

# KERAMISCHE MEMBRANEN VOOR HOGE-TEMPERATUUR- GASSCHEIDING

H.M. VAN VEEN  
R.A. TERPSTRA  
J.P.B.M. TOL  
H.J. VERINGA

Eindverslag IOP-Membraantechnologie

STW-projectnummer: BCH58.0851

PCM-projectnummer: PCM-87-136-I (voorheen PCM-85-081-I)

IOP-M Titel: Ontwikkeling van meerlaags buisvormige keramische membranen voor scheiding en dosering van gasvormige reactanten en reactieproducten bij hoge temperaturen

INHOUD

	<u>Blz.</u>
SAMENVATTING	5
VOORWOORD	8
1. INLEIDING	9
2. ACHTERGRONDEN EN (KORTE) THEORETISCHE INLEIDING	10
3. RESULTATEN EN DISCUSSIE	12
3.1. Materiaalontwikkeling	12
3.1.1. Aangekocht buismateriaal	13
3.1.2. NKA-dragermateriaal	15
3.1.3. Tussenlaagontwikkeling	15
3.1.4. Toplaag	18
3.1.5. Bereiding en karakterisering algemeen	18
3.2. Glazuren	21
3.2.1. Randdefecten	21
3.2.2. Hoge-temperatuurafdichting	21
3.3. Thermische stabiliteit	22
3.4. Gaspermeatie	24
3.5. Gasscheiding (van binaire gasmengsels)	27
4. CONCLUSIES EN EVALUATIE	31
5. AANBEVELINGEN	33
6. REFERENTIES	34
7. PUBLIKATIES	37
BIJLAGEN	39



## SAMENVATTING

Dit onderzoek is erop gericht keramische (alumina) membranen te ontwikkelen voor het scheiden van gassen bij temperaturen tot ca. 500°C.

De oorspronkelijke titel (1986) van dit project was "Onderzoek naar de toepassing van keramische membranen voor scheiding en dosering van gasvormige reactanten en reactieproducten bij hoge temperaturen". Gedurende deze eerste fase van het project is veel aandacht besteed aan materiaalontwikkeling.

Problemen die zich aanvankelijk voordeden waren 'pinhole' en scheurvorming in de tweede of tussenlaag, waardoor het niet mogelijk was een defectvrije toplaag of gasscheidingslaag aan te brengen op de gekochte dragerbuizen. Door enerzijds het in eigen beheer ontwikkelen van een grofporeuze alumina dragerbuis (voor een deel in een separaat ECN-project) en anderzijds het aanpassen van de eigenschappen van deze buis voor het coatingsproces van de tweede laag is het mogelijk om dunne (defectarme) microporeuze keramische lagen aan te brengen op het substraatmateriaal. De tussenlaag, nodig om de gevolgen van de ruwheid en de te grote poriën van het buismateriaal te elimineren, is in dikte variabel (tussen 20 en 50 µm) terwijl de poriegrootte instelbaar is tussen 0,1 en 0,5 µm. Verder is het mogelijk om op deze laag een ultrafijn poreuze keramische (gamma-alumina) toplaag aan te brengen met een dikte van enkele microns, een porositeit van 50-60% en poriegrootten van enkele nanometers met een zeer nauwe poriegrootteverdeling. Eventuele defecten in deze laag zijn te repareren zonder dat de permeabiliteit beduidend lager wordt. Met gebruik van bovenstaande technieken is het mogelijk een drielaags keramisch buisvormig membraan te vervaardigen met een membraanoppervlak van ca. 900 cm<sup>2</sup>.

Bij de verlenging en evaluatie van het project in 1988 is de titel gewijzigd in "Ontwikkeling van meerlaags buisvormige keramische membranen voor scheiding en dosering van gasvormige reactanten en reactieproducten bij hoge temperaturen".

Gedurende deze laatste fase van het project staan het verder ontwikkelen van het (toplaag) membraanmateriaal en het testen van de gasscheidings-eigenschappen van de membranen, ook bij hoge temperatuur,

centraal. Samen met de ingestelde gebruikerscommissie is besloten de eigenschappen van de membranen te gaan testen ten behoeve van het beïnvloeden van de dehydrogeneringsreactie bij de produktie van propaan uit propaan. Omdat deze reactie bij ca. 500°C verloopt zal deze scheiding (met poreuze membranen) alleen nog op basis van Knudsen-diffusie kunnen plaatsvinden. Door verdere materiaalontwikkeling worden de scheidende eigenschappen van het drielaagssysteem verbeterd, zodat de drukval steeds meer over de toplaag (=scheidende laag) komt te staan. Kleine defecten aan de randen van de dragerbuis, die leiden tot defecten aan het uiteindelijke gasscheidingsmembraan kunnen worden afgedicht met glazuur.

Onderzoek naar een aantal sinterprocedures heeft ertoe geleid dat het sinteren van de toplaag, wat voorheen ca. 2 dagen vergde, is teruggebracht tot één nacht.

Uit thermische stabiliteitsexperimenten volgt dat membranen, gesinterd volgens de standaardprocedure op 600°C, die een poriegrootte van ca. 4 nm (diameter) hebben, na langdurig gebruik bij 500°C nog poriegroei geven. De poriediameter convergeert naar een waarde van ca. 6,5 nm. Gaspermeatiemetingen hebben aangetoond dat deze poriegroei in de toplaag geen ernstige gevolgen heeft voor de scheidende eigenschappen van het drielaags membraan. Ca. 500 uur voorbehandelen op 600°C (of korter op een nog hogere temperatuur) heeft tot gevolg dat de poriën, voor gebruik op 500°C, weinig meer groeien.

Uit een groot aantal gasscheidingsmetingen, uitgevoerd bij kamertemperatuur, is meer inzicht verkregen in de invloed van procesparameters zoals drukverhouding over het membraan, gemiddelde druk in het membraan en de verhouding voedingsstroom vs. produktstroom op de gasscheidingseigenschappen van het membraan. Hieruit is ook meer bekend over de relatie tussen gaspermeatie en gasscheidingsmetingen, de invloed van laminaire stroming en oppervlakediffusie. De optimale omstandigheden voor gasscheiding met de keramische membranen blijken te zijn: een zo gering mogelijk verloop over het membraan, een lage gemiddelde druk in het membraan en een grote voedingsstroom ten opzichte van de produktstroom. Voor het voorspellen van gasscheidingsfactoren van een poreus membraan, ook bij hoge temperatuur, is een model beschikbaar gekomen dat voor elk willekeurig gasmengsel te gebruiken is.

Gaspermeatiemetingen bij verschillende temperaturen (tot max. ca.

500°C) aan de gassen He, H<sub>2</sub> en C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> geven aan dat propaan bij lage temperatuur oppervlaktediffusie vertoont door de gamma-alumina top-laag. Deze oppervlaktediffusie werkt de scheiding op basis van Knudsen-diffusie tegen. Bij hogere temperatuur verdwijnt deze oppervlaktediffusie en is de permselectiviteit voor de genoemde gassen nagenoeg gelijk aan de theoretisch maximaal haalbare scheidingsfactor.

Gasscheidingsmetingen bij kamertemperatuur en bij ca. 500°C voor de gasmengsels H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> en He-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> geven aan dat de scheidingsfactor toeneemt met een toename van de temperatuur, als gevolg van een afname van de oppervlaktediffusie van C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Doordat de verschillende procesvariabelen, die zorgen voor een afname van de scheiding, bij deze gasscheidingsmetingen invloed uitoefenen, liggen de gasscheidingsfactoren lager dan op grond van permeatiemetingen verwacht zou worden.

Geconcludeerd kan worden dat: ondanks dat de scheidingsfactoren van de in dit onderzoek verkregen drielaags buisvormige keramische gasscheidingsmembranen vrij laag zijn, kunnen de hoge temperatuur Knudsen-diffusie gasscheidingsmembranen voor bepaalde applicaties gebruikt worden. Hierbij kan worden gedacht aan het verschuiven van het evenwicht en zodanig het verlagen van de energie behoefte bij de hydrogeneringsreacties.

De kennis verkregen in dit project kan samen met de kennis gegenereerd binnen andere ECN-projecten/disciplines op het gebied van keramische-module-ontwerp, keramiek-keramiek- en keramiek-metaalverbindingen leiden tot het uiteindelijke ontwerp van een hoge temperatuur (vol) keramische gasscheidingsmodule die getest en gebruikt kan worden door de procesindustrie. Verder wordt gedacht (en binnenkort gewerkt) aan het verhogen van de gasscheidingseigenschappen van het keramische membraan voor hoge-temperatuur gasscheidingstoepassingen.

VOORWOORD

Dit onderzoek is mede tot stand gekomen door de geldelijke steun van het Ministerie van Economische Zaken via het IOP-membraantechnologie programma, onder de 'stuurgroep' Programmacommissie Membraantechnologie (PCM).



## 1. INLEIDING

De doelstelling van het project is het ontwikkelen van keramische (alumina) membranen voor gasscheiding bij hoge temperatuur, waarbij het membraanoppervlak van semi-industriële afmetingen is. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van een receptuur, ontwikkeld aan de Universiteit Twente [1], voor het vervaardigen van hoog poreuze membraanvliesjes en gedragen membranen, met poriën van enkele nanometers, geschikt voor ultrafiltratie en gasscheiding.

In principe wordt uitgegaan van gamma-alumina, verkregen vanuit een boehmietsol, op een keramische dragerbuis.

Het onderzoek wordt specifiek gericht op:

- materiaalontwikkeling voor meerlaags keramische membraansystemen, met name de toplaag
- modificatie en porieverkleining van de toplaag
- Knudsen-diffusie bij hoge temperaturen
- scheidingsprocessen door gestimuleerde specifieke adsorptie van gasmoleculen aan het membraanoppervlak
- scheiding door capillaire condensatie.

