

# Waste to value research Power to Gas / Power to Liquids

*Catalysis, Molecular Separations and Reactor  
Engineering Group*  
**(CREG-I3A-UNIZAR)**

elyntegration  
Zaragoza Meeting; Nov. 8th 2017



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

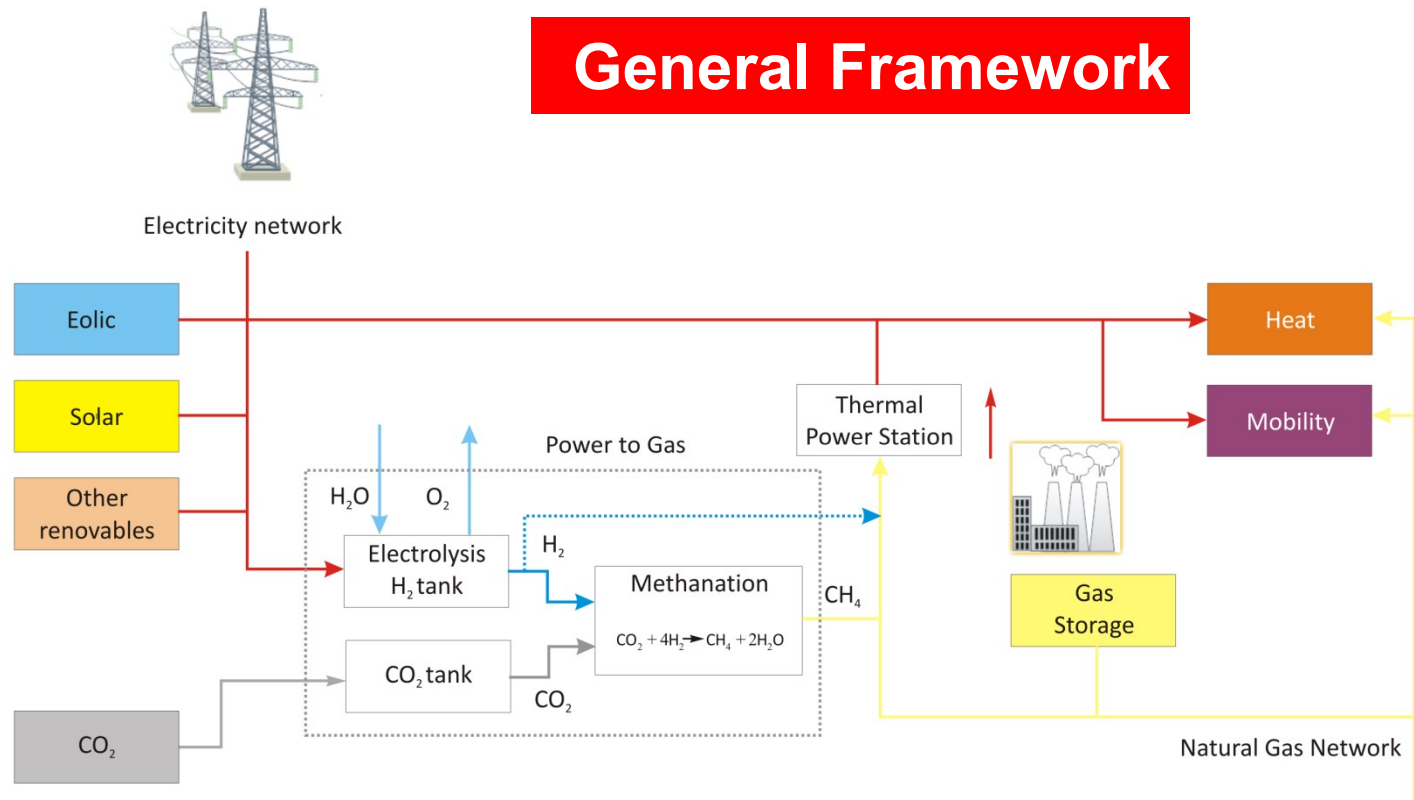
# RECOBIOHY

*Joint valorization of biogas and  
electrolytic H<sub>2</sub>*  
**(CTQ2016-77277-R) (MINECO)**

# RECOBIOHY: Joint valorization of biogas and electrolytic H<sub>2</sub>



## General Framework



Biogas  
 Gasif. / oxicombustion of Biomass  
 CO<sub>2</sub> sequestration  
 Fuel Reactor effluent (CLC)

I.P.: Jose-Angel Peña  
 (jap@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
**en Ingeniería de Aragón**  
**Universidad Zaragoza**



Departamento de Ingeniería  
 Química y Tecnologías  
 del Medio Ambiente  
**Universidad Zaragoza**

