

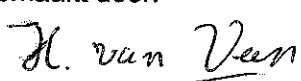


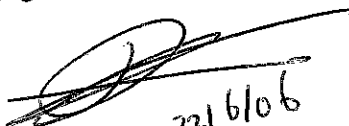
Membraantechnologie voor ontwateringsreactoren METEOR

**Openbaar eindrapport EET project EETK01157,
periode 1 september 2002 t/m 31 december 2005**

H.M. van Veen*

Juni 2006

* Dit document is samengesteld door ECN waarbij dankbaar gebruik is gemaakt van de bijdragen van de partners Akzo Nobel, DSM, Cyttec en Universiteit Twente

Revisies		
A	Concept versie, 1 juni 2006	
B	Eind versie incl. opmerkingen van partners en reviewers, 21 juni 2006	
Gemaakt door:	Goedgekeurd door:	ECN Energy Efficiency in de Industrie Moleculaire Scheidingstechnologie
 21/06/06	 21/6/06.	
H.M. van Veen	P.P.A.C. Pex	
Gecontroleerd door:	Uitgegeven door:	
 21/06/06	 21/6/06	
J.F. Vente	P.T. Alderliesten	

Verantwoording

“Het project is uitgevoerd met subsidie van het Programma E.E.T. (Economie, Ecologie en Technologie) een gezamenlijk initiatief van het Ministerie van Economische Zaken, het Ministerie van Onderwijs, Cultuur en Wetenschappen en van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Het programma wordt uitgevoerd door het Programmabureau E.E.T., een onderdeel van SenterNovem.” Het EET projectnummer is EETK01157.

economieecologietechnologie

Het interne ECN projectnummer is 7.6465. Dit project is onder penvoorderschap van ECN uitgevoerd in een samenwerking tussen de partners:



Een kopie van dit rapport is vanaf augustus 2006 te verkrijgen via de web-site van ECN. Zie: <http://www.ecn.nl/library/index.html>

Acknowledgement/Preface

This project is supported with a grant from the Dutch Programme EET (Economy, Ecology, Technology) a joint initiative of the Ministry of Economic Affairs, Ministry of Education, Culture and Sciences, and Ministry of Housing, Spatial Planning, and the Environment. The EET Programme Office, SenterNovem, administers the programme.

The partners involved in this project are mentioned on the previous page.

From August 2006 a copy of this report can be obtained from the web-site of ECN. See: <http://www.ecn.nl/library/index.html>

Abstract/Summary

The aim of this project was to develop membranes and membrane technology suitable for the separation of water during equilibrium reactions, for the shift of the reaction equilibrium, and for the more energy efficient, environmental more benign, and cheaper production of chemical compounds.

The research in this project was split into the following tasks:

- Process design;
- Membrane and support development;
- Membrane reactor research;
- Bench scale testing
- Implementation and coordination

The involvement of the partners in these tasks was based on the main competence of each partner:

- The end users Akzo Nobel, Cytec, and DSM were involved in specific lab scale testing, in performing the economic evaluation of the implementation of the membrane technology in esterification processes and in guiding the project based upon their industrial interest,
- The engineering contractor Continental Engineering was involved in the economic evaluation of urea production process and in the concept reactor design,
- The research and development organisations ECN and University of Twente were involved in membrane development, in membrane and process testing, and in providing input to the economic evaluation.

Recipes have become available for microporous zirconia membrane layers that show industrial interesting selectivities for water separation, though the flux in pervaporation is, currently, much too low from a commercial point of view. These membranes are available in flat plate geometry with an area of several square centimetres. The small fluxes can be ascribed to a strong influence of the support system. Nanofiltration retention measurements have shown a high chemical stability of these zirconia layers in both acidic and alkaline conditions. Upscaling to tubular zirconia membranes, with a surface area of several square decimetres was successful and these membranes show good fluxes and reasonable to good selectivities in pervaporation. The flux, however, decreases with time. Further scaling up of these membranes is considered to be easy.

Process calculations of Akzo Nobel, DSM and ECN have shown that both in esterification processes and in urea production an important economic benefit can be obtained compared to existing processes when water is selectively removed from the reaction mixture. This, however, was not validated experimentally.

The goals of the project were very ambitious. The prototype zirconia pervaporation membrane that has been made and that can be used in pervaporation is worldwide unique.

Inhoud

Lijst van tabellen	5
Lijst van figuren	5
Samenvatting	6
1. Project en partner gegevens	7
1.1 Partners en contact personen voor verdere informatie	7
2. Achtergrond van het project en doelstellingen	8
3. Aanpak en bijdragen van de partners	9
4. Resultaten	11
4.1 Resultaten	11
4.1.1 Taak 1 Procesontwerp	11
4.1.2 Taak 2 Membraanontwikkeling	12
4.1.3 Taak 3 Membraan reactor onderzoek	15
4.1.4 Taak 4 Bench schaal testen	16
4.1.5 Taak 5 Implementatie	16
5. Outcome-indicatoren en perspectief	17
5.1 Beschrijving behaalde resultaten en perspectief voor toepassing	17
5.2 Bijdrage van project aan EET doelstellingen	17
5.3 Commerciële vooruitzichten	18
5.4 Overzicht publicaties	19
5.4.1 Vertrouwelijk en binnen project	19
5.4.2 Openbaar	19
6. Eindconclusie	21
6.1 Mate waarin de doelstellingen zijn gehaald	21
6.2 Vervolgactiviteiten voorzien	21
7. Trefwoorden/keywords	22
7.1 Nederlands	22
7.2 English	22

Lijst van tabellen

Tabel 3.1 Taken, activiteiten, partners en tijdschema	9
Tabel 4.1 Scheidingsresultaten in PV testen (voeding: 5 gew.% water in 2-propanol)	12

Lijst van figuren

Figuur 4.1 Sol recept en coat techniek voor zirconia membranen	13
Figuur 4.2 SEM opname van een ZrO ₂ membraan, links oppervlak en recht breukvlak	14
Figuur 4.3 Permporometrie data van een ZrO ₂ membraan	14
Figuur 4.4 Lange duur pervaporatie test aan 2 zirconia membranen in de ontwatering van butanol	15

Samenvatting

Het doel van dit project was membraantechnologie te ontwikkelen waarmee, door de afscheiding van water tijdens evenwichtsreacties, het evenwicht verschuift en chemische producten energiezuiniger, milieuvriendelijker en goedkoper kunnen worden geproduceerd.

Het onderzoek was onderverdeeld in een aantal taken. Deze taken waren:

- Procesontwerp,
- Membraan en drager ontwikkeling
- Membraan reactor onderzoek
- Bench schaal testen
- Implementatie en coördinatie

De taakverdeling die in het project is gehanteerd was gebaseerd op de kernactiviteiten van iedere deelnemende organisatie. In het kort komt de betrokkenheid in de verschillende taken van de partners op het volgende neer:

- Akzo Nobel, Cytec, DSM: Eindgebruikers van de technologie; specifieke labschaal testen, economische evaluatie van de membraantechnologie in veresteringsprocessen en sturing van het project op basis hiervan,
- Continental Engineering: Ingenieursbureau; economische evaluatie van met name het ureum proces, reactor concept ontwikkeling,
- ECN, Universiteit Twente: Onderzoekinstellingen; ontwikkeling membranen, membraantesten onder condities aangegeven door de eindgebruikers, en ondersteuning van de economische evaluatie.

