adeguato la fisica del processo di desolfurazione e non è quindi indicato per calcoli predittivi al di fuori di condizioni simili a quelle sperimentali.

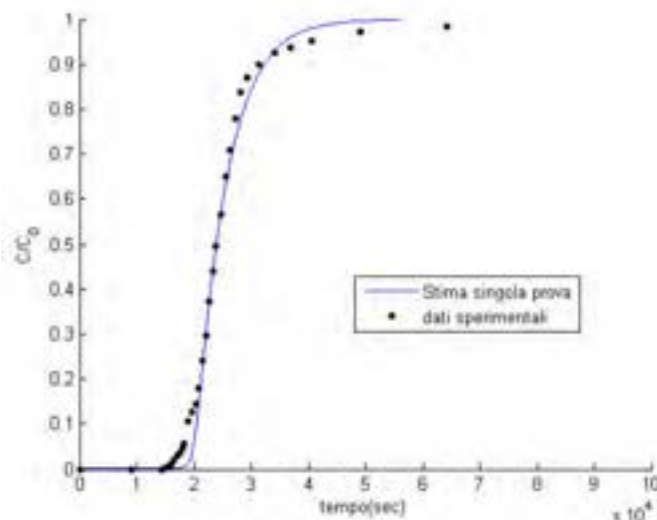


Fig.24: Confronto curve di rottura calcolate con il modello LDF e dati sperimentali per il carbone RGM3 ($C_{in}=150$ ppm)

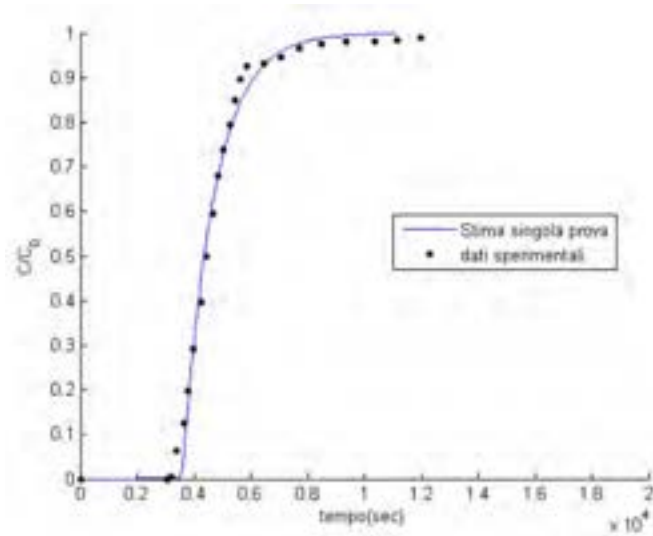


Fig.25: Confronto curve di rottura calcolate con il modello LDF e dati sperimentali per il carbone RGM3 ($C_{in}=850$ ppm)

Tab.9: Valori ottimali dei parametri di fitting per il modello LDF su carbone RGM3

C_{in} [ppm]	GHSV [h ⁻¹]	K_{LDF} [s ⁻¹]	q^* [mol/m ³]	n^* [mol/kg]
50	20000	1,08	569.8	0.88
50	10000	0,88	607.9	0.94
100	10000	0,87	619.3	0.95
150	10000	2,02	567.8	0.87
200	10000	1,28	604.0	0.93
350	10000	3,68	593.6	0.92
500	10000	3,83	573.5	0.89
700	10000	10,79	553.2	0.86
850	10000	9,27	582.4	0.90
1000	10000	8,60	642.1	0.99