# RECOBIOHY: Joint valorization of biogas and electrolytic H<sub>2</sub>



## Reaction Network

Sabatier reaction



- Highly exothermic (appearance of “hot spots”) -> sintering, loss of sele
- Above 400 °C, lateral reactions -> coking, loss of selectivity,...
- Temperature range: 250 – 400 °C
- Catalysts: Ni, Ru / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

I.P.: Jose-Angel  
Peña  
(jap@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza

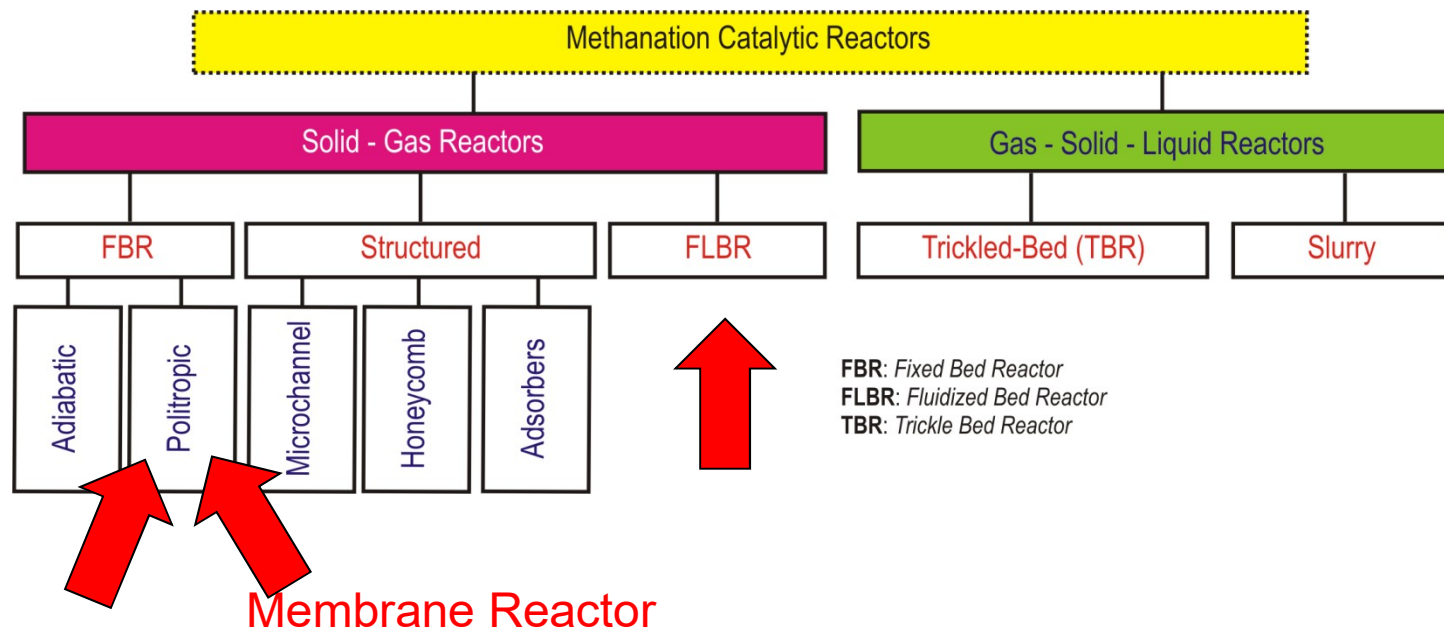


Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# RECOBIOHY: Joint valorization of biogas and electrolytic H<sub>2</sub>



## Reactor configurations



I.P.: Jose-Angel Peña  
(jap@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza

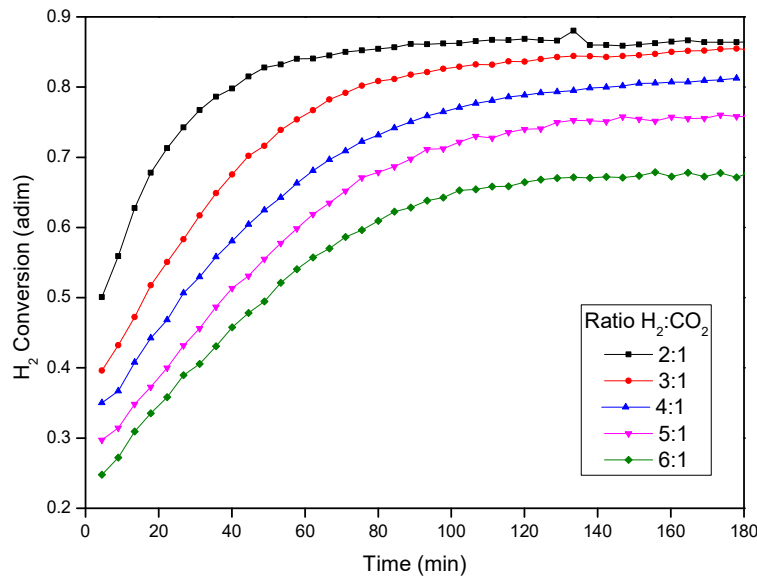


Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

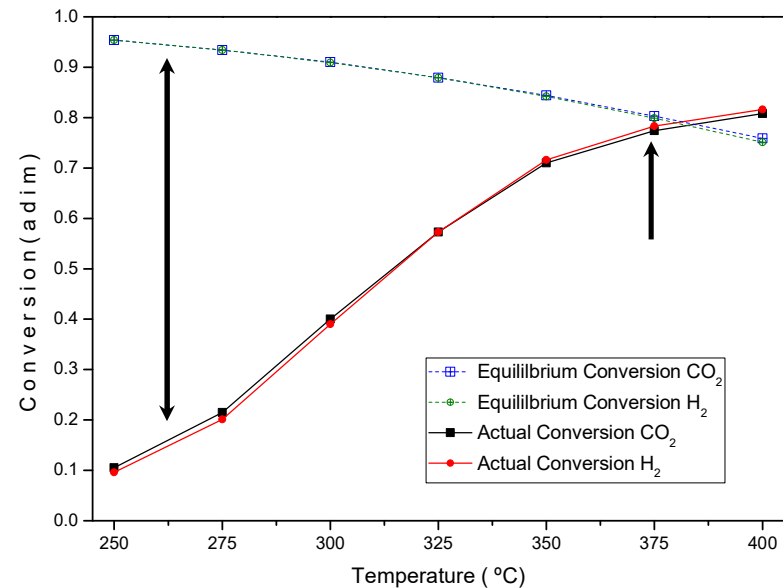
# RECOBIOHY: Joint valorization of biogas and electrolytic H<sub>2</sub>



## Some results...



Ni (10 wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> @ 400 °C  
Atmospheric pressure



I.P.: Jose-Angel Peña  
(jap@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



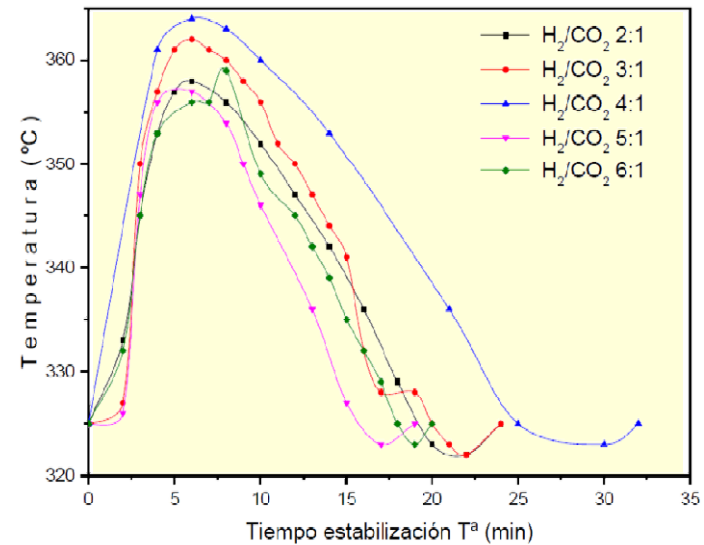
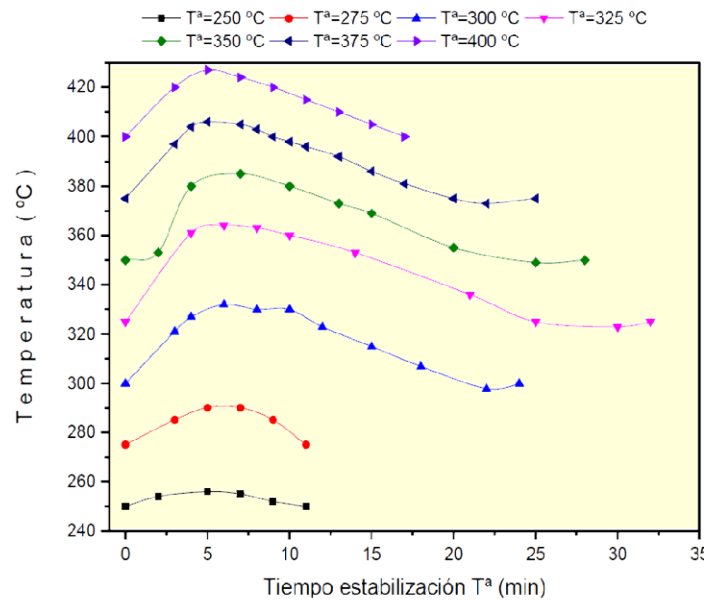
Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# RECOBIOHY: Joint valorization of biogas and electrolytic H<sub>2</sub>