Het project wordt geacht op te leveren:

- kennis over membraanscheidingsmechanismen bij verschillende temperaturen voor enkele geselecteerde gassystemen
- kennis van membraaneigenschappen (onder meer selectiviteit)
- kennis nodig voor membraanmodificatie
- kennis over het instellen van de poriegrootte (materiaalontwikkeling).

Dit zal betekenen dat er aan het eind van het project zoveel kennis van materialen en processen is verkregen dat, ten opzichte van bestaande processen, beter, goedkoper, bijvoorbeeld door minder energieverbruik/-gebruik, de samenstelling van gasmengsels kan worden beïnvloed. Het belang hiervan ligt niet alleen bij processen waarin men gassen uitscheidt, maar ook in de beïnvloeding en sturing van chemische reacties tussen gassen.

## 2. ACHTERGRONDEN EN (KORTE) THEORETISCHE INLEIDING

Een membraan kan gedefinieerd worden als een barrière die, onder de ingestelde condities, specifiek permeabel is (onder invloed van een thermodynamische gradiënt) voor een bepaalde component.

Het meest bekend zijn de organische of polymere membranen, die als belangrijk nadeel ten opzichte van de minder bekende anorganische membranen hebben dat ze niet te gebruiken zijn bij temperaturen boven ca. 100°C. Anorganische en in het bijzonder keramische membranen blijven stabiel bij veel hogere temperaturen. Nadelen van keramische membranen zijn hun brosheid, hoge kosten (ten opzichte van polymeer) en meestal lagere selectiviteit bij gasscheiding (maar hogere permeabiliteit dan polymeer membranen). De langere levensduur, ook onder vrij extreme condities is echter een duidelijk pluspunt. (Voor een uitgebreider overzicht zie bijvoorbeeld [2]). Keramische membranen kunnen gebruikt worden als microfiltratie-, ultrafiltratie- of gasscheidingsmembranen [onder andere 3, 4].

Voor gastransport door poreuze media is een viertal mechanismen denkbaar [5, 6, 7]:

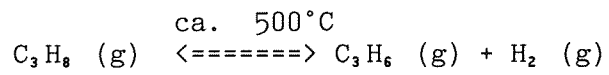
1. Laminaire stroming
2. Knudsen-diffusie
3. Oppervlaktediffusie
4. Capillaire condensatie en verdamping.

Mechanisme 1 is niet selectief. Bij mechanisme 2 is de permeatiesnelheid van een bepaald gas omgekeerd evenredig met de wortel uit de molecuulmassa. Mechanisme 3 speelt een rol bij gasmolecuul-poriëwand interactie en kan door oppervlaktewijzigingen worden beïnvloed.

Mechanisme 4 treedt op voor dampen en kleine (< 1 nm) poriëstralen. De verwachting is dat bij hoge temperaturen (> ca. 250°C) en poreuze membranen Knudsen-diffusie het enige bruikbare gasscheidingsmechanisme zal zijn. Hiervoor is de theoretisch maximaal haalbare scheidingsfactor voor een (binair) gasmengsel gelijk aan de wortel uit het quotiënt van de molecuulmassa's (zie verder hoofdstuk 3.4 en 3.5).

Gezien de verwachtingen van de gasscheidingsmembranen bij hoge temperaturen is in samenspraak met de voor dit project (in 1988) samengestelde gebruikerscommissie gekozen voor het testen van de membranen

ten aanzien van het gebruik in de dehydrogeneringsreactie:



Door onttrekking van waterstof uit deze evenwichtsreactie met behulp van de keramische membranen wordt deze reactie naar rechts verschoven met als gevolg een verhoogde productie van propaan wat uiteindelijk tot energiebesparing zal leiden.

### 3. RESULTATEN EN DISCUSSIE

In dit hoofdstuk zullen de resultaten van het uitgevoerde onderzoek en de bespreking van deze resultaten aan de orde komen. De resultaten zullen in verschillende deelhoofdstukken worden besproken, waarbij deze delen een min of meer afgerond geheel vormen binnen het totale onderzoek.

#### 3.1. Materiaalontwikkeling

Het gasscheidingsmembraan is een dun keramisch vliesje met een dikte van ca. 3  $\mu\text{m}$  (zie verder). Hierdoor is het noodzakelijk dit vliesje te ondersteunen met een drager om het enige sterkte te geven en er een handelbaar systeem van te maken.

Bij het scheiden van gassen met behulp van poreuze keramische membranen op basis van Knudsen diffusie, is het uit het oogpunt van optimale scheidingseigenschappen niet gewenst om de gasscheidingslaag op (of in) een (poreuze) drager aan te brengen, omdat de laminaire stroming in deze drager de scheidingseigenschappen negatief beïnvloedt.

Het vervaardigen van een goed dragersysteem is dan ook het vinden van een optimale combinatie van materiaaleigenschappen en scheidingseigenschappen. Uit onderzoek en overleg met de Universiteit Twente (groep-Burggraaf) is bij aanvang van het project gekozen voor het vervaardigen van een drielaags buisvormig keramisch gasscheidingsstelsel bestaande uit:

1. een poreuze  $\alpha$ -alumina/mulliet dragerbuis (aangekocht)
2. een  $\alpha$ -alumina tussenlaag
3. de eigenlijke  $\gamma$ -alumina gasscheidingslaag.

Het aanbrengen van een tussenlaag die glad en defectarm is, is een essentiële stap die nodig is omdat er niet direct een toplaag op de ruwe dragerbuis kan worden aangebracht, onder andere doordat deze te veel grote poriën bevat.

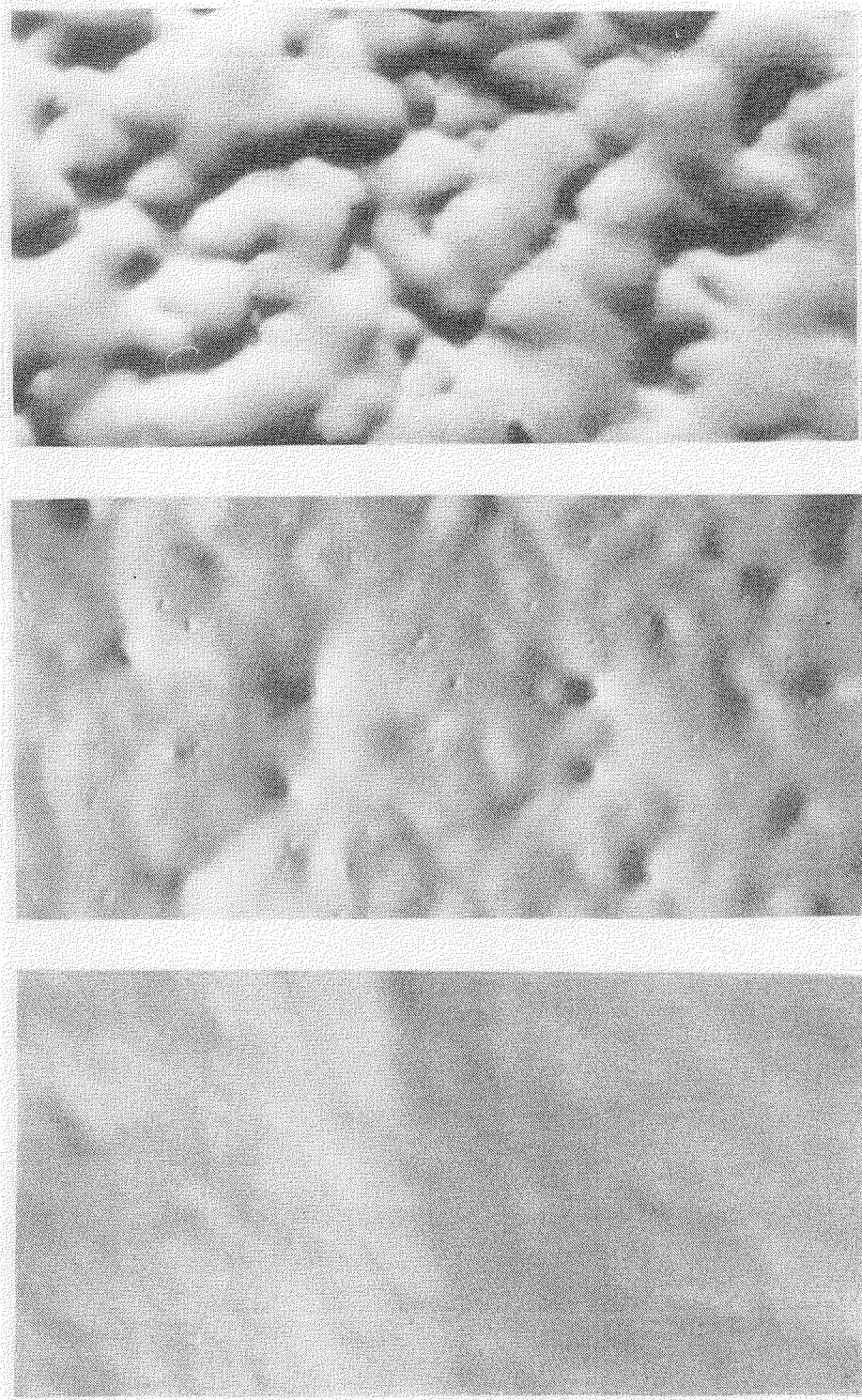
Hieronder wordt eerst nader ingegaan op enkele specifieke en belangrijke delen van het verrichte onderzoek. Aan het eind van deze paragraaf zal een kort overzicht worden gegeven van de bereiding en karakterisering van het gehele drielaags keramische gasscheidingsmembraan.