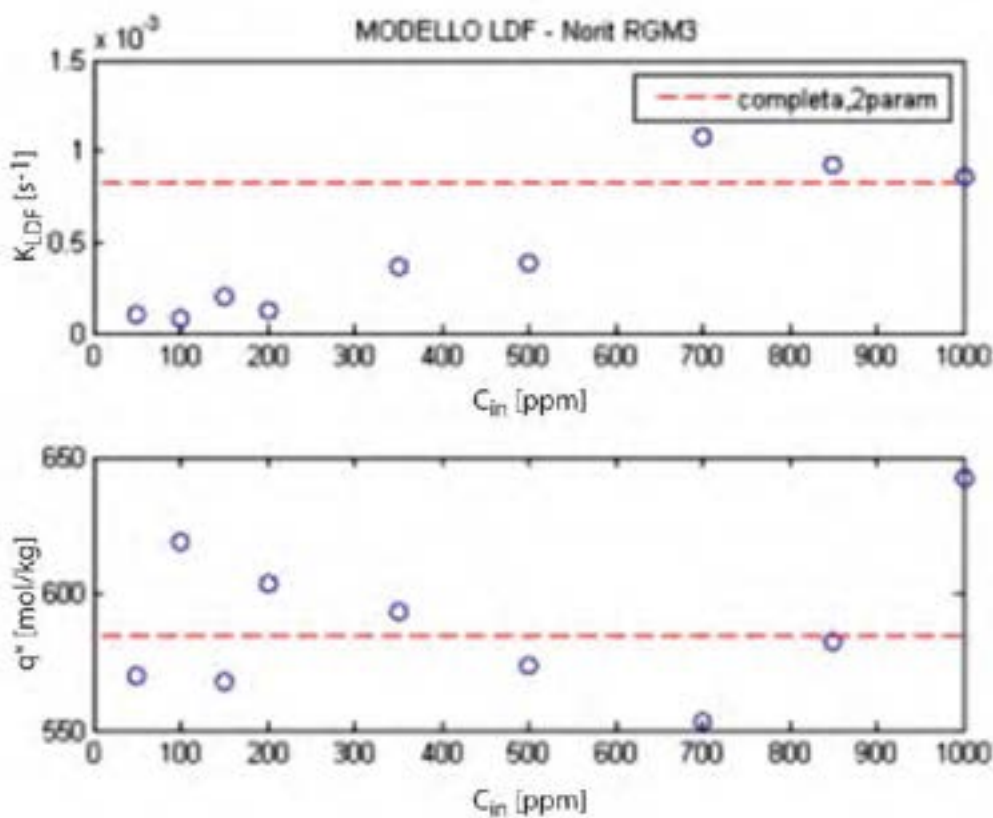


Fig.26: Confronto del valore dei parametri ottimali del modello LDF su carbone RGM3. Punti: fitting su singolo set di dati; linea tratteggiata: fitting simultaneo su tutti i set di dati

Modello SC

L'applicazione del modello SC all'analisi dei dati relativi al carbone RGM3 è stata sviluppata in modo perfettamente analogo a quanto illustrato per il modello LDF, effettuando il fitting dei parametri sia separatamente sui dati delle singole prove, che simultaneamente su tutti i dati disponibili. In questo caso il fitting è stato eseguito utilizzando k_{SC} e q^* come parametri aggiustabili.

I valori ottimali ottenuti per i parametri nei diversi casi sono riportati in Tab.10 e Fig.27. Ancora una volta, come prevedibile, si nota che i valori di q^* ottenuti dal fitting sono piuttosto coerenti tra loro. Inoltre, in questo caso, i valori del parametro cinetico K_{SC} presentano una variazione minore rispetto al caso LDF e non mostrano una dipendenza dalla concentrazione di H_2S nel gas, come atteso considerando la natura fisica di questo parametro.

Il fitting simultaneo di tutti i dati sperimentali produce nel caso del modello SC risultati soddisfacenti, come è possibile vedere dal confronto tra i dati sperimentali e le curve di rottura calcolate riportato nelle Figg. 28 e 29. In tali figure si confrontano inoltre le curve di rottura calcolate con parametri fittati sul singolo o simultaneamente su tutti i set di dati sperimentali. Il confronto mostra che il modello SC è in grado di descrivere i dati sperimentali raccolti utilizzando un'unica coppia fisicamente coerente di parametri.