## Some results...

I.P.: Jose-Angel  
Peña  
(jap@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# INPROCOL

*Process intensification to obtain  
liquid fuels*

**(CTQ2016-76533-R) (MINECO)**

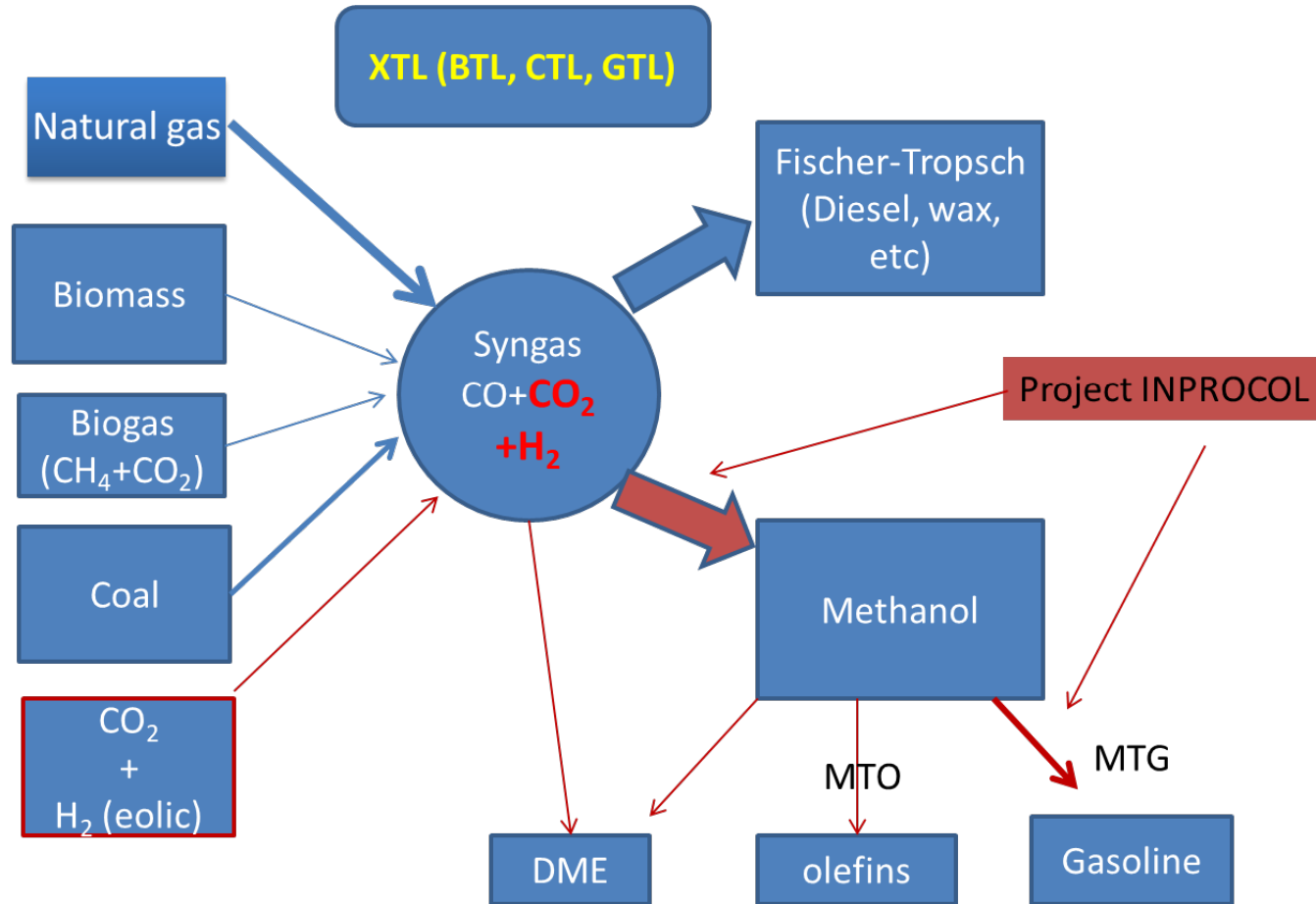


# INPROCOL: Process intensification to obtain liquid fuels

## XLT Technologies



I.P.: Miguel Menéndez  
(miguel.mendez@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza

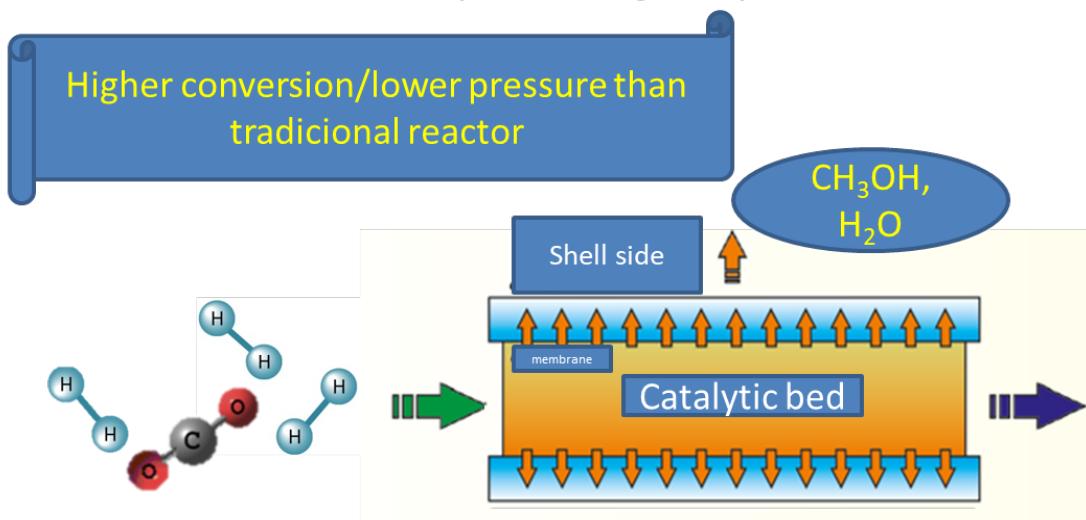


Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# INPROCOL: Process intensification to obtain liquid fuels

## → MEMBRANE REACTOR

- Process intensification by combining catalytic reaction and membrane



Patent ES2164544

- Membrane is a key factor in the reactor

- Hydrophilic membranes\_

• Sílica	→	Low thermal stability (in presence of water)
• Polymeric	→	Low thermal stability
• <u>Zeolites</u>	→	Resistant to temperature

I.P.: Miguel  
Menéndez  
(miguel.menendez@unizar.es)



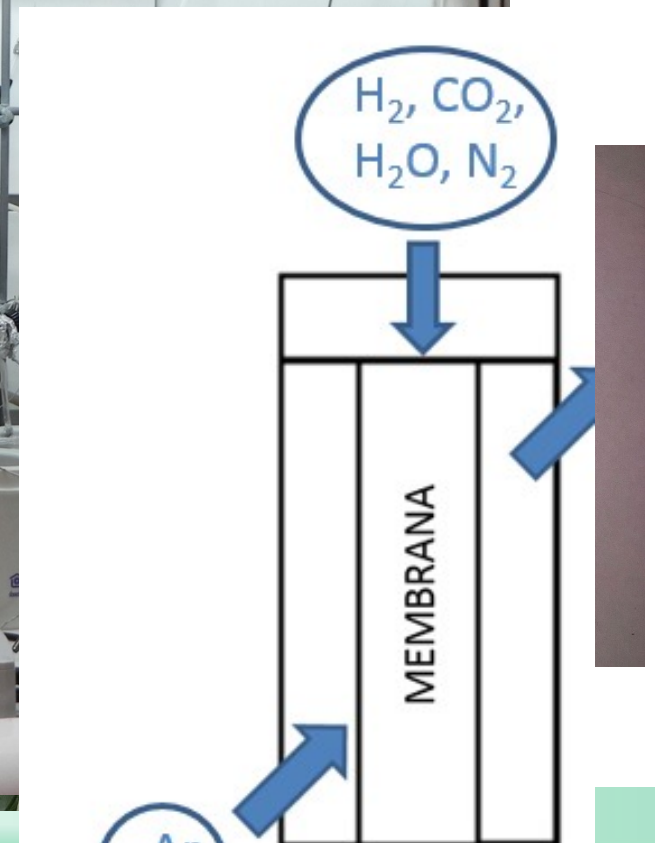
Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# INPROCOL: *Process intensification to obtain liquid fuels*