Door de Universiteit Twente zijn recepten ontwikkelt voor een microporeuze zirconia membraanlaag met selectiviteiten die voor de industrie interessant zijn. De flux in pervaporatie is echter veel te laag voor commerciële toepassing. Deze membranen zijn beschikbaar als plaatjes en met een membraanoppervlak van enkele vierkante centimeters. De fluxen van deze membranen zijn mogelijk te laag door een sterke invloed van de drager. Een hoge chemische stabiliteit van de microporeuze zirconia laag is in zowel een zuur als basisch milieu aangetoond middels (nanofiltratie) retentiemetingen. Opschaling van de zirconia membraanlaag naar buisvorm met enkele tientallen vierkante decimeters uitgevoerd door ECN was succesvol en deze membranen hadden een goede flux en een redelijke tot vrij goed selectiviteit in pervaporatie. De flux van dit membraan neemt echter af in de tijd wat voor industriële toepassing een probleem is. Voor verdere opschaling wordt ingeschat dat er geen "showstoppers" zijn.

Procesberekeningen van Akzo Nobel, DSM en ECN aan zowel veresteringsprocessen als de ureum productie hebben aangetoond dat een water selectief pervaporatie membraan een belangrijk economisch voordeel heeft ten opzichte van de huidige processen. De combinatie van waterverwijdering uit het reactiemengsel om hiermee de conversie van de reactie te verhogen is echter niet experimenteel aangetoond.

De doelstellingen waren zeer ambitieus. Alhoewel de standtijd van het zirconia pervaporatie membraan nog niet voldoende is, kan de realisatie van zo'n membraan met de in dit rapport gerapporteerde prestaties wereldwijd uniek genoemd worden.

1. Project en partner gegevens

Projecttitel: Membraantechnologie voor Ontwateringsreactoren, METEOR
Projectnummer: EETK01157/4800001405
Looptijd project: 1 september 2002 t/m 31 december 2005
Naam penvoerder: Energieonderzoek Centrum Nederland, speerpunt Energie
Efficiency in de Industrie
Naam projectleider penvoerder: Henk M. van Veen

1.1 Partners en contact personen voor verdere informatie

Energieonderzoek Centrum Nederland, ECN
Henk M. van Veen
Unit: Energie Efficiency in de Industrie
Groep: Moleculaire ScheidingsTechnologie
Postbus 1
1755 ZG Petten
tel.: + 31 (0) 224 564606
fax:: +31 (0) 224 568615
email: vanveen@ecn.nl

Akzo Nobel Chemicals Research
Robert van Gemert
afdeling CPT-M
Postbus 9300
6800 SB Arnhem
tel.: + 31 (0) 26-366 5753
fax:: +31 (0) 26-366 5871
email: robert.vangemert@akzonobel.com

DSM-Research CT&A
John Krijgsman
Postbus 18
6160 MD Geleen
tel.: + 31 (0) 046 476 0651
fax:: +31 (0) 046 476 0809
email: John.Krijgsman@dsm.com

Univ. Twente
Henny Bouwmeester
Lab for Inorganic Materials Science
Faculty of Science and Technology - Chemical Technology
P.O. Box 217
7500 AE Enschede
tel.: + 31 (0) 53 489 2202
fax:: +31 (0) 53 489 4683
email: h.j.m.bouwmeester@utwente.nl

2. Achtergrond van het project en doelstellingen

In de chemische industrie worden veel producten gemaakt via niet-aflopende evenwichtsreacties. Het gevolg is dat er veel extra processtappen en hulpchemicaliën nodig zijn om het gewenste chemische product beschikbaar te krijgen. De bedoeling van dit project is membraantechnologie te ontwikkelen waarmee, door de afscheiding van water tijdens evenwichtsreacties, het evenwicht verschuift en chemische producten energiezuiniger, milieuvriendelijker en goedkoper kunnen worden geproduceerd.

Het project richt zich op twee typen reacties. Het eerste type zijn veresteringsreacties (alcohol + zuur \leftrightarrow ester + water). Door hierbij water via pervaporatie uit de reactor te verwijderen, wordt het mogelijk de reactanten stoichiometrisch (in de juiste verhoudingen) te gebruiken en is het niet meer nodig om grote hoeveelheden producten te destilleren en alcohol als reactant achteraf te verwijderen. Het tweede type zijn evenwichtsreacties voor de productie van ureum uit ammoniak en kooldioxide, die nu nog onder hoge temperatuur (150-200°C) en hoge druk (100-300 bar) plaatsvinden. Hierbij gaat het om twee verschillende evenwichtsreacties. Door in de ureumreactor het water af te scheiden via een waterselectief keramisch membraan, kan de tweede reactie aflopend worden.

Voor beide reacties (ester en ureum) zijn vergelijkbare voordelen te behalen:

- het energiegebruik neemt drastisch af;
- de reactoren kunnen kleiner en daarmee goedkoper worden;
- de productiviteit kan worden opgevoerd, wat leidt tot een lagere kostprijs van het product;
- de reactiecondities zijn niet meer gelimiteerd door ofwel het kookpunt van het mengsel of door de vorming van azeotropen, zoals bij destillatie, waardoor het mogelijk is betere en nieuwe producten te maken, met minder bij(afval)producten;
- de emissies van o.a. ammoniak en ureum en oplosmiddelen gaan omlaag;
- het koelwatergebruik vermindert en er komt steeds minder vervuild afvalwater vrij.

De verwachting is dat bij de veresteringsreacties die bij hogere temperatuur plaatsvinden (bij harsenproductie tot wel 250°C) een energiebesparing in de reactorsectie kan worden behaald van ruim 80% en kostprijsreductie van zo'n 30%. Voor de ureumproductie is er, naast energiebesparing, een investeringsbesparing van 9% mogelijk waardoor de productprijs naar verwachting met 6% omlaag gaat.

ECN en de Universiteit Twente gaan een membraan ontwikkelen dat bestand is tegen de extreme temperatuur-, druk- en pH-condities. Continental Engineering, Akzo Nobel, DSM en Cytac Manufacturing gaan de toepassing van het membraan in hun processen onderzoeken.

Het uiteindelijke doel van dit project is het ontwikkelen van een membraanreactor voor de kosteneffectieve en energiezuinige productie van harsen en ureum. Door toepassing van een membraanreactor in de synthese zullen aanzienlijke economische en ecologische voordelen te behalen zijn.

3. Aanpak en bijdragen van de partners

Het project is opgesplitst in een vijftal taken. In de volgende tabel worden deze taken, de hoofdactiviteiten in deze taken, de betrokken partners en de looptijd weergegeven.