Tab.10: Valori ottimali dei parametri di fitting per il modello SC su carbone RGM3

C_{in} [ppm]	GHSV [h ⁻¹]	K_{SC} [s ⁻¹]	q^* [mol/m ³]	n^* [mol/kg]
50	20000	6.25	530.1	0.82
50	10000	6.83	550.6	0.85
100	10000	3.40	564.9	0.87
150	10000	5.75	526.8	0.81
200	10000	2.66	552.3	0.85
350	10000	5.38	556.5	0.86
500	10000	3.00	538.4	0.83
700	10000	8.49	526.9	0.81
850	10000	5.26	556.0	0.86
1000	10000	4.60	604.2	0.93
Fitting su tutti i set di dati		4.69	564.1	0.87

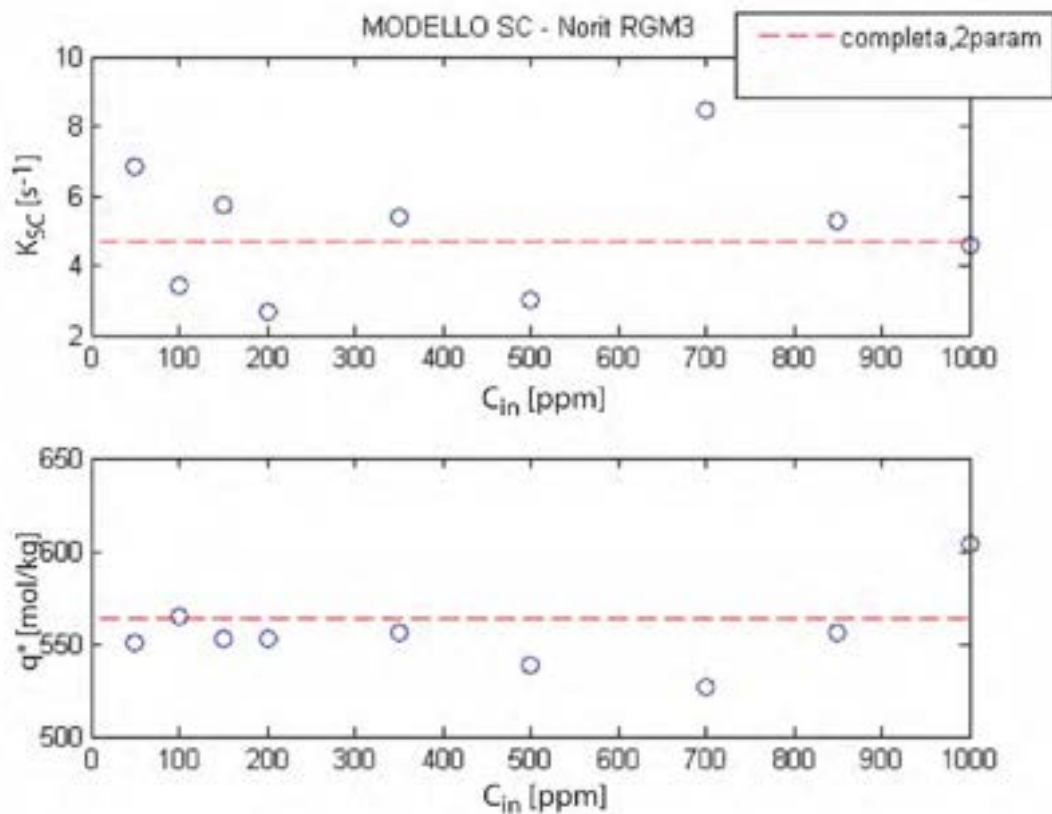


Fig.27: Confronto del valore dei parametri ottimali del modello SC su carbone RGM3. Punti: fitting su singolo set di dati; linea tratteggiata: fitting simultaneo su tutti i set di dati