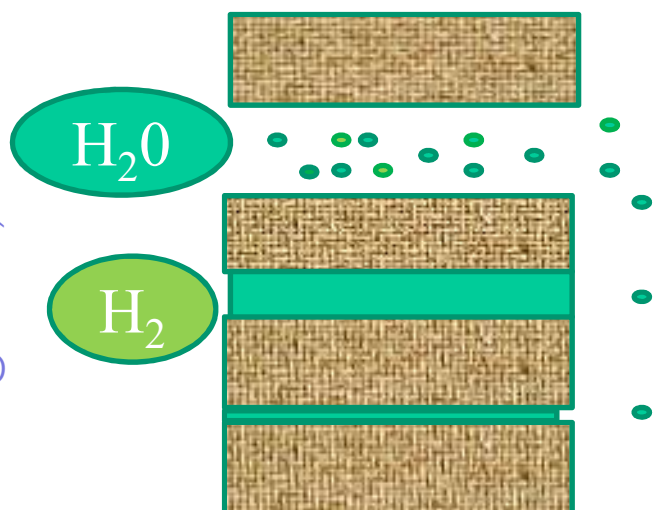
## Experimental systems



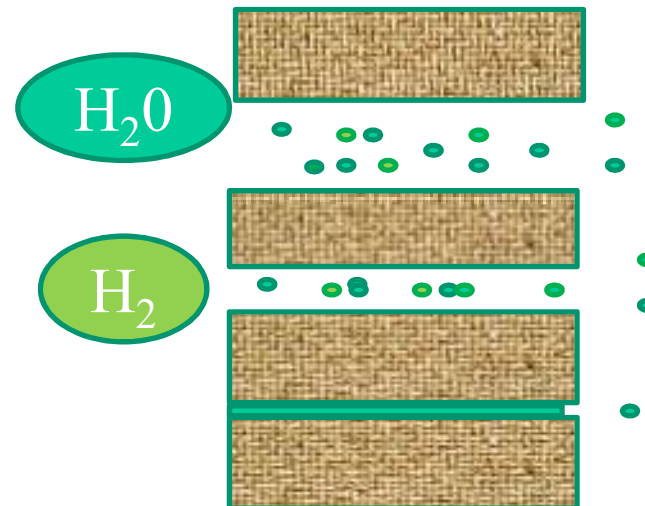
# INPROCOL: *Process intensification to obtain liquid fuels*

Effect of temperature (or relative pressure of water,  $P/P_o$ )

I.P.: Miguel Menéndez  
(miguel.menendez@unizar.es)



Low T  
(or high  $P/P_o$ )

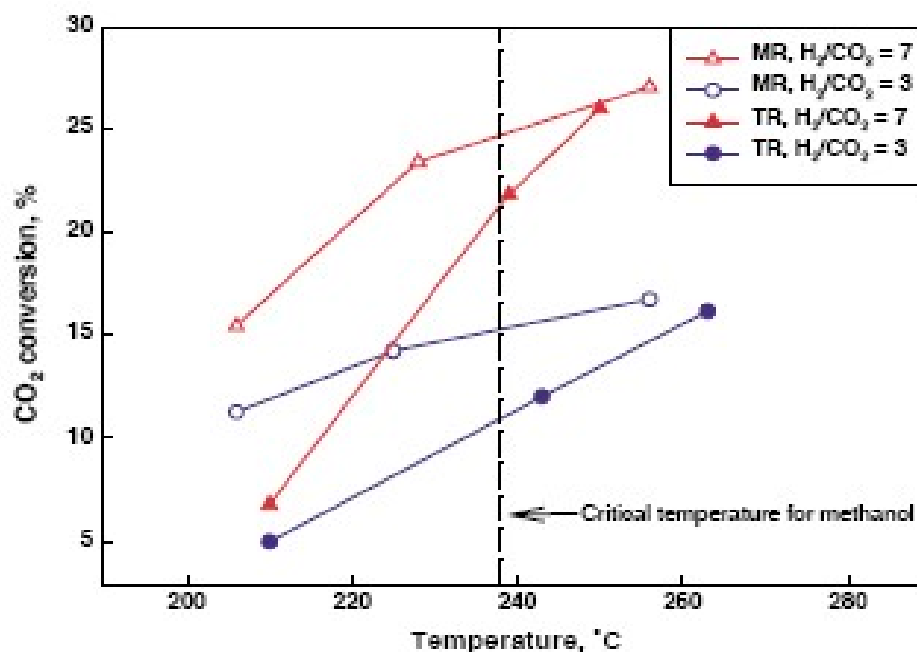


High T  
(or low  $P/P_o$ )

# INPROCOL: Process intensification to obtain liquid fuels

## Methanol synthesis (experimental)

CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol



Comparison of membrane reactor (MR) and traditional reactor (TR)