Tabel 3.1 Taken, activiteiten, partners en tijdschema

TIJDSHEMA METEOR	EETK01157	19-05-2006	Partner	Looptijd fase I: 1 sept 2002 tot 31 december 2005														
				1-03	2-03	3-03	4-03	1-04	2-04	3-04	4-04	1-05	2-05	3-05	4-05			
1. Proces ontwerp																		
- Basis onderzoek (F)	Proceskeuze (harsen)	Akzo, Cytec, DSM					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Overzicht state of art processen incl. randvoorwaarden	Eindgebr.+ECN				x	x	x										
	Randvoorwaarden membraan gebaseerde processen	Eindgebr.+ECN						x	x									
	Evaluatie proces opties + systeem configuraties	Eindgebr.+ECN							x	x								
	Implementatie modellen in ASPEN+	ECN								x	x							
	1ste proces ontwerp: flowsheeting	Eindgebr.+ECN												x	x			
	Totaal																	
- Toegesneden ontwikkeling (F&I (fase 2))																		
alle activiteiten hierin lopen door in Fase II en worden in fase I opgestart	Gedetailerd procesontwerp	Akzo, Cy, DSM												x	x			x
	Evaluatie systeem efficiency en kosten	Akzo, Cy, DSM																x
	Technische en economische evaluatie	Akzo, Cy, DSM																x
	Totaal																	
	Totaal taak 1																	
2. Membraan/drager ontwikkeling																		
- Basis onderzoek (F)	Standaard silica membraan bereiding	ECN + UT					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Onderzoek andere oxiden als zirconia en definitieve keuze	ECN + UT					x	x	x	x								
	Zirconia sol synthese en coaten op keramische dragers	ECN + UT							x	x	x	x	x					
	Onderzoek naar en keuze van RVS drager	ECN + UT					x	x	x									
	Stabiliteit/corrosie membraanlaag en drager: morfologie	UT + ECN							x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Ontwikkeling van afdichtingen voor lab en bench testen	ECN							x	x	x							
	Optimalisatie sol naar stabiliteit en performance	ECN + UT					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Aanbr Zr lagen op RVS dragers per 1-9-04 op keramiek	ECN + UT					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Materiaal+sol karakterisering (FTIR, permoprometrie, etc.)	ECN + UT					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Standaard PV testen (water/alcoholen)	ECN + UT					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Specifieke ontwikkeling NF membranen en module	ECN + UT												x	x	x	x	
	Totaal																	
- Toegesneden ontwikkeling (F)																		
alle activiteiten hierin lopen door in Fase II en worden hierin nog verder gedetailleerd	Opschaling suspensie+sol bereiding en coating technieken	ECN													x	x	x	x
	Technische evaluatie membraan productie	ECN																x
	Totaal																	
	Totaal taak 2																	
3. Membraanreactor onderzoek																		
- Basisonderzoek (F)	Modificeren ureum reactor model	ECN					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Opstellen veresterings reactiemodel	eindgebruikers					x	x	x	x	x	x						
	Opstellen reactiekinetiek+ontwateringskinetiek modellen	eindgebruikers					x	x	x	x	x	x						
	Opstellen membraantransportmodel	ECN					x			x	x	x						
	Opstellen stromingsmodel in module	ECN +eindgebr.								x	x	x						
	Toetsen modellen aan labschaal metingen in taak 4	ECN +eindgebr.															x	
	Totaal																	
- Toegesneden ontwikkeling (F&I (fase 2))																		
alle activiteiten hierin lopen door in Fase II en worden hierin nog verder gedetailleerd	Vertaling naar full-scale reactor modellen	A, Cy, DSM																x
	Vergelijk reactor modellen met proces testen	A, Cy, DSM																x
	Totaal																	
	Totaal taak 3																	
4. Bench scale testen																		
- Bouw labschaal test reactor (F)	Opstellen lijst met wensen en specificaties	ECN + eindgebr.					x	x										
	Engineering schema, PI&D/ontwerp tekeningen	ECN + eindgebr.							x	x								
	Componenten lijst en kosten berekening	ECN									x							
	Bestellingen	ECN									x	x						
	Bouw en functionaliteits test	ECN																
	Totaal																	
- Testen in lab (F)																		
	Ontwatering alcoholen: standaardtest tbv membraan O&O	ECN + UT					x	x	x	x	x	x						
	Afdichtingen testen	ECN								x	x	x						
	Procestesten met modelmengsels	ECN (+UT)											x		x	x	x	
	Procestesten met procesmengsels	Akzo,Cytec,ECN												x	x	x	x	
	NF testen met model en proces mengsels	UT, ECN, Akzo,DSM																x
	Totaal																	
	Totaal taak 4																	
5. Implementatie																		
- Technologie overdracht		allen					x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	Totaal																	
	Totaal taak 5																	

De eindgebruikers van de technologie Akzo Nobel, Cytec, DSM hebben zich vooral bezig gehouden met de ontwikkeling van de procestechologie voor veresteringsprocessen, specifieke labschaal testen, economische evaluatie van de membraantechologie in veresteringsprocessen

en sturing van het project op basis hiervan. De technische en economische evaluatie van het ureum proces is door ECN gedaan, in overleg met Continental Engineering. ECN en Universiteit Twente als onderzoekinstellingen hebben zich verder bezig gehouden met de ontwikkeling van membranen en membraantesten.

4. Resultaten

4.1 Resultaten

4.1.1 Taak 1 Procesontwerp

De besparingen die met de membraantechnologie kunnen worden bereikt in veresteringsprocessen staan hieronder opgesomd:

- Een bruto energiebesparing voor een typische resin plant in de orde van 30-60 k€/jaar is haalbaar ofwel $1,35 \cdot 10^{10}$ kJ/jaar of ca $4 \cdot 10^5$ Nm³/jaar aardgas. Dat is per ton product ca 13 Nm³. De implementatie van membranen in batch processen is NIET rendabel, aangezien de kosten voor installeren, onderhoud, afschrijving etc. te hoog zijn. In continue reactoren kunnen membranen met de aangegeven eigenschappen echter zeer wel toegepast worden.
- In veel gevallen is wel een duidelijk voordeel te halen wanneer de entrainer niet meer nodig is. Het grootste deel van de energiebesparing komt dan ook daar uit, dat deze entrainer niet meer hoeft te worden verdampt/gecondenseerd/gerecirculeerd. Tevens geeft juist het wegvallen van een entrainer een significante reactor capaciteit winst. De hoeveelheid entrainer kan in sommige gevallen oplopen tot 20-25% van het reactorvolume. Deze productiviteitswinst met een bestaande reactor kan voordelig werken voor de beslissing om in pervaporatie te investeren.
- Op bepaalde grondstoffen kan tussen 5 en 10% bespaard worden, wat neerkomt op een besparing die kan oplopen tot ca. 1,125 miljoen Euro/jaar. Op een investering van 500-800 kEuro levert dit een interessante terugverdientijd op. Per proces zal dit verschillen en ook de vermindering van grondstof (bijv. het diol) zal per proces variëren.
- De batchtijd zou door toepassing van membranen ca.5% terug gebracht kunnen worden.

Als modelsysteem voor de verestering is de reactie tussen wijnsteenzuur (of tartaarzuur) en ethanol naar diethyltartraat gekozen. Voor het testen van de stabiliteit van keramische pervaporatie membranen is bepaald om een sterk homogene katalysator als MSA (methaan sulfonzuur) voor de veresteringsreacties toe te passen.