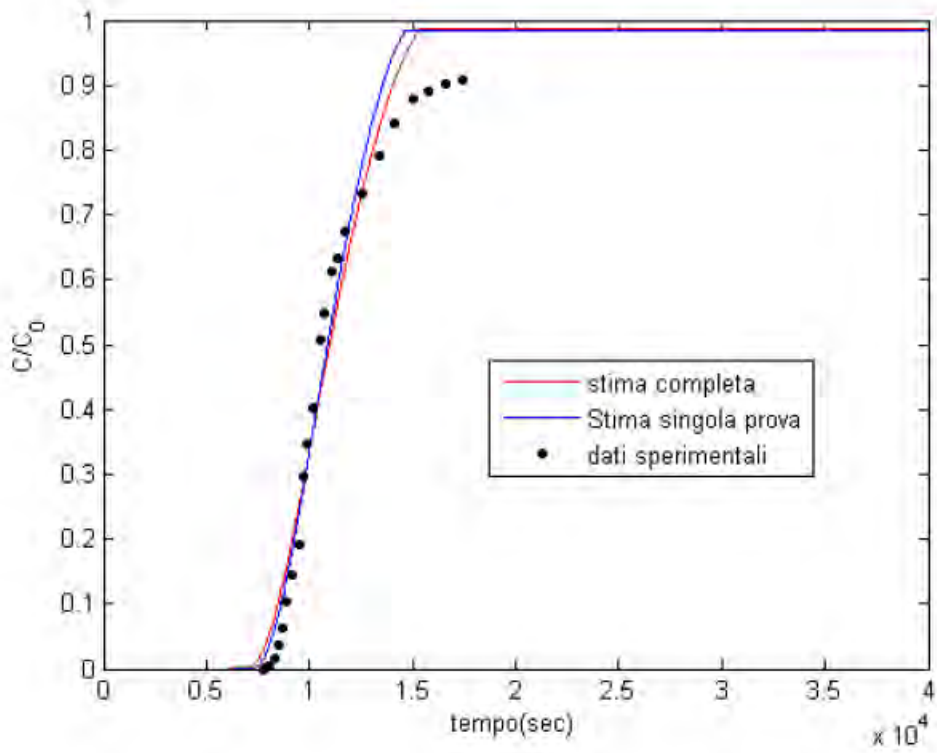


Fig.28: Confronto curve di rottura calcolate con il modello SC e dati sperimentali per il carbone RGM3 ($C_{in}=350$ ppm)

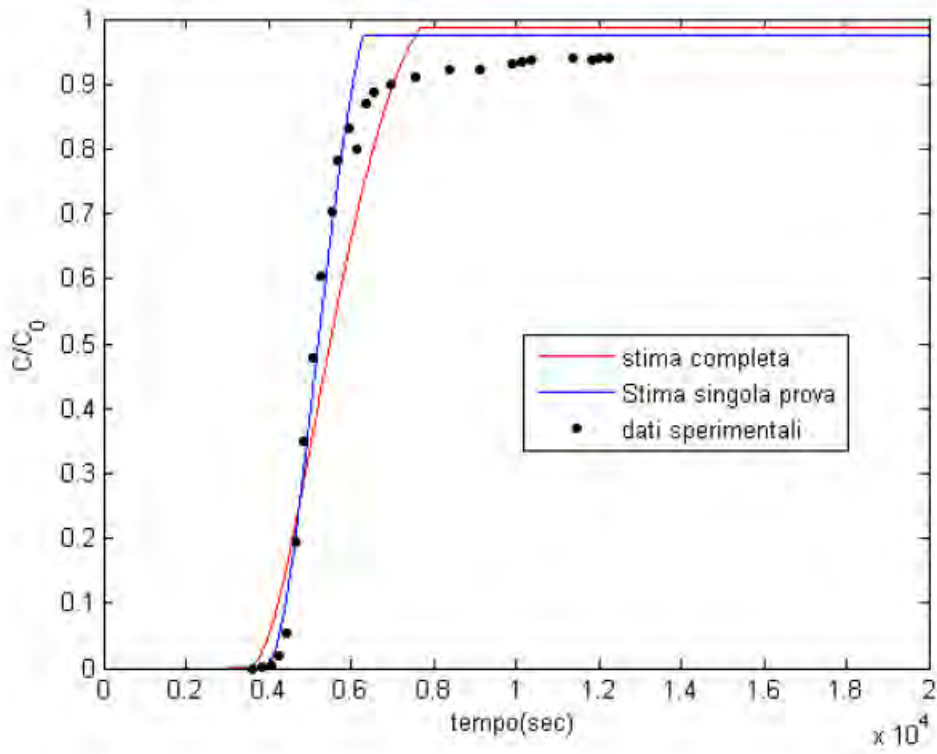


Fig.29: Confronto curve di rottura calcolate con il modello SC e dati sperimentali per il carbone RGM3 ($C_{in}=700$ ppm)

Analisi dei dati relativi al carbone attivo SiK30

L'analisi dei dati relativi al carbone SiK30 è stata condotta in perfetta analogia e ottenendo risultati del tutto simili a quelli relativi al carbone RGM3. Pertanto, la discussione dei risultati precedentemente proposta si applica anche a questo caso e non sarà ripetuta.