### 3.1.1. Aangekocht buismateriaal

Bij het aanbrengen van de tussenlaag, bestaande uit een  $\alpha$ -alumina poeder gesuspendeerd in water, via een slibgietsproces ontstaan er, als gevolg van de capillaire zuiging van de substraat poriën, pinholes in deze tussenlaag (tot  $\approx 50 \mu\text{m}$ ) die defecten in de toplaag zullen geven. Voorbehandelen van de dragerbuis door impregneren met water blijkt het aantal pinholes aanzienlijk te reduceren, maar het effect treedt nog wel op [10]. Een methode waarbij de capillaire werking wordt onderdrukt door het oppervlak van de drager te coaten/impregneren met een silaanverbinding, waardoor het oppervlak hydrofoob wordt, blijkt goed te werken. De te coaten suspensie van  $\alpha$ -alumina bevochtigt de drager nog net voldoende en eventueel wordt een geringe hoeveelheid detergent aan de suspensie toegevoegd [10]. Zie figuren 1 a t/m c. Hierdoor is het mogelijk om gladde, pinholevrije tussenlagen aan te brengen op buisjes met een lengte van 70 cm.

Een probleem is nog het ontstaan van microscheurtjes in de tussenlaag. Deze scheurtjes in de tussenlaag veroorzaken ook scheurtjes in de toplaag. Reparatie van deze scheurtjes in de toplaag is mogelijk door meerdere malen coaten (slibgietsproces) en calcineren van de toplaag. Het blijkt dat bij meerdere malen coaten de toplaagdikte nauwelijks toeneemt, terwijl er in de scheurtjes een nieuwe toplaag groeit waardoor er een reparatie-effect optreedt. Met SEM-opnamen en gaspermeatiemetingen kan dit effect worden vastgesteld. Na 7 à 8 maal coaten is geen verbetering van het membraan meer te constateren [10].

Door reduceren van de coatingssnelheid van de toplaag is het mogelijk om hetzelfde reparatie-effect te verkrijgen met een geringer aantal malen coaten. Te lange contacttijden leiden echter weer tot scheurvorming als gevolg van krimpverschillen van de te dikke gellaag tijdens het droogproces. Ook kan de concentratie van het sol worden verhoogd voor het verkrijgen van een sterker reparatie effect. Naast reparatie van scheurtjes is gekeken naar de oorzaak en het voorkomen van deze scheurtjes in de tussenlaag. Het blijkt dat een verschil in thermische uitzettingscoëfficiënt van enerzijds het substraatmateriaal (mullietmatrix) en anderzijds de tussenlaag ( $\alpha$ -alumina) de belangrijkste oorzaak is van microscheurvorming in de tussenlaag.



Figuur 1. Oppervlak van een tussenlaag, aangebracht op  
a. een onbehandelde dragerbuis  
b. een met water geïmpregneerde dragerbuis  
c. een met silaan geïmpregneerde dragerbuis.  
Vergroting 30x.

### 3.1.2. NKA dragermateriaal

Het dragermateriaal dat verder gebruikt wordt, is ontwikkeld binnen het Nationaal Keramisch Atelier. Dit is voor een deel uitgevoerd in het separate ECN-project "Keramische membranen voor vloeistofscheiding". Dit  $\alpha$ -alumina dragermateriaal wordt vervaardigd door extrusie van een keramische pasta. Onderzoek en ontwikkeling van dit dragermateriaal richt zich verder op het verhogen van de permeabiliteit (onder andere via grotere poriën), verkrijgen van een gladder buisoppervlak en verkleinen van de buisdiameter.

De resultaten voor wat betreft het aanbrengen van een tussenlaag op een  $\alpha$ -alumina dragerbuis wijzen uit dat er geen scheurvorming in de tussenlaag meer aanwezig is.

Gaspermeatiemetingen aan drielaagssystemen tonen aan dat voor dit nieuwe NKA-dragermateriaal de scheidende eigenschappen beter zijn en de permeabiliteit hoger is dan bij het aangekochte dragermateriaal [11].

Uit deze permeatiemetingen blijkt dat na eenmaal aanbrengen van de toplaag (op het NKA-tweelaags dragersysteem) de verhouding tussen Knudsen (= scheidende) flow en de totale flow, bij een gemiddelde druk van 1 bar ongeveer 80% bedraagt. Bij het 'oude' materiaal was dit ca. 60% hetgeen door reparatie verbeterd kon worden tot ongeveer 70%. Bij het nieuwe systeem is gebleken dat herhaald aanbrengen van de toplaag tot nu toe geen verbetering van de bovengenoemde verhouding oplevert.

### 3.1.3. Tussenlaag ontwikkeling

Naast onderzoek aan en ontwikkeling van de dragerbuis is ook veel aandacht besteed aan het ontwikkelen en verbeteren van de tussenlaag. Dit R&D werk is voor een deel uitgevoerd in het separate ECN-project "Keramische membranen voor vloeistofscheiding". Belangrijk voor de tussenlaag is dat deze de ruwheid van de dragerbuis goed overwint, weinig weerstand heeft voor gaspermeatie en dat er een defectvrije toplaag of gasscheidingslaag op is aan te brengen.

Rekening houdend met criteria als permeabiliteit, permselectiviteit en kwaliteit van de aangebrachte toplaag is uiteindelijk gekozen voor een tussenlaag vervaardigd van een BaikaloX CR6 suspensie. Een pro-

bleem bij deze suspensie is nog de stabiliteit waardoor het niet altijd even gemakkelijk is de laagdikte constant te houden (een te dikke laag geeft al snel aanleiding tot scheurvorming en defecten in de uiteindelijke gasscheidingslaag). Doordat de viscositeit van de suspensie, en hiermee direct samenhangend de laagdikte, vrij snel verloopt kan dit problemen opleveren met het lang achter elkaar coaten van buizen. Verouderen en daarna aanpassen van de suspensie verbetert dit verloop enigszins.

Naast deze als 'standaard' gekozen Baikalox CR6 suspensie, met een poriegrootte van ca. 0,25  $\mu\text{m}$ , is er gekeken naar de mogelijkheid om op een tussenlaag met grotere poriën nog een goede top laag aan te brengen. Door het aanpassen van de samenstelling van de suspensie is de poriegrootte in de tussenlaag te 'sturen'. Het blijkt dat:

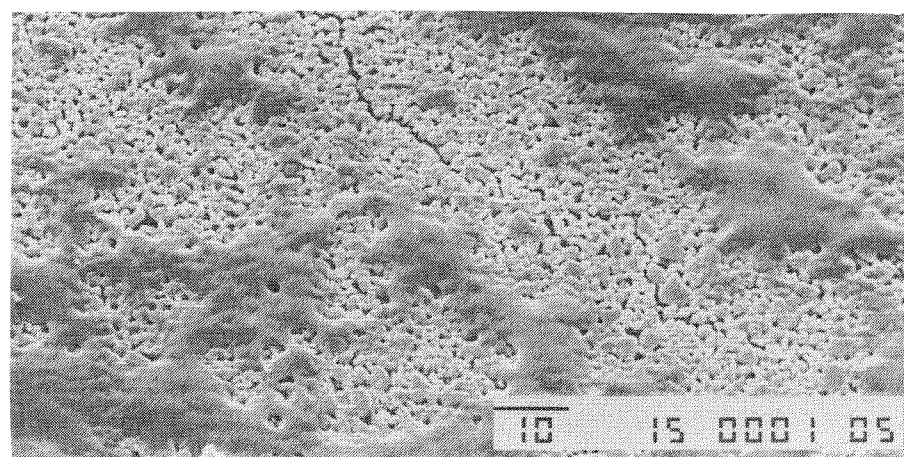
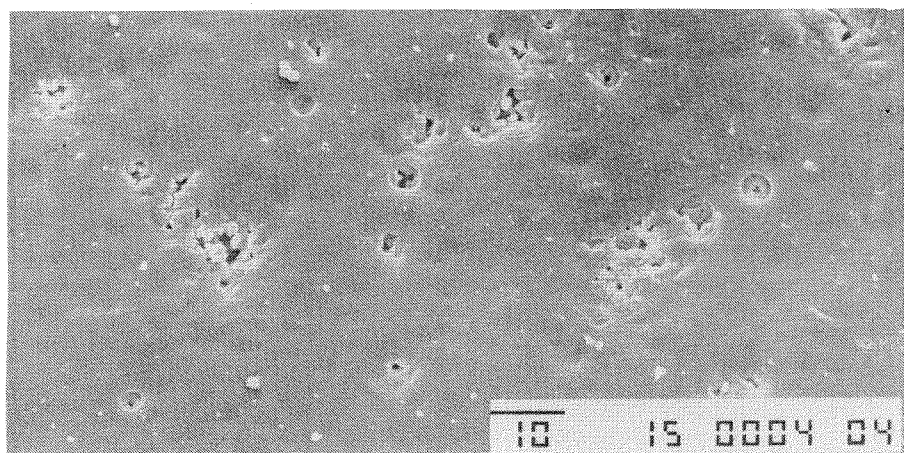
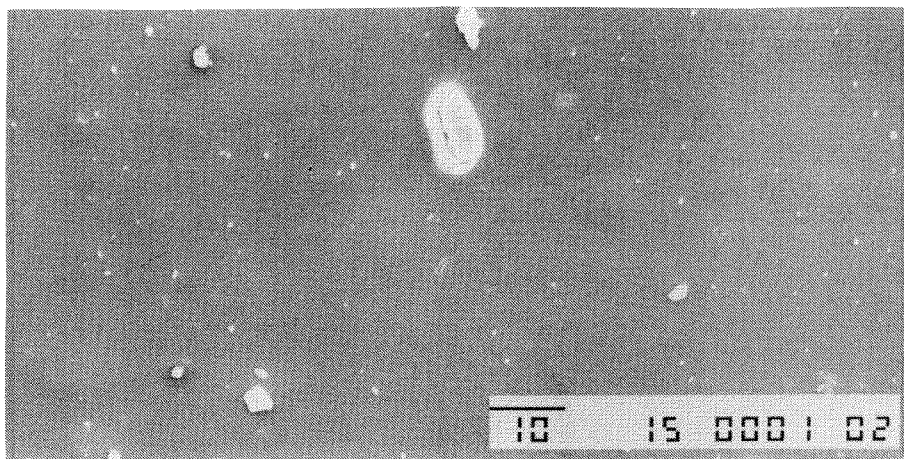
- op een tussenlaag met poriën van 0,12  $\mu\text{m}$  een goede defectvrije top laag is aan te brengen;
- op een tussenlaag met poriën van ca. 0,20  $\mu\text{m}$  is een top laag aan te brengen die defecten bevat; permeatiemetingen tonen echter nog wel een acceptabele scheidende werking van het drielaagssysteem;
- een tussenlaag met poriën van 0,4  $\mu\text{m}$  heeft te grote poriën om nog een (aaneengesloten) top laag aan te brengen.