De investeringen voor een 1500 ton/dag ureum-CO₂ stripfabriek zijn ca. M€ 53 en door gebruik van membranen voor ontwatering is hier een investeringsbesparing van ca. M€ 5 te behalen. Door vooral de verminderde behoefte aan hoge druk stoom is verder een besparing in operationele kosten van M€ 1,9-3,3 mogelijk. De kostprijs van ureum hangt vooral af van de variabele kosten en de genoemde besparing in operationele kosten leidt tot een productprijs verlaging van 2 tot 6%. Uitgaande van de huidige Nederlandse ureum productiecapaciteit van ca. 1250 kton/jaar is het totale energieverbruik ongeveer 3,75 PJ/jaar. Door gebruik van de ontwateringsmembranen is hierop een besparing van 0,03-0,05 PJ/jaar te behalen. Wereldwijd is uiteindelijk een energiebesparing van 3,2 – 5,4 PJ/jr te behalen. Met de toepassing van deze technologie zal de conversie in de reactor toenemen van 60% naar 85%. Dit leidt tot maximaal 44% besparing in het gebruik van hoge druk stoom. Uitgedrukt in CO₂ equivalenten komt deze besparing overeen met een emissiereductie van 3 kton/jaar. Afhankelijk van de hoeveelheid water dat wordt verwijderd uit de ureum reactie, bij een constante waterflux, is tussen de 275 en 444 m² membraanoppervlak nodig voor een ureum plant van 1500 ton per dag. Dit leidt tot een investering van ca. 1,25 - 2 M€, wat 3 - 5% van de totale investering van de ureum plant is. De jaarlijkse besparing door gebruik van de membranen is 1,9 - 3,25 M€, waardoor de terugverdientijd kort en industrieel aantrekkelijk is.

4.1.2 Taak 2 Membraanontwikkeling

Het membraansysteem dat gebruikt wordt bestaat uit een keramische drager. Op deze drager worden eerst één of enkele macroporeuze keramische tussenlagen (porie van bijv. 0,2 μm) aangebracht, hierna komt een mesoporeuze keramische tussenlaag (porie ca. 4 nm), waarna de uiteindelijke microporeuze keramische membraanlaag (porie van ca. 0,4 nm) kan worden aangebracht. Als afbakening in het project heet de Universiteit Twente gewerkt aan plaatvormige membraansystemen en ECN aan buisvormige systemen. Deze ontwikkelde kennis en ervaring is in de loop van het project samengevoegd.

Omdat de standaard mesoporeuze gamma-alumina laag en de microporeuze silica membraanlaag die aan het begin van het project beschikbaar waren niet stabiel zijn in de gekozen processen is onderzoek gedaan naar stabielere membraanmaterialen. Het blijkt dat geen enkele fabrikant of onderzoeksgroep een chemisch stabiel keramisch pervaporatie (PV) membraan kan leveren of maken. Verschillende membraanfabrikanten claimen wel een chemisch stabiel microporeus TiO_2 of ZrO_2 membraan te kunnen leveren dat bruikbaar is voor nanofiltratie (NF) toepassingen, maar niet voor pervaporatie. Uit het literatuuronderzoek kan geconcludeerd worden dat één van de meest stabiele materialen zirconia is. Er is geen aanwijzing gevonden dat er een pervaporatie membraan van dit materiaal is gemaakt.

Plaatvormige dragers

ZrO_2 toplagen afgezet op zowel ZrO_2 als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mesoporeuze lagen in plaatvormige geometrie geven een cut-off waarde (MWCO) van 200 - 300, een zogenaamd laag NF-gebied membraan. De kwaliteit en reproduceerbaarheid van de microporeuze ZrO_2 toplaag is sterk afhankelijk van het gebruikte mesoporeuze dragersysteem (macroporeus substraat + mesoporeuze tussenlaag). Voor de combinatie 'macroporeuze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ drager en twee mesoporeuze $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tussenlagen' werd relatief gemakkelijk een membraan verkregen met de eigenschappen van een NF-membraan in het lage NF-gebied. Voor dergelijke membranen werd in een typische NF-test met methyl oranje (moleculaire massa = 327 g/mol) een retentie van gemiddeld 70% vastgesteld. Voor de combinatie 'macroporeuze $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ drager en twee mesoporeuze ZrO_2 tussenlagen' werd een membraan met vergelijkbare eigenschappen verkregen, maar vooral door problemen die optreden bij het aanbrengen van de mesoporeuze tussenlagen kon hierbij nog geen hoge reproduceerbaarheid verkregen worden.

Tabel 4.1 geeft een overzicht van de beste scheidingen in pervaporatie voor een aantal plaatvormige membranen bestaande uit een $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membraan als substraat en een microporeuze ZrO_2 toplaag. Pervaporatie testen werden uitgevoerd met een mengsel van 5 gew. water in alcohol (butanol, propanol, ethanol) bij een temperatuur van 70°C. Voor TiO_2 membraanlagen op $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zijn vergelijkbare resultaten verkregen. Een belangrijke conclusie die hieruit getrokken kan worden is dat microporeuze toplagen bestaande uit een ZrO_2 en TiO_2 membraanmateriaal gemaakt kunnen worden die een goede selectiviteit vertonen in pervaporatie. De permeabiliteit van de zirconia en titania membranen in de verschillende testen was over het algemeen zeer laag en bedroeg 0,08 à 0,12 $\text{kg}\cdot\text{u}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Deze fluxen zijn zo laag dat het geen bruikbaar membraan is. Verder is de reproduceerbaarheid nog laag, omdat maar ca. 20% van de membranen een goede selectiviteit heeft.

Tabel 4.1 Scheidingsresultaten in PV testen (voeding: 5 gew.% water in 2-propanol)

Meerlaags configuratie (macroporeuze drager = 39 mm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ schijf)	Zuiverheid permeaat (gew.% H_2O)	Scheidings factor
Membraan 1: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ZrO_2	96	456
Membraan 2: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ZrO_2	95	360
Membraan 3: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ZrO_2	92	218
Membraan 4: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + ZrO_2	90	171

Vergelijkbare syntheses op plaatvormige dragers uitgaande van een ZrO_2 UF membraan als substraat gaven geen goed resultaat door de inferieure kwaliteit van dit substraat in vergelijking met het $\gamma-Al_2O_3$ UF membraan. Toch is het gebruik van ZrO_2 tussenlagen noodzakelijk, omdat $\gamma-Al_2O_3$ tussenlagen slechts een beperkte chemische stabiliteit vertonen, waardoor ze alleen bruikbaar zijn als substraat in de ontwikkelingsfase van de ZrO_2 toplaag.

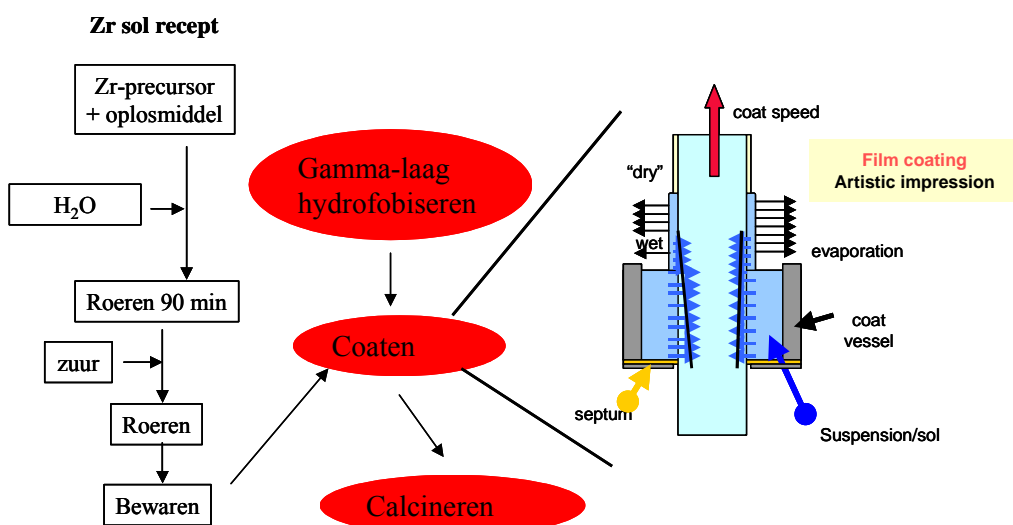
Bij corrosietesten is de combinatie ‘macroporeuze $\alpha-Al_2O_3$ drager/mesoporeuze ZrO_2 tussenlaag/microporeuze ZrO_2 toplaag’ gebruikt. De zuur en base bestendigheid van het membraan werd bepaald door gedurende een maand de membraan retentie voor standaard NF modelmoleculen te volgen. Uit de testen bleek dat het microporeuze ZrO_2 membraan de vereiste corrosiebestendig vertoont: na op elkaar volgende maandelijke cycli, waarbij oplossingen met een pH = 2, een pH = 13 en een pH = 1 door het membraan werd gepermeëerd, werd geen significante afname van de PEG-retentie of een significante toename van de MWCO of flux vastgesteld.