Qui ci si limiterà a riportare nella Tab.11 e nelle Figg. 30, 31 e 32 i risultati relativi all'utilizzo del modello SC sul carbone SiK30. I risultati del modello LDF non vengono riportati in quanto, come nel caso precedente, questo modello non ha prodotto risultati pienamente soddisfacenti.

Tab.11: Valori ottimali dei parametri di fitting per il modello SC su carbone Si30K

C_{in} [ppm]	GHSV [h ⁻¹]	K_{SC} [s ⁻¹]	q^* [mol/m ³]	n^* [mol/kg]
50	20000	2.91	549.2	1.01
50	10000	2.57	615.5	1.14
100	10000	1.40	581.4	1.07
200	10000	1.68	468.8	0.87
350	10000	2.42	425.4	0.79
500	10000	1.93	674.8	1.25
700	10000	1.52	701.0	1.29
1000	10000	1.56	484.0	0.89
Fitting su tutti i set di dati		2.00	586.2	1.08

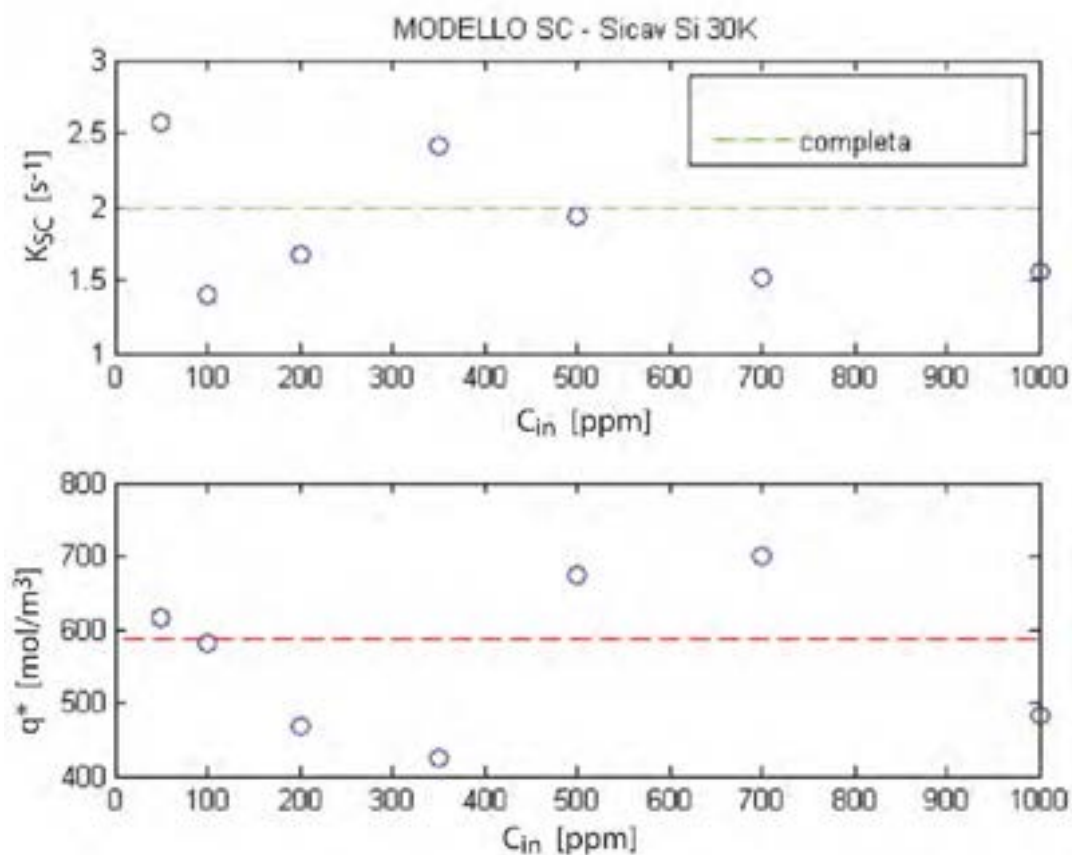


Fig.30: Confronto del valore dei parametri ottimali del modello SC su carbone Si30K. Punti: fitting su singolo set di dati; linea tratteggiata: fitting simultaneo su tutti i set di dati