Galluci et al. Chem. Eng. Proc, 2004

I.P.: Miguel  
Menéndez  
(miguel.menendez@unizar.es)



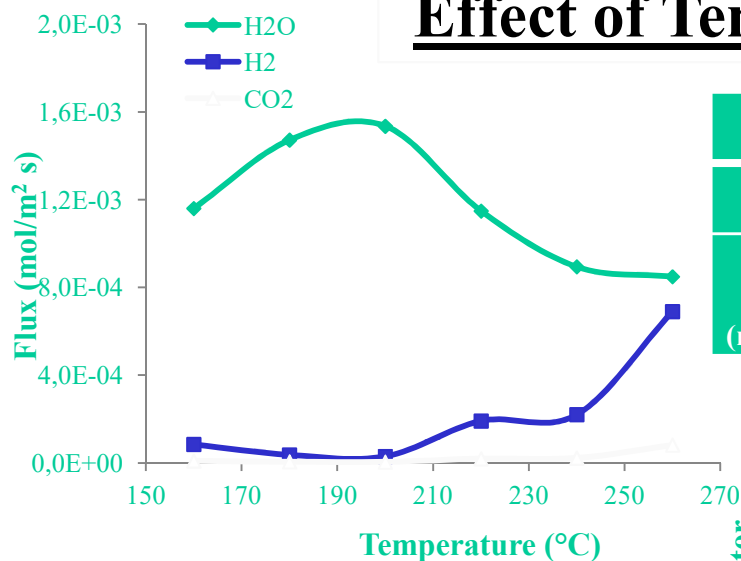
Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



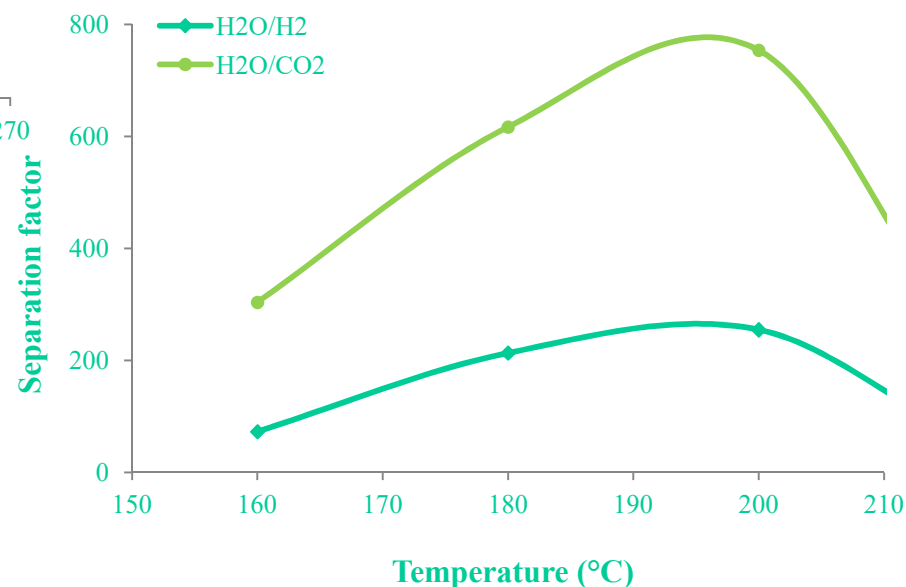
Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# INPROCOL: Process intensification to obtain liquid fuels

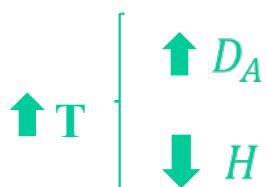
## Effect of Temperature in LTA



FEED	Permeate side	Retentate side			
	Ar	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Flow STP (mL/min)	10	55	50	120	25



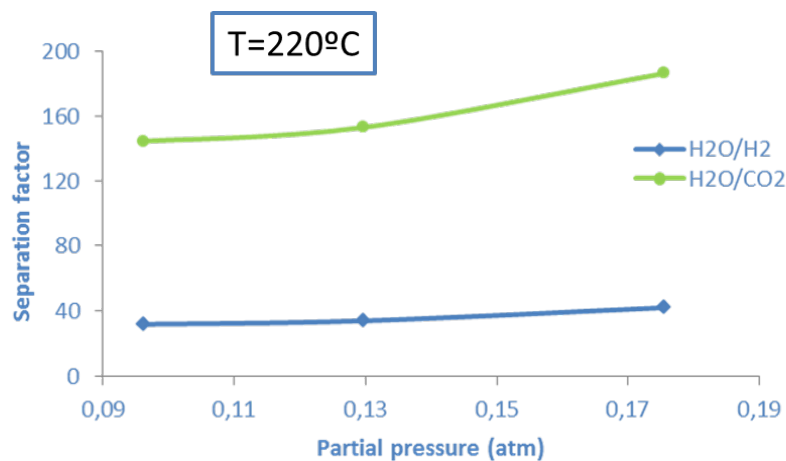
$$J_{surf} (ads) = -D_A H \frac{dC_{Agas}}{dz}$$