Buisvormige dragers

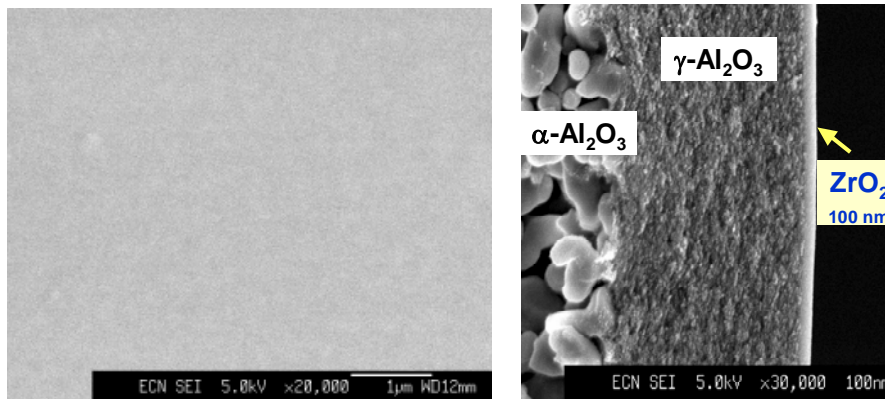
Op buisvormige dragers is gewerkt aan het vervangen van de mesoporeuze $\gamma-Al_2O_3$ (tussen)laag door één die uit zirconia bestaat. Hiertoe zijn twee verschillende sol-gel routes gevolgd. De beste route geeft een membraan met een goede laagdikte waarin nog wel kleine scheurtjes zitten. Een dikkere coating of een andere tussenlaag die de spanningen (uitzettingsverschil tussen alumina drager en zirconia laag) beter opvangt is waarschijnlijk de oplossing.

De experimenten aan de microporeuze zirconia membranen zijn uitgevoerd met een buisvormig dragersysteem bestaande uit een combinatie van een macroporeuze $\alpha-Al_2O_3$ drager en mesoporeuze $\gamma-Al_2O_3$ tussenlaag. Er zijn verschillende routes voor het maken van microporeuze zirconia lagen gevolgd. In de volgende

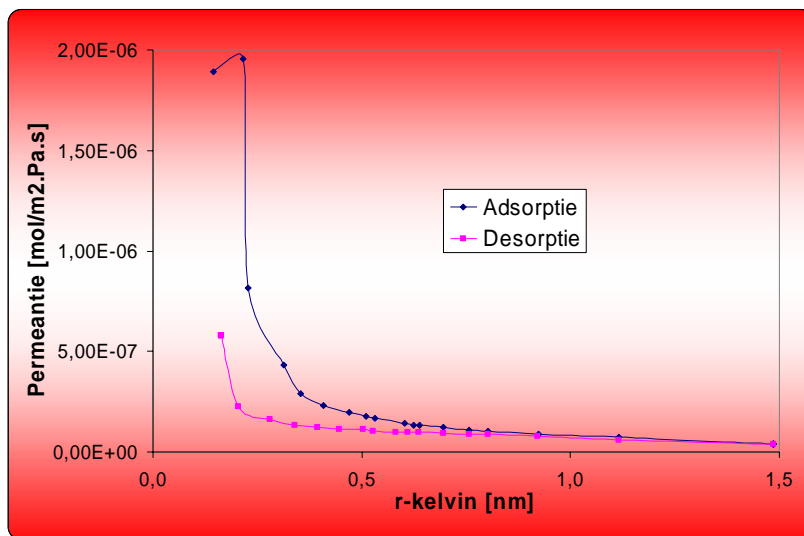
Figuur 4.1 wordt een overzicht gegeven van de sol-gel routes en het coat proces. Door optimalisatie van de sol synthese, de coatsnelheid en calcineercondities is het gelukt om een zirconia membraan te maken dat initieel in pervaporatie testen ($95^\circ C$, 5 gew.% H_2O in BuOH) een permeaat geeft met 58% water, een waterflux van ca. $7 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{u}$ ofwel een selectiviteit van 27. Elektronenmicroscopie (SEM) geeft aan dat het oppervlak glad is en de laagdikte is ca. 100 nm, zie Figuur 4.2. Permporometrie gemeten met water aan dit membraan geeft aan dat de poriediameter ca. 0.5 nm is, zie Figuur 4.3.



Figuur 4.1 Sol recept en coat techniek voor zirconia membranen

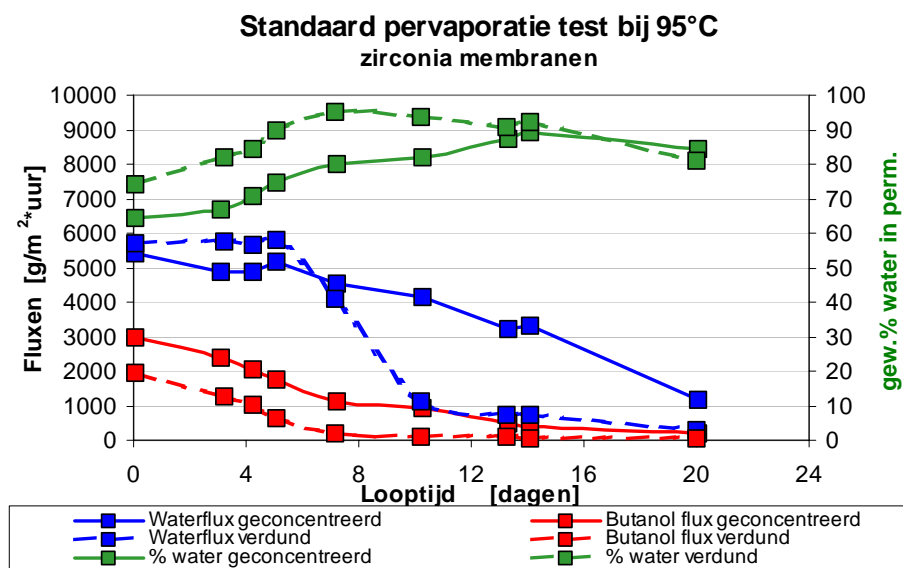


Figuur 4.2 SEM opname van een ZrO₂ membraan, links oppervlak en recht breukvlak



Figuur 4.3 Permporometrie data van een ZrO₂ membraan

In de verdere optimalisatie is gewerkt aan de reproduceerbaarheid van de laag, verminderen van het aantal defecten, verbeteren van de sol synthese en optimalisatie van de calcineer temperatuur. Twee gemaakte membranen geven voor een voeding van 5 gew.% water in BuOH bij 95°C een permeaat met 65-75% water en een initiële flux van ca. 5,5 kg/m²u. Deze membranen zijn weggezet in een pervaporatie duurtest (5% water in BuOH bij 95°C), waaruit volgt dat gedurende de eerste 10-20 dagen de waterflux afneemt van ca. 5,5 naar ca. 1,5 kg/m²u en de selectiviteit toeneemt in de tijd: de butanol flux neemt dus naar verhouding sneller af dan de waterflux, zie Figuur 4.4. De hoogst gemeten concentratie water in het permeaat is ca. 96% bij een flux van ca. 4,3 kg/m²u. Hiermee is de doelstelling voor de selectiviteit van het membraan behaald, bij een nog iets te lage flux: de doelstelling is 6,5 kg/m²u en >92% water in het permeaat. De reproduceerbaarheid en het lange duur gedrag dienen verbeterd te worden, want de waterflux neemt af in de tijd.