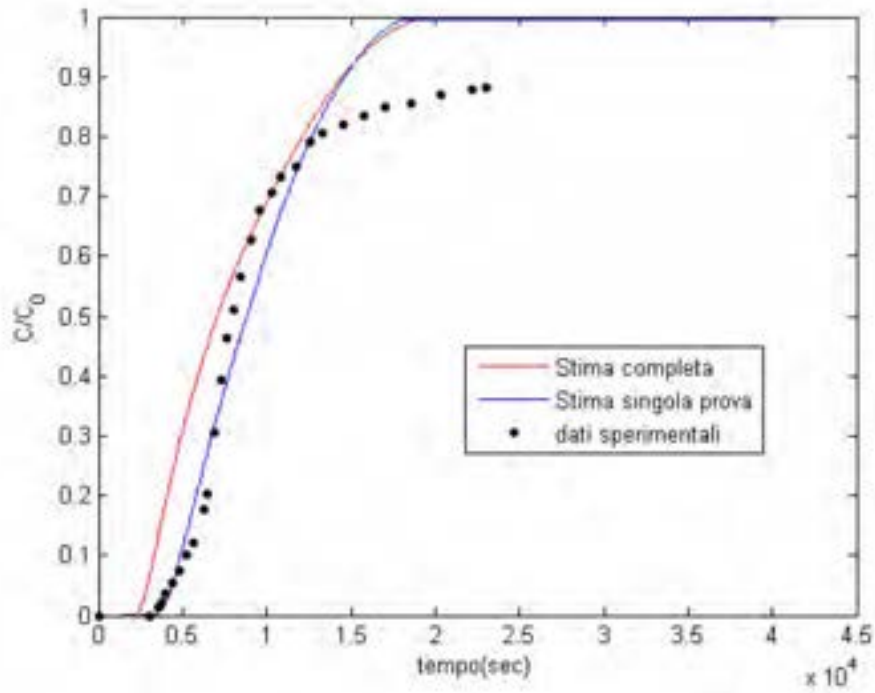


Fig.31: Confronto curve di rottura calcolate con il modello SC e dati sperimentali per il carbone Si30K ($C_{in}=500$ ppm)

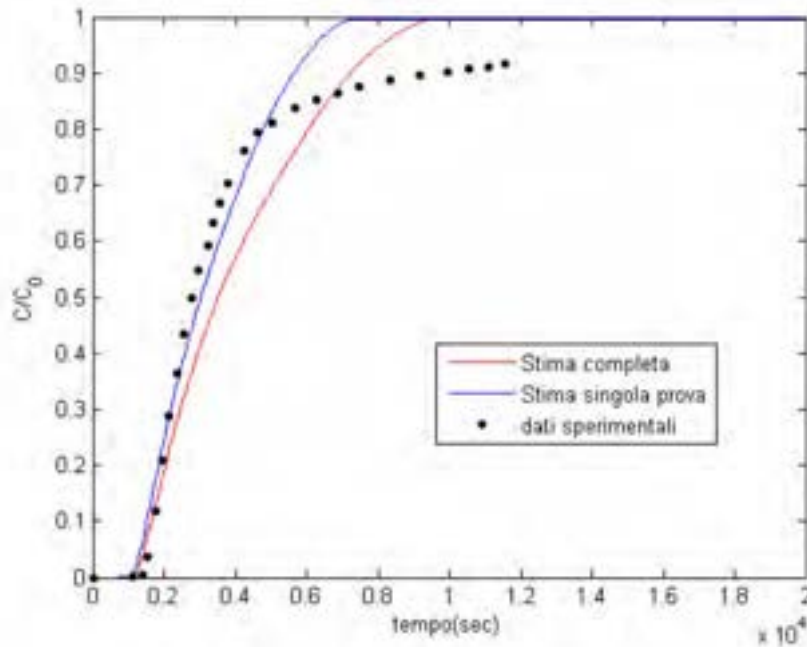


Fig.32: Confronto curve di rottura calcolate e dati sperimentali per il carbone Si30K ($C_{in}=1000$ ppm)