Zie figuren 2 a t/m c. Dit alles zonder aanpassing van de solreceptuur. De verwachting is dat door het toevoegen van bijvoorbeeld glycerol of PVA aan het sol het wel mogelijk is om op grotere tussenlaag-poriën nog een goede top laag aan te brengen.

In het geval van het 'sturen' van de poriegrootte door gebruikmaking van binaire suspensies is de oppervlakteruwheid bij dezelfde poriegrootte groter dan bij de Baikalox CR6 suspensie, waardoor de top laag meer defecten zal vertonen. Hieruit volgt dat niet alleen de poriegrootte van invloed is op de kwaliteit van de top laag.

Opmerkelijk was de hoge Knudsen-diffusiebijdrage ten opzichte van de totale flow door een tweelaags systeem met een tussenlaag ter dikte van ca. 30  $\mu\text{m}$  en poriën van ca. 0,1  $\mu\text{m}$ . Deze bijdrage was nagenoeg gelijk aan die van het 'standaard' (Baikalox CR6 tussenlaag en top laag) drielaags gasscheidingsmembraan. Voor toepassingen boven ca. 500°C kan dit van belang zijn (zie verder Hoofdstuk 3.3). Meer onderzoek is echter noodzakelijk.





Figuur 2. Oppervlak van een toplaag op een tussenlaag met poriën van  
a. 0,1  $\mu\text{m}$   
b. 0,2  $\mu\text{m}$   
c. 0,46  $\mu\text{m}$ .

#### 3.1.4. Toplaag

Voor de toplaag of gasscheidingslaag wordt uitgegaan van de boehmiet-solreceptuur ontwikkeld aan de Universiteit Twente [1]. Tot nu toe zijn, mits de laagdikte kleiner wordt gehouden dan ca. 5  $\mu\text{m}$ , er geen aanleidingen geweest om aan deze receptuur iets wezenlijks te veranderen.

Het sinteren van de toplaag neemt volgens [1] totaal ca. 2 dagen in beslag. Aanpassen van de sinterprocedure voor wat betreft opwarmingsnelheid, aanhoudtijd en afkoelingsnelheid heeft ertoe geleid dat het sinteren is teruggebracht tot 1 nacht. Karakterisering van gesinterde vliesjes (= ongedragen toplagen) met BET (porositeit, poriegrootteverdeling en specifiek oppervlak) en gedragen membranen met de SEM toont geen significant verschil tussen de lange en korte sinterprocedure [11].

#### 3.1.5. Bereiding en karakterisering, algemeen [5, 12, 13]

De verschillende processtappen bij de bereiding van de buisvormige keramische gasscheidingsmembranen zijn weergegeven in bijlage I waaruit blijkt dat er wordt gebruikgemaakt van drie verschillende keramische vormgevingstechnieken, te weten extrusie, filmcoaten en slibgieten. Bij elk van deze technieken wordt uitgegaan van een dispersie van een keramisch poeder waaraan enkele stoffen zijn toegevoegd om de juiste viscositeit en/of stabiliteit in te stellen. Na iedere vormgevingsstap wordt gedroogd en vervolgens gesinterd bij 1550°C (dragerbuis), 1200 of 1300°C (tussenlaag) en 600°C (gasscheidingslaag) respectievelijk. Bij het sinteren van de gasscheidings- of toplaag vindt er, bij ca. 400°C, een faseovergang plaats van het boehmiet ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) naar het uiteindelijke  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

In de volgorde drager-tussenlaag-gasscheidingslaag neemt de poederdeeltjesgrootte in de dispersies die gebruikt worden voor de vervaardiging ervan, sterk af. Hiermee hangt het verschil in sintertemperatuur van de verschillende lagen samen. Omdat namelijk de drijvende kracht voor het sinteren (verlaging van de oppervlaktevrije energie) van een pakking van grote deeltjes veel lager is dan voor een pakking van fijne deeltjes, moet voor de eerste een hogere sintertemperatuur worden gekozen om in een vergelijkbare tijdsduur een zelfde sinter-

effect te bereiken.

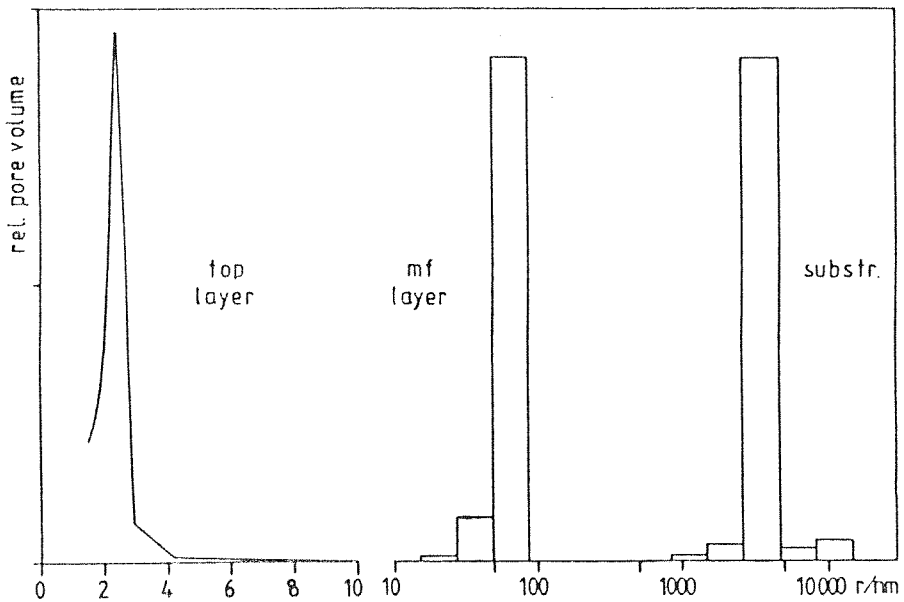
De tussenlaag en gasscheidingslaag worden aan de buitenzijde van de dragerbuis aangebracht. De lengte van het gasscheidingsysteem is maximaal ca. 75 cm. De uitwendige diameter kan (voorlopig) gevarieerd worden tussen 14 en 20 mm.

Enkele karakteristieken van de verschillende lagen van het membraan-systeem worden hieronder gegeven in tabel I en de figuren 3 en 4.

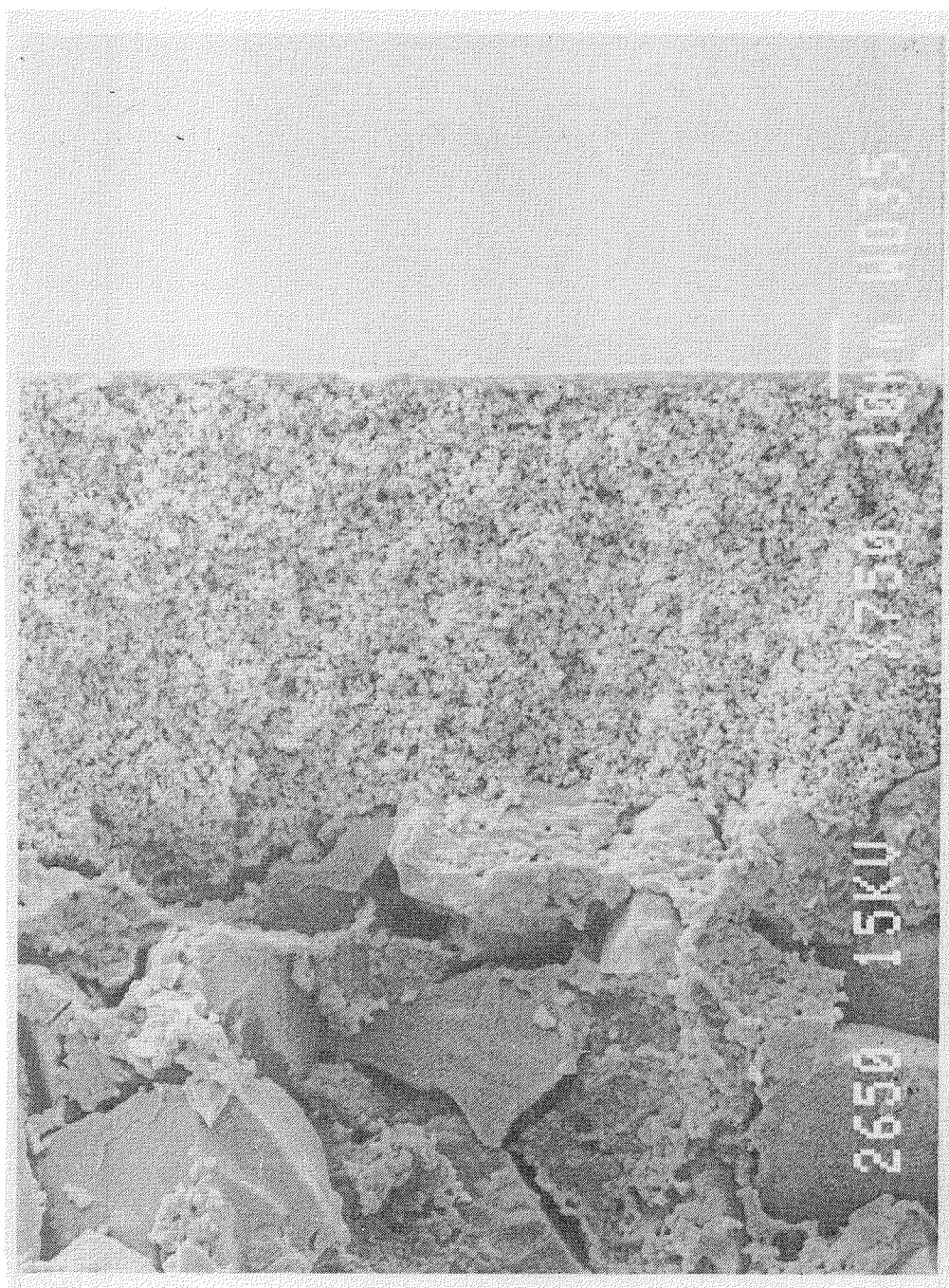
Tabel I.