Figuur 4.4 Lange duur pervaporatie test aan 2 zirconia membranen in de ontwatering van butanol

Combinatie van technologieën

De zirconia sol-gel routes van ECN en UT hebben vanaf het begin parallel gelopen, maar volgden een verschillende strategie en ook solreceptuur. De fluxen van de UT membranen zijn mogelijk laag door een sterke invloed van de drager. Zowel bij de UT als ECN is de reproduceerbaarheid van de vervaardiging van de membranen nog niet voldoende omdat membranen gemaakt volgens dezelfde procedures nog een grote spreiding vertonen in vooral selectiviteit. Een combinatie van de zirconia laag van de UT en de ECN drager kan leiden tot het behalen van het belangrijkste doel van het project: ontwikkelen van stabiele anorganische PV membranen. Met het micro-zirconia sol van de Universiteit Twente zijn gamma-alumina dragers van ECN gecoat en het blijkt dat het sol in de laag is getrokken, terwijl het de bedoeling was om een laag af te zetten. Hier zijn nog verbeteringen nodig.

Ontwikkeling NF membraan door UT en ECN

DSM en Akzo Nobel hebben aangegeven dat het beschikbaar hebben van een fijn NF membraan (cut-off van ca. 200 Dalton) een belangrijke spin-off van het project is en de inzet mogelijkheid van de membranen hierdoor verruimd wordt. Er is een buisvormig titania NF membraan gemaakt en getest. Dit membraan geeft een schoonwater flux van ca. 1 l/m²ubar, heeft een porieafmeting van ca. 0,6 nm en een cut-off waarde van enkele honderden Daltons.

4.1.3 Taak 3 Membraan reactor onderzoek

Voor de ureum synthese zijn modellen ontwikkeld. In eerste instantie is geprobeerd om in het flowsheet programma een 'straight-forward' model te ontwikkelen van het ureumproces met een elektrolytisch model. Aangezien dit niet werkte is in tweede instantie een model van het hoge druk gedeelte ontwikkeld in een combinatie van het flowsheet programma ASPEN en het spreadsheetprogramma Excel/Visual Basic. Excel bevat hierbij het evenwichtsmodel en het enthalpiemodel van het systeem NH₃-CO₂-H₂O-Ureum. Voor de hoge druk sectie van het ureum proces is een Excel rekensheet beschikbaar waarmee als functie van de hoeveelheid water dat is verwijderd uit de reactie bijvoorbeeld de conversie, opbrengst, energiegebruik en proceskosten kunnen worden berekend. De lage druk sectie met onder andere de afvalwaterzuivering is direct in ASPEN geïmplementeerd. Deze modellen zijn gebruikt voor berekeningen in taak 1.

Voor de modellering van de veresteringsreactie zijn een aantal modellen beschikbaar gekomen. Deze variëren van een simpele model gebaseerd op een Excel spreadsheet waarin de gegevens van het reactie-evenwicht gecombineerd worden met de reactiesnelheid van de evenwichtsreactie tot een model geïmplementeerd in ASPEN+ die meetdata aan pervaporatie membranen als input gebruikt. Door het model te combineren met bijvoorbeeld een plugflow reactor model in ASPEN+ kan een beschrijving worden gemaakt van een continue veresteringsreactie met in-situ waterverwijdering. Het model geeft als output benodigde energie, membraanoppervlak, conversies en opbrengsten. In een tweede model in ASPEN+ wordt gebruik gemaakt van een continue geroerde tank reactor waarmee een continue proces wordt gesimuleerd. Kinetische data worden gebruikt als input en door te definiëren hoeveel water wordt verwijderd kan in invloed hiervan op de conversie of opbrengst worden bepaald. De modellen zijn gebruikt in taak 1 voor verdere procesberekeningen.

4.1.4 Taak 4 Bench schaal testen

Er is een afdichtingsconcept bestaande uit een grafiet afdichtingsring, die om de buis wordt geperst en vervolgens op zijn plaats wordt gehouden via een lasverbinding ontwikkeld. De buis is aan een zijde afgesloten terwijl er aan de andere zijde een open metalen buis zit waarmee het permeaat kan worden afgevoerd. De verbindingen zijn ontworpen om de hoge drukken en temperaturen die er tijdens procestesten in de reactor heersen te kunnen weerstaan. Het systeem is uitgebreid getest tot 30 bar en 300°C en is lekvrij.

Er is een eerste test uitgevoerd met een silica membraan in de testopstelling, waarbij de condities overeenkwamen met die in de ureum reactie. Afscheiding van water uit de reactor lukt, maar het silica membraan en de onderliggende gamma-alumina laag lossen binnen enkele dagen op. De in het project ontwikkelde zirconia membranen waren niet tijdig genoeg beschikbaar om hiermee reactortesten uit te voeren.

4.1.5 Taak 5 Implementatie

Implementatie van de resultaten zal worden besproken in de hoofdstukken 5.1: Beschrijving behaalde resultaten en perspectief voor toepassing en 5.3: Commerciële vooruitzichten.

5. Outcome-indicatoren en perspectief

5.1 Beschrijving behaalde resultaten en perspectief voor toepassing

Het belangrijkste resultaat is dat er een zirconia membraan is gemaakt dat selectief water kan verwijderen van organische oplosmiddelen middels pervaporatie. Dit membraan dient als aanvulling op de bestaande silica pervaporatie membranen. Doordat zirconia een inherent stabiel materiaal is dan silica kan dit in een meer processen gebruikt worden dan membranen gebaseerd op silica. Van zowel de membraanproducenten als de eindgebruikers is er veel belangstelling om dergelijke membranen in het verkoop pakket te hebben dan wel te kunnen gebruiken in processen. In dit project is gekeken naar gebruik onder de vrij agressieve condities van veresteringsreacties en in de ureum productie. In beide processen wordt er via het membraan water afgescheiden uit het reactiemengsel waardoor de conversie kan worden verhoogd en tevens energie en grondstoffen worden bespaard en emissies verminderen.