Conclusioni

Per ciò che concerne l'attività sperimentale purtroppo le ottime prestazioni (quantificate in termini di massa di H₂S rimosso dalla corrente di gas/massa di carbone utilizzato) mostrate dal carbone AC1, alimentando al sistema di purificazione un gas secco, non sono state confermate in presenza di un gas umido.

Un secondo carbone AC2 mostra invece una buona affinità con gas contenenti grosse concentrazioni di umidità (fino all'80%) ma il meccanismo esatto con cui il carbone agisce nella rimozione dell'H₂S, deve essere ancora individuato. Nello specifico il materiale testato sembra essere fortemente influenzato dal variare della concentrazione di H₂S in ingresso, aspetto che naturalmente non deve essere trascurato considerato la forte variabilità di composizione che un biogas può avere al variare della biomassa alimentata al digestore anaerobico.

Ulteriori studi saranno condotti sui due carboni selezionati, sperimentando gli stessi direttamente in un sistema di purificazione inserito a valle di un digestore prototipo (6 m³ di volume) per la produzione di circa 0.5 Nm³/h di biogas.

Per quanto riguarda invece l'attività modellistica svolta, per entrambi i carboni attivi considerati (testati nelle precedenti annualità dell' AdP), al contrario del modello LDF, il modello SC si è dimostrato in grado di riprodurre in modo soddisfacente il comportamento dei dati sperimentali con un'unica coppia di parametri fisicamente coerente.

Questo risultato può essere spiegato considerando che, verosimilmente, per i carboni qui considerati, la rimozione avviene attraverso una combinazione di adsorbimento fisico e reazione chimica gas-solido, in quanto entrambi i solidi uniscono le capacità adsorbenti tipiche dei carboni attivi alla presenza di impregnanti quali KOH (Si30K) o Sali di Cu e Cr (RGM3) in grado di reagire con l'H₂S.

Il modello LDF, oltre a contenere importanti elementi empirici, è un modello tipicamente adatto alla modellazione di processi di solo adsorbimento fisico. Al contrario, il modello SC, nei casi come quello in esame in cui la capacità totale di rimozione si rivela sostanzialmente indipendente dalla concentrazione di H₂S nel gas, si presta a descrivere sia la rimozione dell'H₂S per adsorbimento fisico che quella per reazione con composti presenti nella matrice solida del carbone.

Le capacità totali di rimozione stimate possono essere quindi viste come la somma di un contributo dovuto alla capacità di adsorbimento del carbone, ed uno dovuto alla quantità di reagenti presenti nel solido.

L'analisi qui presentata non è in grado di distinguere il contributo dei due meccanismi. Studi più approfonditi potrebbero essere volti a tale scopo. Tuttavia questo aspetto, sicuramente interessante dal punto di vista scientifico, potrebbe non essere indispensabile da un punto di vista pratico per lo sviluppo di un modello affidabile dell'operazione di desolforazione in letto fisso.

Gli sviluppi successivi di questa attività dovranno sicuramente essere indirizzati a trattare miscele complesse, rappresentative della reale composizione del biogas. In particolare dovranno essere presi in considerazione i dati raccolti nell'attività sperimentale presentata in questo rapporto, modificando il modello in modo da tenere conto di diversi altri aspetti quali la possibile ossidazione catalitica dell'H₂S in presenza di O₂, eventuali effetti competitivi con altri componenti della miscela e l'effetto dell'umidità.