	dragerbuis	tussenlaag	gasscheidingslaag
porositeit	0,4	0,4	0,55
poriegrootte ( $\mu\text{m}$ )	7	0,1 - 0,5 (*)	0,004
materiaal	$\alpha$ -alumina	$\alpha$ -alumina	$\gamma$ -alumina
fabricage	extrusie	coating	coating
dikte	3 mm	20 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$

(\*) instelbare poriegrootte.



Figuur 3. Poriegrootteverdeling van het gasscheidingsmembraan.



Figuur 4. SEM-opname van het drielaags gasscheidingsmembraan.  
Vergroting 750x.

## 3.2. Glazuren

### 3.2.1. Randdefecten

Op de membraanranden (overgang oppervlak naar topkant) van de keramische buisjes kunnen defecten ontstaan als gevolg van verzagen van lange buizen. Deze defecten kunnen leiden tot verlaging van de scheidings-eigenschappen van het uiteindelijke membraan omdat deze defecten blijven doorwerken op de rest van het systeem. Er is vastgesteld dat het met glazuren (bruikbaar tot 600°C) mogelijk is deze 'randdefecten' nagenoeg volledig af te dichten. Uit permeatiemetingen en berekeningen blijkt dat voor een goede toplaag de Knudsen bijdrage (= aandeel scheidende flow/totale flow) 78,3% is. Randdefecten verlagen deze factor tot 72,8%. Na behandeling met glazuur is dit aandeel weer verhoogd tot 78,2%.

### 3.2.2. Hoge-temperatuurafdichting

Voor het gebruik van de keramische gasscheidingsmembranen bij hoge temperaturen (> 300°C) kan de gebruikelijke afdichtingsmethode met rubber pakkingen niet meer worden gebruikt. Een mogelijkheid om de hoge-temperatuurafdichtingsproblematiek (voorlopig) te omzeilen is het gebruik van een klein deel van de totaal 70 cm membraanbuis voor hoge-temperatuurgasscheiding en de rest van de buis gasdicht te maken, te koelen en af te dichten bij lagere temperatuur. Het voor randdefecten gebruikte glazuur is hiervoor geschikt, doch bij hoge-temperatuurmetingen met waterstof wordt het loodoxide in dit glazuur gereduceerd, wat uiteindelijk defecten en daardoor verhoogde gasdoorlaat tot gevolg heeft. Een loodvrij glazuur, ook bruikbaar tot ca. 600°C, geeft aanzienlijk betere resultaten.

Naast bovenstaande, voorlopige, oplossing wordt er in een ander ECN-project gewerkt aan keramiek-keramiek- en keramiek-metaalverbindingen. Deze verbindingen zullen het mogelijk maken een keramisch gasscheidingsmembraan of module voor hoge-temperatuurgebruik te ontwikkelen.

### 3.3. Thermische stabiliteit [14,15]

Een groot voordeel van keramische membranen ten opzichte van polymere membranen is dat zij gebruikt kunnen worden bij hoge temperaturen. Er is echter weinig bekend over het gedrag van (gamma-alumina) keramische membranen bij hoge temperaturen.

In de literatuur [1, 16, 17, 18, 19] is bekend dat er bij een extra warmtebehandeling van gamma-alumina, nadat dit is gesinterd, geen of nauwelijks kristalgroei optreedt, doch dat het specifiek oppervlak en de poriegrootte nog wel aan enige veranderingen onderhevig zijn.

Onze gamma-alumina gasscheidingsmembranen, standaard gesinterd gedurende 5 uur bij 600°C, zijn aan een groot aantal langdurige warmtebehandelingen blootgesteld en de eventuele veranderingen zoals porositeit, poriegroei, afname specifiek oppervlak en kristalgroei zijn onderzocht.

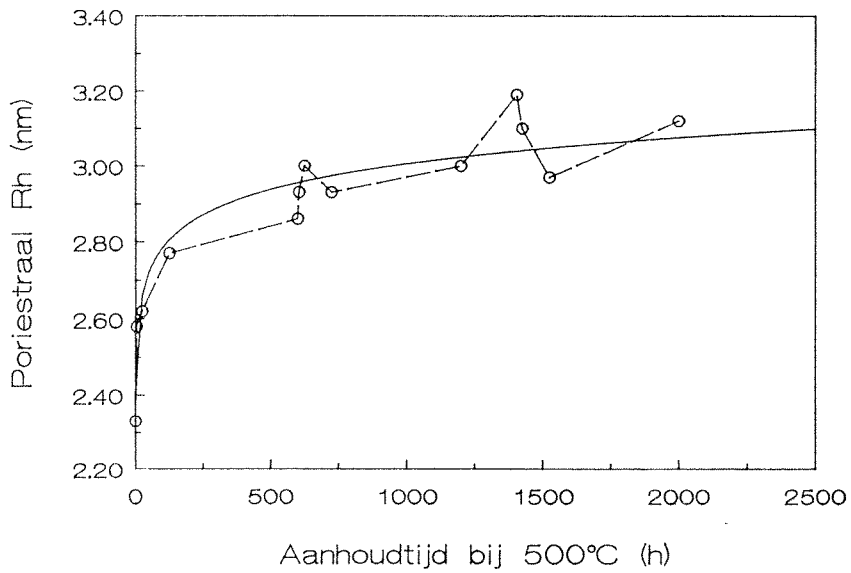
Gevonden is dat tot temperaturen van 600°C, onafhankelijk van de aanhoudtijd, er geen significante verandering van kristalgrootte (onderzocht met röntgendiffractie) en porositeit (onderzocht met stikstofadsorptie/desorptie) van de ongedragen membranen optreedt. (Volgens [19] is de microstructuur van ongedragen membranen hetzelfde als van gedragen membranen).

Een membraan gesinterd op 600°C gedurende 5 uur vertoont poriegroei en afname van het specifiek oppervlak bij langdurig gebruik op 500°C. Bij gebruik op nog hogere temperatuur is de porietoename en oppervlakafname nog sterker. Voor langdurig gebruik op 500°C zonder dat daarbij veranderingen aan het membraan zullen optreden lijkt het noodzakelijk de membranen gedurende 1000 uur te stabiliseren bij 600°C. Het is ook mogelijk om gedurende een kortere tijd bij een hogere temperatuur, bijvoorbeeld 800°C, te stabiliseren [14].

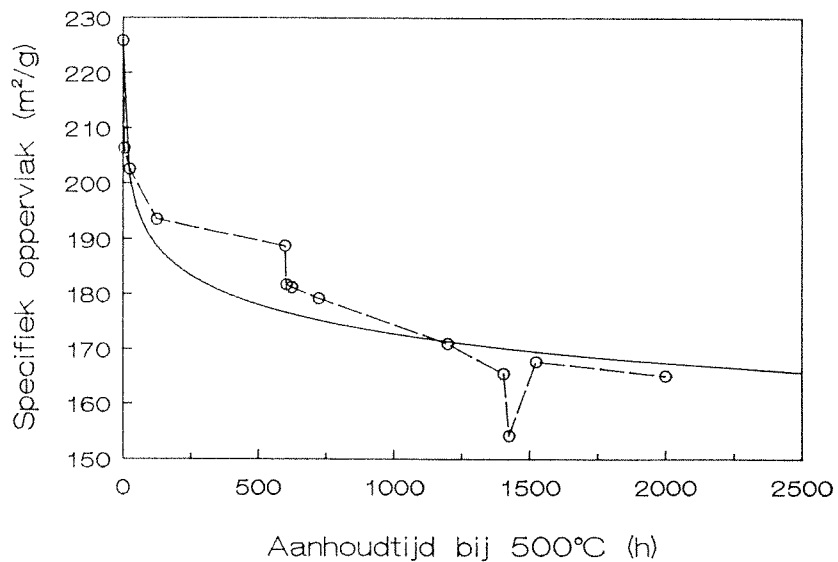
In de figuren 5 en 6 zijn voor een ongedragen membraan, gesinterd onder standaard condities van 5 uur bij 600°C, de poriegrootte en het specifieke oppervlak uitgezet tegen de tijd dat het vliesje bij 500°C is behandeld. In deze figuren is te zien dat:

- er poriegroei optreedt bij gebruik op 500°C en dat bij langdurig gebruik op deze temperatuur de poriestraal lijkt te stabiliseren op ca. 3,2 nm.
- het specifiek oppervlak afneemt bij gebruik op 500°C, waarbij na langdurig gebruik stabilisatie optreedt tot een waarde van ca. 160 m<sup>2</sup>/g.

De porositeit blijft constant tussen de waarden 55% en 60% en verandert niet significant.



Figuur 5. Poriestraal vs. aanhoudtijd bij 500°C voor ongedragen membranen gesinterd gedurende 5 uur bij 600°C.