Uit procesberekeningen volgt dat de bruto energiebesparing voor een typische resin plant ligt in de orde van 30-60 k€/jaar. De kosten voor installeren, onderhoud, afschrijving etc. moeten dan nog in mindering gebracht worden. Deze worden geraamd op 500-800 k€. De energiebesparing is veel te weinig om de investeringen te rechtvaardigen. Uit deze integrale economische studie is naar voren gekomen dat in batchsystemen bij bestaande fabrieken het NIET rendabel is in deze technologie te investeren uitgaande van de gegeven membraaneigenschappen en kosten. Alleen bij nieuwbouw en continue procesvoering is een aanzienlijke besparing te verwachten en zou daarom kunnen worden overwogen membranen in te zetten. Echter de economische evaluatie is echter alleen gebaseerd op de energiebesparing. Bij een besparing van 7,5% op de grondstoffen geeft dit een financiële besparing van= 1,125 miljoen Euro/jaar. Op een investering van 500-800 kEuro levert dit een interessante terugverdientijd op.

De investeringen voor een 1500 ton/dag ureum-CO₂ stripfabriek zijn ca. M€ 53 en door gebruik van membranen voor ontwatering is hier een investeringsbesparing van ca. M€ 5 te behalen. Door vooral de verminderde behoefte aan hoge druk stoom is verder een besparing in operationele kosten van M€ 1,9-3,3 mogelijk. De genoemde besparing in operationele kosten leidt tot een productprijs verlaging van 2 tot 6%. Uitgaande van de huidige productiecapaciteit van ca. 1250 kton/jaar is het energieverbruik ongeveer 3,75 PJ/jaar. Door gebruik van de ontwateringsmembranen is hierop een besparing van 0,03-0,05 PJ/jaar te behalen. Wereldwijd is de te behalen energiebesparing 3,2 – 5,4 PJ/jr. Afhankelijk van de hoeveelheid water dat wordt verwijderd uit de reactie, bij een constante waterflux, is tussen de 275 en 444 m² membraanoppervlak nodig voor een ureum plant van 1500 ton per dag. Dit leidt tot een investering van ca. 1,25 - 2 M€, wat 3 - 5% van de totale investering van de ureum plant is. De jaarlijkse besparing door gebruik van de membranen is zoals genoemd 1,9 - 3,3 M€, waardoor de terugverdientijd kort en industrieel aantrekkelijk is.

Overall kan worden gesteld dat het perspectief voor gebruik van de membranen zeker aanwezig is en de markt zeer omvangrijk is. In de verestering zullen de membranen waarschijnlijk alleen gebruikt worden in continue processen. De reproduceerbaarheid van het ontwikkelde zirconia membraan dient nog verbeterd te worden en ook dient de stabiliteit nog beter in kaart te worden gebracht.

5.2 Bijdrage van project aan EET doelstellingen

Op de website van EET worden de doelstellingen van het EET programma als volgt weergegeven. De doelstellingen van het EET programma zijn ambitieus. Het gaat om

doorbraken die op een termijn van 5 à 20 jaar dienen te leiden tot daadwerkelijke ecologische en economische resultaten. De gewenste doorbraken dienen aanmerkelijke positieve gevolgen te hebben voor de Nederlandse economie, de kennispositie van Nederland en op nationale of mondiale ecologische vraagstukken. Het gaat met andere woorden om grote stappen voorwaarts en niet om kleine verbeteringen.

Economie

Een afschatting van de totale marktomvang van vooral veresteringsproducten is niet eenvoudig door de grote verscheidenheid aan producten die gemaakt worden door de betrokken eindgebruikers Akzo Nobel, DSM en Cytec. Een schatting geeft een markt van ca. 150 M€/jaar. Daarnaast is er nog een markt voor ureum waarbij de productie van DSM in Nederland is genomen en deze is ca. 125 M€ groot. Een marktaandeel van 10% leidt tot een extra omzet van ca. 27 M€/jaar. Hier bovenop komt een kosten besparing van naar schatting zo'n 20 M€/jaar. Naast de markt voor de eindgebruikers is er ook een markt voor de afzet van de membranen en installaties. Voor de hierboven genoemde processen is deze markt ca. 33M€, waarbij is uitgegaan van een penetratiegraad van 10%. Verder kan er door spin-off toepassingen waaronder nanofiltratie een markt ontstaan van ca. 10M€/jaar.

Introductie van de membraantechnologie zal niet eenvoudig zijn. Met de huidige batch reactoren in verestering wordt een grote verscheidenheid aan producten gemaakt en de membranen moeten deze robuustheid en multi-product bereiding nog maar bewijzen. De economische berekeningen laten echter zien dat voor zowel de verestering als de ureum productie aantrekkelijke terugverdiertijden behaald kunnen worden.

Ecologie

Uitgaande van het marktaandeel van 10% is de energiebesparing ca. 0,6 PJ/jaar, wat omgerekend overeenkomt met 33 kton CO₂ per jaar of 18,6 Mm³ aardgas per jaar. Bij de esterproductie kan ca. 1200 ton/jaar bespaard worden aan oplosmiddelen en in de ureum productie zal de NH₃ uitstoot met ca. 3300 ton/jaar afnemen. Daarnaast is er in de ureumproductie een belangrijke vermindering van water en afvalwater van ca. 290 kton/jaar. Bij implementatie van de membranen is de kans op ecologisch succes groot.

Technologie

Op het gebied van de zirconia membraansynthese loopt er een patentaanvraag die voor delen van de wereld bescherming vraagt. Daarnaast zijn er 4 publicaties openbaar gemaakt en zijn er 2 presentaties op bijeenkomsten gegeven, zie ook hoofdstuk 5.4.

Het technologische succes van het project staat of valt met voldoende selectiviteit, flux en stabiliteit van de membranen in de ester- en ureumproductie processen. Er is een zirconia membraan gemaakt dat vrij goed eigenschappen heeft in pervaporatie en dit is wereldwijd de eerste keer dat dit gelukt is en daarmee een echte doorbraak en belangrijke stap voorwaarts. De stabiliteit van de flux dient echter verbeterd te worden en de stabiliteit onder de procesomstandigheden is niet voldoende bekeken om hier een uitspraak over te kunnen doen. Introductie van de ontwikkelde technologie heeft dan ook nog enkele jaren nodig, waarna met een pilot test kan worden begonnen. Dit dient min of meer parallel te lopen met de opschaling van de membraanbereiding. Hiertoe is een vervolgproject gestart.

5.3 Commerciële vooruitzichten

Het project heeft in principe betrekking op twee soorten doelgroepen. Er wordt technologie ontwikkeld om geavanceerde membranen en installaties te produceren. Daarnaast wordt er ook technologie ontwikkeld om deze nieuwe 'hardware' in een nieuw proces te gebruiken. De markten betreffen dus zowel de membraanproducenten en apparatenbouwers/engineering

contractors als wel de eindgebruikers waarbij voor de laatstgenoemden in eerste instantie het segment chemische industrie centraal staat.

Resistente pervaporatiemembranen, die voldoen aan de gestelde targets, leveren een toepassingsbereik op die niet is te bedekken met de huidige commerciële pervaporatie membranen met name voor ontwatering door middel van pervaporatie in reactieve systemen en met name voor hogere temperaturen. Het toepassingsgebied is dan enorm. De membraan (proces) kosten t.o.v. de noodzaak om specifiek pervaporatie toe te passen is uiteindelijk bepalend voor het commerciële succes. De Nederlandse membraanproducent Pervatech is zeer geïnteresseerd in de in dit project ontwikkelde membranen en neemt deel aan een vervolgproject.