Riferimenti bibliografici

- [1] G. Chiofalo, E. Guglielmino Cricche indotte dal servizio in “wet H₂S” su apparecchiature a pressione nell’industria petrolifera, Atti del Congresso IGF19, 2-4 luglio 2007, Milano.
- [2] S. Rasi, A. Veijanen, J. Rintala, Trace compounds of biogas from different biogasproduction plants, *Energy* 32 (2007) 1375–1380.
- [3] H. Zhou, D. Löffler, M. Kranert, Model-based predictions of anaerobic digestion of agricultural substrates for biogas production, *Bioresource Technology* 102 (2011) 10819–10828.
- [4] A. Wellinger and A. Linberg Biogas Upgrading and Utilization -IEA Bioenergy Task 24 (2000), International Energy Association, Paris, France.
- [5] T. J. Bandoz, Virgin Activated Carbons as Adsorbents of Hydrogen Sulfide, in *Fundamentals of Adsorption - 6*, (editor F. Meunier). Elsevier, Paris, 1998, p.635-640.
- [6] G. Monteleone et al., Rimozione degli Inquinanti da una Corrente di Biogas Mediante l’Utilizzo di Carboni Attivi, Report ENEA RdS/2011/265.
- [7] Więckowska J. (1995), Catalytic and adsorptive desulphurization of gases. *Catalysis Today*, Vol. 24, n°4, pag. 405-465.
- [8] D. M. Ruthven, S. Farooq, and K.S Knaebel. *Pressure Swing Adsorption*. VCH Publishers, Inc, 1994
- [9] Glueckauf, E. e Coates, J. (1947). Theory of Chromatography. Part IV. The Influences of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on The Effectiveness of Separation. *Journal of the Chemical Society*, pp. 1315–1321.

Appendice

Breve curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

L'Università "Campus Bio-Medico" di Roma è un'istituzione non-profit fondata nel 1992 finalizzata alla formazione superiore. L'offerta formativa dell'Ateneo include corsi di Laurea, Laurea Magistrale e programmi di Dottorato di Ricerca; tra questi, un corso di laurea in Ingegneria Industriale e un corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica per lo Sviluppo Sostenibile.

Gli ambiti di ricerca del gruppo di Ingegneria Chimica di CBM riguardano principalmente i settori dei Principi di Ingegneria Chimica e degli Impianti Chimici. Le attività sono focalizzate sullo sviluppo di tecnologie eco-compatibili, processi basati su fonti energetiche rinnovabili e applicazioni biomediche.

Unicampus è stata coinvolta come partner o coordinatore in numerosi progetti di ricerca nazionali ed internazionali.

Luca Turchetti è attualmente Ricercatore presso la Facoltà di Ingegneria dell'Università Campus Bio-medico di Roma, dove è titolare del corso di Fenomeni di Trasporto. Da marzo 2006 a gennaio 2011 è stato titolare di assegni di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Nella stessa Università ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Industriali (2006) con una tesi dal titolo "Processi di adsorbimento di tossine ematiche in sistemi di supporto epatico".

La sua attività di ricerca è focalizzata sullo studio della termodinamica e dei fenomeni di trasporto in sistemi di interesse industriale e biomedico. In particolare, gli argomenti di ricerca includono lo sviluppo di modelli per il trasporto di farmaci in tessuti biologici, la modellazione e l'analisi sperimentale di reattori catalitici a letto fisso per il reforming del metano, lo studio di processi di adsorbimento per la purificazione e separazione di miscele fluide.

Attualmente è responsabile scientifico di un'unità di ricerca nel progetto CoMETHy (Compact Multifuel-Energy to Hydrogen Converter) finanziato nell'ambito del FP7 della Commissione Europea.

E' autore e coautore di oltre 20 pubblicazioni che includono articoli su riviste internazionali, atti i convegni e contributi il libri con editor.

Valentina Naticchioni si laurea in Chimica nel 2008 presso l'Università "La Sapienza". Presso lo stesso Ateneo, consegue nel 2012 il Dottorato di Ricerca in Processi Chimici Industriali con una tesi dal titolo "Development of system and materials for biogas clean-up for MCFC feeding".

I suoi interessi di ricerca sono focalizzati sulla sintesi, modifica strutturale e utilizzo di materiali micro e mesoporosi per l'abattimento di contaminanti quali N_2O e H_2S .