Figuur 6. Specifiek oppervlak vs. aanhoudtijd bij 500°C voor ongedragen membranen gesinterd gedurende 5 uur bij 600°C.

Ondanks dat er enige poriegroei is opgetreden onder invloed van de warmtebehandeling zullen de scheidende eigenschappen van het drie-

laags keramische membraan slechts weinig afnemen. Uit gaspermeatiemetingen blijkt namelijk dat de Knudsen-bijdrage voor het drielaagsmembraan met een porieafmeting van ca. 6,4 nm (diameter) ca. 75% is. Voor een 'standaard' membraan met een porie in de toplaag van ca. 4,4 nm is de Knudsen bijdrage ca. 78,5%.

Door aanpassen van de sintertemperatuur en -tijd is het mogelijk om vanaf een poriegrootte van 4 nm naar boven toe iedere gewenste poriegrootte in te stellen.

Naast het toevoegen van stabiliteitsverhogende additieven waarover in de literatuur veelvuldig is gerapporteerd [onder andere 16,17] lijkt het ook mogelijk gasscheiding op basis van Knudsen-diffusie uit te voeren met een tweelaags volledig  $\alpha$ -alumina systeem; zie hoofdstuk 3.1.3. Een dergelijk systeem is veel stabielere bij hogere temperaturen en kan waarschijnlijk gebruikt worden tot minimaal 900°C. Meer onderzoek is echter noodzakelijk.

#### 3.4. Gaspermeatie

Met behulp van gaspermeatiemetingen kan de permeabiliteit van het membraan voor zuivere gassen worden bepaald. Hierbij wordt uitgegaan van een eenvoudig model dat rekening houdt met Knudsen-diffusie en laminaire stroming door het poreuze membraan [onder andere 5,6,7,20]:

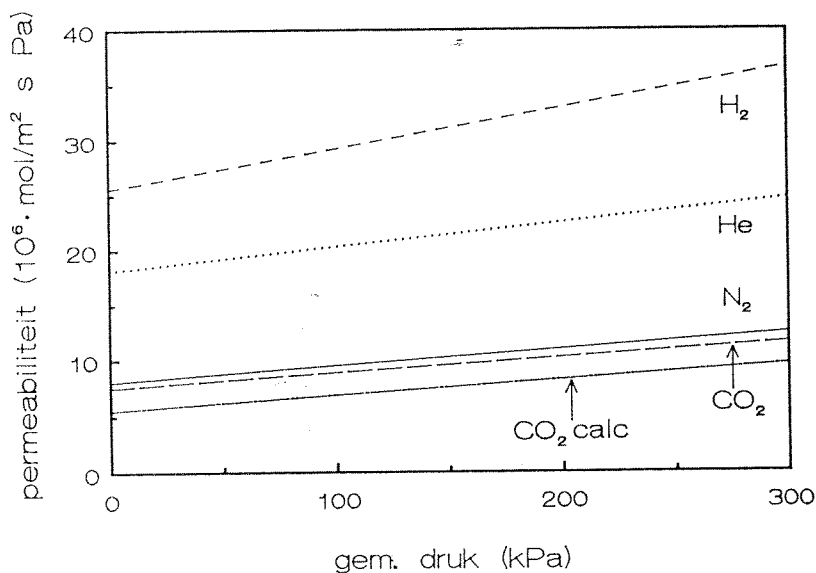
$$P = \frac{2}{3} \epsilon \mu_k r \frac{V}{R T L} + \epsilon \mu_p r^2 \frac{p}{8 \eta R T L} \quad (1)$$

- waarin:
- P = permeabiliteit
  - $\epsilon$  = porositeit
  - $\mu_k$  en  $\mu_p$  = vormfactoren
  - r = gemiddelde poriestraal
  - $V = \sqrt{(8 R T)/(\pi M)}$  = gemiddelde molecuulsnelheid
  - R = gasconstante
  - T = temperatuur
  - p = gemiddelde druk in het membraan
  - $\eta$  = viscositeit
  - L = membraandikte
  - M = molmassa



Bij permeatiemetingen wordt de permeabiliteit uitgezet tegen de gemiddelde druk in het membraan. Uit deze permeabiliteit voor zuivere gassen is voor een combinatie van gassen de permselectiviteit (= verhouding van permeabiliteiten) te berekenen.

Naast Knudsen-diffusie en laminaire stroming kan er in het geval van het gebruikte keramische gasscheidingsysteem ook nog oppervlakediffusie optreden. Omdat zwaardere moleculen eerder neiging hebben tot oppervlakediffusie zal deze de scheiding op basis van Knudsen-diffusie tegenwerken. De verwachting is dat de oppervlakediffusie zal afnemen met de temperatuur. Met behulp van de in Hoofdstuk 3.1.5 beschreven drielaags membraansystemen is een groot aantal gaspermeatiemetingen bij kamertemperatuur uitgevoerd (zie figuur 7). Zoals verwacht (vergelijking 1) liggen de meetpunten op een lijn en op  $\text{CO}_2$  na voldoen ze goed aan de molmassawet. Als met behulp van de permeabiliteit voor helium de permeabiliteit voor  $\text{CO}_2$  wordt uitgerekend blijkt de Knudsen-diffusie bijdrage ca. 25% te groot te zijn. Oorzaak hiervan is de oppervlakediffusie van  $\text{CO}_2$  op de gamma-alumina top-laag. Met behulp van gasadsorptiemetingen is aangetoond dat  $\text{CO}_2$  fysisch adsorbeert aan gamma-alumina waarbij de adsorptie-energie van die grootte is dat er onder invloed van een drukgradiënt mobiele adsorptie zal optreden.



Figuur 7. Permeabiliteit voor verschillende zuivere gassen door het drielaags keramisch membraan als functie van de gemiddelde druk in het membraan.

Voor helium en bij een gemiddelde druk van 1 bar is voor het drielaags gasscheidingssysteem de Knudsen-bijdrage ca. 80% en voor alleen de toplaag is uit te rekenen dat de Knudsen-bijdrage in deze laag iets meer dan 90% bedraagt. Voor het drielaagssysteem zal geen 100% Knudsen bijdrage gevonden kunnen worden omdat er over de dragerbuis en tussenlaag, waarin zich relatief grote poriën bevinden, een kleine drukval staat en de permeabiliteit over het drielaagssysteem gezien kan worden als een serieschakeling van de weerstanden over de drie lagen:

$$1/P_{\text{totaal}} = 1/P_{\text{drager}} + 1/P_{\text{tussenlaag}} + 1/P_{\text{toplaag}} \quad (2)$$

Dat er geen 100% Knudsen-diffusie in de toplaag optreedt kan betekenen dat:

- er in de kleine poriën van de toplaag nog enige laminaire stroming aanwezig is
- er enkele defecten in de toplaag zijn. Oorzaak van de mogelijke defecten kan zijn de vrij dikke tussenlaag (zie hoofdstuk 3.1.3).

In de onderstaande tabel II zijn voor het drielaags membraan de permselectiviteiten weergegeven zoals gemeten aan het modelsysteem propaan-waterstof met helium als referentiegas [21].

Tabel II.

Temp. (°C)	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	He/C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> /He
25	2,96	1,99	1,49
250	3,71	2,51	1,48
475	4,03	2,77	1,45
theor. (*)	4,68	3,32	1,41

(\*) aanname 100% Knudsen-diffusie.

Voor het gasmengsel waterstof-helium is de permselectiviteit nagenoeg gelijk aan de theoretische waarde en onafhankelijk van de temperatuur. In het geval van waterstof - propaan en helium - propaan neemt de permselectiviteit toe met toenemende temperatuur en deze benadert

bij 475°C de theoretische waarde. Geconcludeerd zou kunnen worden dat, omdat waterstof en helium nagenoeg hetzelfde gedrag vertonen, propaan onder invloed van oppervlaktediffusie de scheiding tegenwerkt en dat bij hogere temperaturen de oppervlaktediffusie van propaan afneemt. Gasadsorptiemetingen van propaan op gamma-alumina tonen dat de adsorptie-energie van propaan bij lage temperatuur zodanig is dat er mobiele adsorptie (of adsorptiediffusie) kan optreden, terwijl bij hogere temperaturen (250 en 475°C) deze adsorptie-energie veel lager ligt.

### 3.5. Gasscheiding (van binaire gasmengsels)

Gaspermeatie en permselectiviteiten zeggen over het algemeen iets over het gedrag van de membranen onder vrij ideale omstandigheden en meestal zullen de werkelijke gemeten gasscheidingsfactoren onder invloed van procesomstandigheden/procesfactoren dan ook ongunstiger uitkomen dan bij permeatie het geval is [7, 8, 9, 20].

De bij gasscheiding te bepalen scheidingsfactor ( $\alpha$ ) is gedefinieerd als:

$$\alpha = \frac{y}{1-y} * \frac{1-x}{x} \quad (3)$$

waarin:  $y$  = mol fractie van de snelst permeërende component in het permeaat

$x$  = mol fractie van deze component in de voeding.

De gemeten scheidingsfactor ( $\alpha$ ) zal kleiner zijn dan de theoretische waarde door de invloed van teruggediffusie, van concentratie-polarisatie en van laminaire stroming. Een simpel model beschrijft de invloed van teruggediffusie op de werkelijke scheidingsfactor:

$$\alpha = 1 + \frac{(1 - P_r) (\alpha_o - 1)}{1 + P_r (1 - y) (\alpha_o - 1)} \quad (4)$$

met:  $P_r$  = drukverhouding over het membraan = permeaatdruk/voedingsdruk

$\alpha_o$  = theoretische Knudsen-scheidingsfactor =  $\sqrt{(M_2/M_1)}$

Een zeer uitgebreid model [22, 23] beschrijft de invloed van verschillende parameters op de scheidingseigenschappen van het poreuze membraan. In dit model wordt met de volgende parameters rekening gehouden: laminaire stroming (in de scheidende laag), drukverhouding over het membraan en de hiermee samenhangende teruggdiffusie, gemiddelde druk in het membraan en de temperatuur. De invloed van concentratiepolarisatie en het eventueel optreden van oppervlakediffusie zijn in dit model niet opgenomen.