Veel producenten hebben in bestaande productieprocessen geïnvesteerd en zullen niet snel overgaan tot het ontmantelen (desinvesteren) van bijvoorbeeld destillatie kolommen. Deze membraantechnologie is dan zeer geschikt om als zogenaamde retrofit unit bijgeschakeld te worden of bij nieuwe processen. Door een hybride procesvoering van destillatie/membraanscheiding kan de productiecapaciteit van een bestaande veresteringsinstallatie aanzienlijk uitgebreid worden. In zo'n hybride procesvoering zijn zeer hoge product zuiverheden te bereiken ten opzichte van het gebruik van afzonderlijke scheidingsoperaties. Voor de ureumproductie gelden vergelijkbare procesvoordelen.

Er is een studie uitgevoerd naar de marktomvang (in membraanoppervlak en Euro's) van verestering en ureum synthese processen. De markt voor veresteringen is zeer divers door de vele en uiteenlopende producten die gevormd worden. De productie capaciteiten in Nederland, West-Europa en wereldwijd zijn respectievelijk ca. 1000, 2500 en 10.000 kton/jaar. De bijbehorende membranenmarkt is respectievelijk ca. 11.000, 28.000 en 112.000 m² groot. Als een membraaninstallatie prijs wordt aangenomen van 27.500 Euro/m² (deze in de berekeningen gebruikte prijs/m² geldt voor een complete installatie met een membraanoppervlak van 20 m²) en 20% inzet in de processen dan leidt dit tot een markt van respectievelijk ca. 60, 150 en 616 M€. In de ureum productie is in Nederland, West-Europa en wereldwijd een totaal membraanoppervlak van 1000, 8790 en 88.000 m² mogelijk en wederom 20% inzet geeft in dit geval een markt van ca. 5,5 M€ in Nederland, 48 M€ in Europa en 480 M€ wereldwijd.

5.4 Overzicht publicaties

5.4.1 Vertrouwelijk en binnen project

H.M. van Veen ed., *Procesoverzicht document*, inhoudelijk projectrapport, september 2003.

T. van Gestel et.al., *Multilayer membranes based on ZrO₂, TiO₂, doped ZrO₂, SiO₂-ZrO₂ and less common ceramic materials - Literature overview: sol-gel synthesis, characterization and membrane performance*, intern rapport Univ. Twente, 2004.

H.M. van Veen ed., verschillende halfjaarlijkse voortgangsrapporten van het project, zoals opgestuurd naar EET.

5.4.2 Openbaar

Van het project is een openbare samenvatting geschreven. Deze samenvatting is gepubliceerd op de web-site van EET. Zie www.senternovem.nl/eet/projecten/meteor.asp

- Pex, P.P.A.C., *Ontwikkelingen anorganische membranen voor moleculaire scheidingen*, presentatie voor de Netherlands Group of Users of Technology for Separation (NL-GUTS), Uniqema, Gouda, 15 juni 2005.
- Pex, P.P.A.C., *Pervaporatie met keramische membranen; technologieperspectief*, presentatie bij het Nederlands Membranen Genootschap (NMG), Amersfoort, 22 sept. 2005.
- van Gestel, T., H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, D.H.A. Blank, A. Buekenhoudt, F. Servaes, J.P. Moreels: *Development of a ZrO₂ NF membrane with a MWCO < 300 by sol-gel dipcoating procedures*, Int Conf.Porous Ceramic Materials, October 20-21, 2005, Brugge.
- Bonekamp, B.C., Horssen van, A., Correia, L.A., Vente, J.F., *Minimizing the defect density of macroporous support coatings for molecular separation membranes*, presented at the Int Conf.Porous Ceramic Materials, October 20-21, 2005, Brugge.
- van Gestel, T., H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, W.A. Meulenberg and H.P. Buchkremer: *Development of ZrO₂, TiO₂ and ZrO₂-TiO₂ membrane layers for application in nanofiltration (NF), pervaporation (PV) and gas separation (GS)*, Int. Workshop Membranes in Solvent Filtration, March 23-24, 2006, Leuven, Belgium.
- van Gestel, T., H. Kruidhof, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester: *ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation: part 1. Preparation and characterisation of a corrosion-resistant ZrO₂ nanofiltration membrane with a MWCO<300*. Journal of Membrane Science, preprint, 2006.

6. Eindconclusie

6.1 Mate waarin de doelstellingen zijn gehaald

De bedoeling van dit project was membraantechnologie te ontwikkelen waarmee, door de afscheiding van water tijdens evenwichtsreacties, het evenwicht verschuift en chemische producten energiezuiniger, milieuvriendelijker en goedkoper kunnen worden geproduceerd.

De doelstellingen waren zeer ambitieus. Het realiseren van enerzijds een goed zirconia nanofiltratie membraan en anderzijds een zirconia pervaporatie membraan laag op alumina zijn gezien de ontwikkelingen wereldwijd uniek te noemen. Het project heeft aangetoond dat een pervaporatie membraan op basis van zirconia vervaardigd kan worden. Op labschaal en membraanplaatjes is aangetoond dat dit membraan stabiele nanofiltratie eigenschappen heeft gedurende vele weken tussen pH = 1 en pH = 12. Het buisvormige zirconia pervaporatie membraan vertoont vrij goede eigenschappen in de ontwatering van butanol. Hiermee is het project wetenschappelijk en fundamenteel gezien geslaagd. Het membraan geeft echter wel een afname in de flux als functie van de tijd en ook de reproduceerbaarheid van de vervaardiging behoeft verbetering. Er is nog niet aangetoond dat het membraan daadwerkelijk water kan verwijderen uit een veresteringsmengsel of een ureum productie proces. Voor de introductie van de membranen in de markt zijn er dus nog vervolgvactiteiten nodig.

Via procesberekeningen aan zowel veresteringsprocessen als de ureum productie is aangetoond dat een pervaporatie membraan dat selectief water kan verwijderen uit het reactiemengsel een belangrijk economisch voordeel heeft ten opzichte van de huidige processen.

6.2 Vervolgactiviteiten voorzien

Uit de resultaten is gebleken dat het nog te vroeg is om de geplande tweede fase (schaalvergroting en voorbereiding van de marktintroductie van de membraantechnologie) in te gaan. Er zijn eerst membraanverbeteringen noodzakelijk. Er is een vervolgproject aangevraagd en gehonoreerd in het kader van het EOS-LT programma van SenterNovem. In dit vervolgproject nemen deel als:

technologieontwikkelaars:	ECN en Univ. Twente
membraanproducent:	Pervatech BV
eindgebruikers:	Akzo Nobel Chemicals BV en Shell Global Solutions BV

Door de combinatie van technologieontwikkelaars, een producent van de membranen en vooraanstaande eindgebruikers die vertrouwd zijn met membraantechnologie is gegarandeerd dat de meeste belanghebbenden van de technologie een sturende rol hebben in de ontwikkeling. Vermarkting van de resultaten zal verlopen via Pervatech. Pervatech verkoopt keramische pervaporatie membranen op basis van silica en wil hun productenpakket graag uitbreiden met meer stabiele membranen. In de toekomst kan het nodig zijn nog een apparatenbouwer of engineering contractor in het consortium te betrekken.

7. Trefwoorden/keywords

7.1 Nederlands

Pervaporatie, anorganisch membraan, membraan ontwikkeling, silica, zirconia, titania, ontwatering, verestering, ureum productie, energie besparing, proces ontwerp, opschaling.

7.2 English

Pervaporation, inorganic membrane, membrane development, silica, zirconia, titania, dehydration, esterification, urea production, energy saving, process design, scale-up.