I.P.: Miguel Menéndez  
(miguel.menendez@unizar.es)

# INPROCOL: *Process intensification to obtain liquid fuels*

Preliminar results: separation of water from mixtures  $H_2/CO_2/H_2O$



Promising results to be applied in a membrane reactor for methanol synthesis

I.P.: Miguel Menéndez  
(miguel.menendez@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



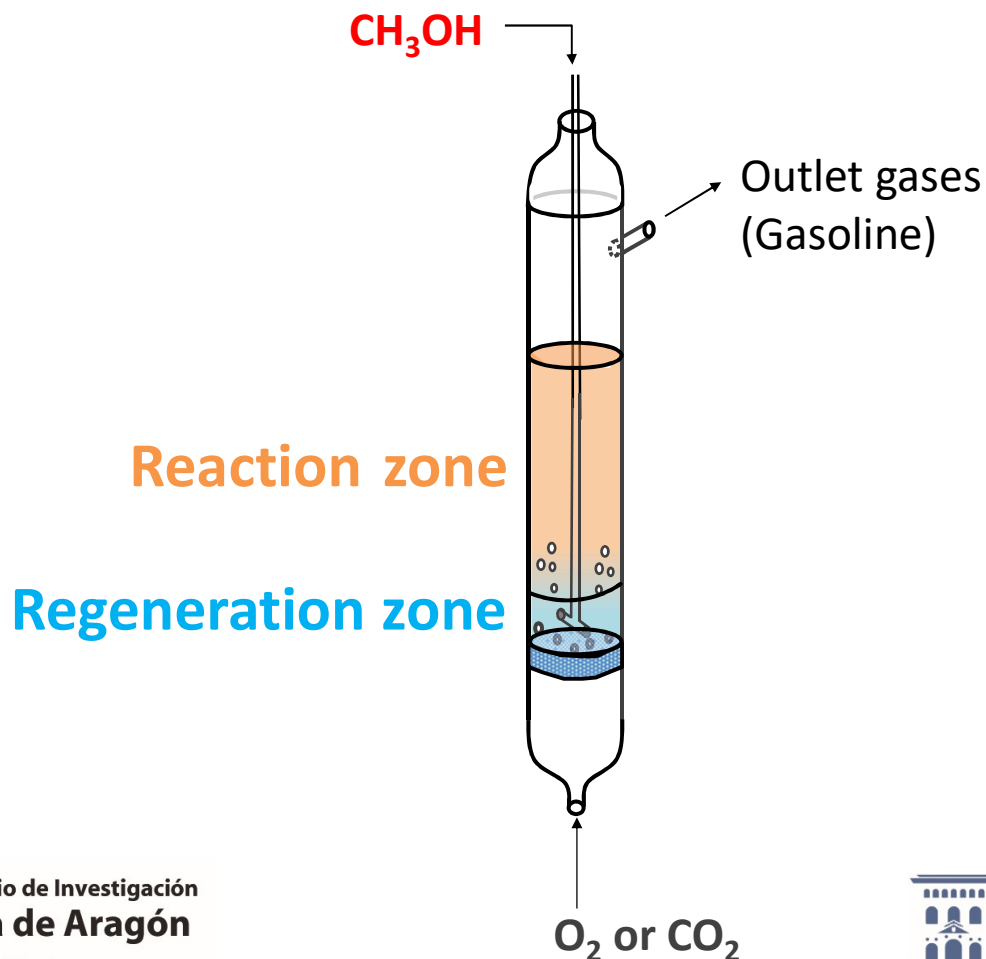
Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza

# INPROCOL: *Process intensification to obtain liquid fuels*

## Two zone fluidized bed reactor (TZFBR)

Patent WO2009153382

I.P.: Miguel  
Menéndez  
(miguel.menendez@unizar.es)



Instituto Universitario de Investigación  
en Ingeniería de Aragón  
Universidad Zaragoza



Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente  
Universidad Zaragoza





**¡¡THANK YOU FOR YOUR ATTENTION!!**



Instituto Universitario de Investigación  
**en Ingeniería de Aragón**  
**Universidad Zaragoza**



**Departamento de Ingeniería  
Química y Tecnologías  
del Medio Ambiente**  
**Universidad Zaragoza**