Door het variëren van verschillende procesomstandigheden is onderzocht wat de invloed is van de gemiddelde druk in het membraan, de drukverhouding over het membraan en de voedingsflow en oppervlakediffusie op de scheidingsfactoren bij lage temperatuur gasscheidingsmetingen aan binaire mengsels [12].

Uit deze scheidingsmetingen volgt het volgende.

- Er treedt scheiding op.
- De gemeten scheidingsfactor is meestal kleiner (bij  $P_r \approx 1$  gelijk) dan de met referentie [22] voorspelde scheidingsfactor.  
Oorzaken hiervan zijn:
  - a) het model houdt alleen rekening met laminaire stroming in de toplaag en niet in de twee onderliggende lagen
  - b) concentratiepolarisatie en oppervlakediffusie zullen de scheidingsfactor verlagen. In het model wordt dit niet verdisconteerd.
  - c) de eventuele aanwezigheid van kleine defecten in de toplaag.
- De scheidingsfactor neemt toe met een afname van de gemiddelde druk in het membraan, als gevolg van een afname van de laminaire stroming.
- De scheidingsfactor neemt toe met een afname van de drukverhouding over het membraan, doordat er minder teruggdiffusie van het permeaat zal optreden. Dit volgt ook uit vergelijking 4. Bij een nog verdere afname van de drukverhouding zal de scheidingsfactor weer (kunnen) gaan dalen. Dit volgt niet uit vergelijking 4, doch referenties [22, 23] voorspellen dit effect ook.
- De scheidingsfactor neemt licht toe met groter worden van de voedingsflow, omdat er meer turbulentie aan het membraanoppervlak optreedt en dus minder hinder (voor zover aanwezig) van concen-

tratie-polarisatie.

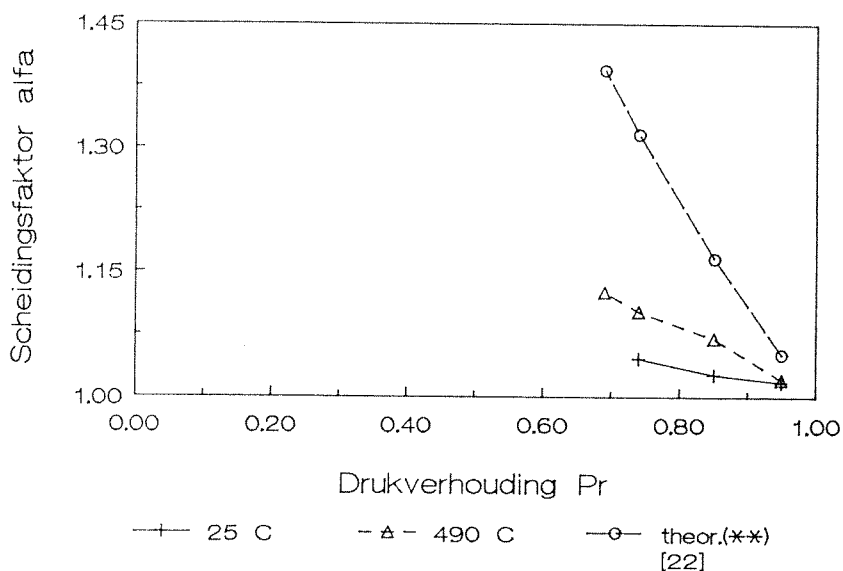
- De oppervlakediffusie heeft invloed op de uiteindelijke scheiding.

In onderstaande tabel III zijn de processtroom samenstellingen weer-gegeven voor de bij kamertemperatuur uitgevoerde scheidingen. Het betreft hier een éénstaps scheiding.

Tabel III.

Mengsel	voeding	permeaat	retentaat
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	51,5/48,5	59,4/40,6	47,4/52,6
CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub>	50,6/49,4	52,8/47,2	48,9/51,1
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	79,5/20,5	80/20	79,3/20,7
CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>	80/20	82/18	79,1/20,9

In vergelijking met polymere membranen voor gasscheiding is de scheiding niet spectaculair (de permeabiliteit is wel ca. 1000 maal zo hoog) vandaar ook dat verder gekeken is naar gasscheiding bij hoge temperatuur, daar waar zeker van de polymere membranen geen concurrentie meer te verwachten is. Voor het gasmengsel helium en propaan zijn bij kamertemperatuur en bij ca. 490°C gasscheidingsmetingen uitgevoerd met het drielaags keramische gasscheidingsmembraan [21]. Er is voor helium in plaats van waterstof gekozen, omdat het waterstof de voor afdichting benodigde glazuur aantast (zie hoofdstuk 3.2.2). In de onderstaande figuur 8 is de scheidingsfactor bij 25 en 490°C voor het hierboven genoemde gasmengsel uitgezet tegen de drukverhouding over het membraan bij een gemiddelde druk van ca. 1,3 bar.



Figuur 8. Scheidingsfactor voor het mengsel helium en propaan uitgezet tegen de drukverhouding over het drielaagsmembraan.

(\*\*) poriestraal toplaag gekozen op 3 nm.

Een gemeten scheidingsfactor van ca. 1,12 betekent dat een voeding met 41% helium in één stap teruggebracht kan worden naar ca. 37%. Het verschil tussen (bij hoge temperatuur) gemeten en theoretische waarde kan verklaard worden door de aanwezigheid van extra laminaire stroming (defecten en drukval drager) en concentratie-polarisatie. De scheidingsfactor neemt toe met toenemende temperatuur door het verdwijnen van de oppervlakediffusie van propaan. Dit was al voorspeld met de permeatiemetingen.

In de literatuur [24] wordt een rekenvoorbeeld genoemd van een propaandehydrogeneringsreactor met gebruikmaking van soortgelijke als hierboven beschreven keramische membranen (drager porie: 1  $\mu\text{m}$ , toplaag porie: 10 nm, dikte toplaag: 4-10  $\mu\text{m}$ ) waarmee een propaanconversie wordt bereikt van 58,7%. Zonder keramische membranen zou onder dezelfde omstandigheden een conversie van 40,1% worden bereikt. Dit kan betekenen dat als de in dit project ontwikkelde membranen, in module-vorm, in een dehydrogeneringsreactor worden ingebracht er een hogere conversie en dus energiebesparing verwezenlijkt kan worden.

#### 4. CONCLUSIES EN EVALUATIE

Met behulp van de in dit project ontwikkelde keramische (alumina) membranen is het mogelijk om bij hoge (ca. 500°C) temperatuur gassen te scheiden. Ondanks dat de scheidingsfactoren op basis van Knudsen-diffusie door de poreuze membranen niet hoog zijn, kunnen de membranen bij specifieke applicaties, waar geen concurrentie van polymere membranen meer is, zoals dehydrogeneringsreacties hun waarde bewijzen. Voor gebruik van keramische membranen voor gasscheiding op basis van Knudsen-diffusie kan dit betekenen dat er voor dit type reacties een verhoogde conversie wordt verkregen.

De materiaalontwikkeling is zover gevorderd dat er drielaags buisvormige keramische membranen vervaardigd kunnen worden met een oppervlak van ca. 900 cm<sup>2</sup> met een nagenoeg perfecte gasscheidingslaag. Eventuele defecten aan de randen van de keramische buis kunnen worden afgedicht.

Omdat er vrij veel tijd is gaan zitten in de ontwikkeling van het dragermateriaal voordat hier een goede gasscheidingslaag op aangebracht kon worden is het onderzoek naar porieverkleining (ter bevordering van capillaire condensatie als scheidingsmechanisme) en modificatie (voor het verkrijgen van oppervlaktediffusie als scheidingsmechanisme) wat op de achtergrond geraakt. Bij de tussentijdse evaluatie en projectverlenging in 1988 is al gebleken dat de eerste doelstellingen van het project, met als toenmalige titel "Onderzoek naar de toepassing van keramische membranen voor scheiding en dosering van gasvormige reactanten en reactieproducten bij hoge temperaturen", de materiaalontwikkeling enigszins onderschat is. Uit onderzoek en uit de literatuur is gebleken dat voor gebruik bij hoge temperatuur, waar een sterk punt van de keramische membranen ligt, Knudsen-diffusie waarschijnlijk het enige bruikbare gasscheidingsmechanisme is voor poreuze membranen. Ook het advies van de gebruikerscommissie geeft dit aan.

Naast deze materiaalontwikkeling is er kennis verkregen over het hoge-temperatuur-materiaalgedrag van de keramische membranen en de invloed van dit gedrag op de scheidende eigenschappen van het membraan. De optredende poriegroei in de toplaag bij langdurig gebruik

op ca. 500°C heeft nauwelijks invloed op de scheidende eigenschappen van het membraan.

Uit de gaspermeatie en gasscheidingsmetingen bij zowel lage als hoge temperatuur is meer inzicht verkregen in de verschillende gastransportmechanismen door poreuze membranen en ook de invloed van procesvariabelen op de uiteindelijke membraanscheiding is, voor zover noodzakelijk, bekend. Met behulp van een model uit de literatuur, dat door ons is uitgebreid, is het mogelijk voor elk willekeurig gasmengsel de scheidingsfactor van een poreus membraan redelijk te voorspellen.



## 5. AANBEVELINGEN

Door het onderzoek verricht binnen dit project is het mogelijk een keramisch membraan te vervaardigen met gasscheidende eigenschappen bij hoge temperatuur. Een sterk punt van keramische membranen is hun inzetbaarheid onder vrij extreme omstandigheden. Het is echter noodzakelijk om door middel van modulebouw een in een reactor integreerbaar keramisch gasscheidingsstelsel te vervaardigen. Hiervoor is er onder andere kennis nodig op het gebied van membraantechnologie, (keramische) modulebouw en verbindingstechnologie. Deze kennis zal gecombineerd moeten worden om uiteindelijk tot een inzetbaar stelsel te komen.

Bij het gebruik van Knudsen-diffusie als gasscheidingsmechanisme moet meestal gekozen worden voor het afscheiden van waterstof uit een gasmengsel met daarin gassen met een veel grotere molecuulmassa. Dit beperkt de mogelijkheden van keramische gasscheidingsmembranen.

Keramische membranen met gasscheidingsmechanismen met een veel hogere selectiviteit dan Knudsen-diffusie dienen ter verruiming van de inzetbaarheid van keramische membranen voor gasscheiding te worden onderzocht. Hierbij moet met name gedacht worden aan ultradunne dichte membranen, of membranen met poriën met een afmeting van enkele Ångström.

## 6. REFERENTIES

- [1] A.F.M. Leenaars, "Preparation, structure and separation characteristics of ceramic alumina membranes, Proefschrift Univ. Twente, 1984.
- [2] R.D. Noble, "An overview of membrane separations", Separation science and technology", Vol. 22, No. 2-3, 1987, pp. 731-743.
- [3] B.Z. Egan, "Using inorganic membranes to separate gases: R&D status review", Rapport: ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory, 1989.
- [4] Emerging Technologies No.36, "Ceramic membranes: New horizon in membrane separation", Published by Technical Insights Inc., Englewood/Fort Lee, NJ, 1989.
- [5] R.A. Terpstra, H.M. van Veen en J.P.B.M. Tol, "Keramische membranen voor gasscheiding; kort overzicht van de werkzaamheden tot januari 1989", NKA rapport nr. 89-05, 1989.
- [6] R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Gas and surface diffusion in modified gamma-alumina systems", J. Membrane Science, No. 46, 1989, 225-241.
- [7] R. Marcel, "Gas and vapour transport through porous media", Summer school on membrane processes, Cadarache, France, Sept. 3-7, 1984.
- [8] H.M. van Veen, "Werking van de gasscheidingsopstelling en enkele aspecten van gasscheiding", ECN memo nr. 88-151, juli 1988.
- [9] R.J. van Vuren, "Keramische membranen ten behoeve van gasscheiding", Eindrapportage nov. 1984 - febr. 1987, Universiteit Twente, Rapport nr. CT87/069/128.

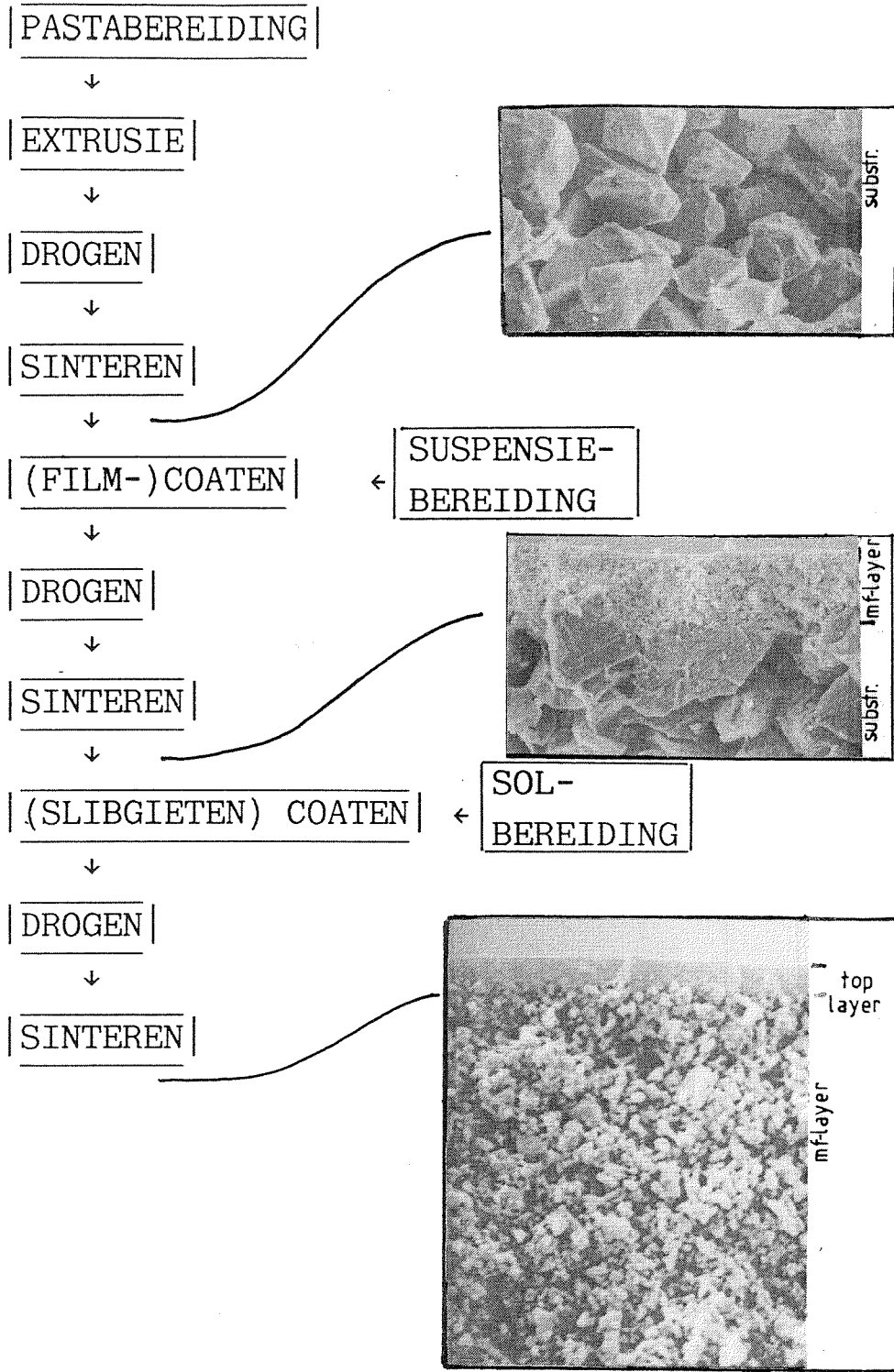
- [10] R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp, H.M. van Veen, A.J.G. Engel, R. de Rooy en H.J. Veringa, "Preparation and properties of tubular ceramic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes for gas separation, Science of Ceramics 14, edited by D. Taylor, The Institute of Ceramics, 1988, pp. 557-562.
- [11] R.A. Terpstra, H.M. van Veen, J.P.B.M. Tol en H.J. Veringa, "Tubular ceramic membranes for gas separation", Membraantechnologie 3, PCM Posterdag 1988, pp. 55.
- [12] H.M. van Veen, R.A. Terpstra, J.P.B.M. Tol and H.J. Veringa, "Three layer ceramic alumina membranes for high temperature gas separation applications", First International Conference on Inorganic Membranes, July 3-6 1989, Montpellier, France, pp. 329-335.
- [13] R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp and H.J. Veringa, "Preparation, characterization and some properties of tubular alpha alumina ceramic membranes for microfiltration and as a support for ultrafiltration and gas separation membranes", Desalination, No. 70, 1988, pp. 395- 404.
- [14] H.M. van Veen, J.P.B.M. Tol, R.A. Terpstra, A.J.G. Engel and H.J. Veringa, "The calcination and thermal stability of ceramic  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes for gas separation", Euro-Ceramics Volume 3 (Engineering Ceramics), edited by G. de With, R.A. Terpstra and R. Metselaar, Elsevier Science Publishers, 1989, pp. 3.585-3.589.
- [15] H.M. van Veen, J.P.B.M. Tol, R.A. Terpstra, A.J.G. Engel en H.J. Veringa, "The thermal stability of ceramic gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes for gas separation", Membraantechnologie 4, PCM Posterdag 1989, pp. 53.
- [16] M.F.L. Johnson, "Surface area stability of aluminas", J. of Catalysis, Vol. 123, 1990, pp. 245-259.

- [17] H. Schaper, E.B.M. Doesburg and L.L. van Reijen, "The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports", Applied Catalysis, Vol. 7, 1983, pp. 211-220.
- [18] R.K. Dwivedi and G. Gowda, "Thermal stability of alumina oxides prepared from gel", J. of Material Science Letters, Vol. 4, No. 3, 1985, pp. 331-334.
- [19] A.F.M. Leenaars, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Porous alumina membranes", Chemtech, september 1986, pp. 560-564.
- [20] K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. van Vuren and A.J. Burggraaf, "Gas separation mechanisms in microporous modified  $\tau$ -alumina membranes", J. Membrane Science, No. 39, 1988, pp. 285-300.
- [21] H.M. van Veen, J.J.H. Verschuren, J.P.B.M. Tol, R.A. Terpstra en H.J. Veringa, "High temperature gas separation with alumina membranes", To be published in: Membraantechnologie 5, PCM Posterdag 1990.
- [22] U. Eickmann and U. Werner, "Gastrennung mit Porenmembranen", Microfiche MS 1270/84, Internal report Univ. Dortmund, 1984, abstract published in Chem. Ing. Techn., Vol. 56, No. 9, 1984, pp. 720-721.
- [23] R.D. Present and A.J. deBethune, "Separation of a gas mixture flowing through a long tube at low pressure", Phys. Rev., Vol. 75, No. 7, 1949, pp. 1050-1057.
- [24] J.G.A. Bitter, "Process and apparatus for the dehydrogenation of organic compounds", UK Patent Application, GB 2201159A, August 24, 1988.

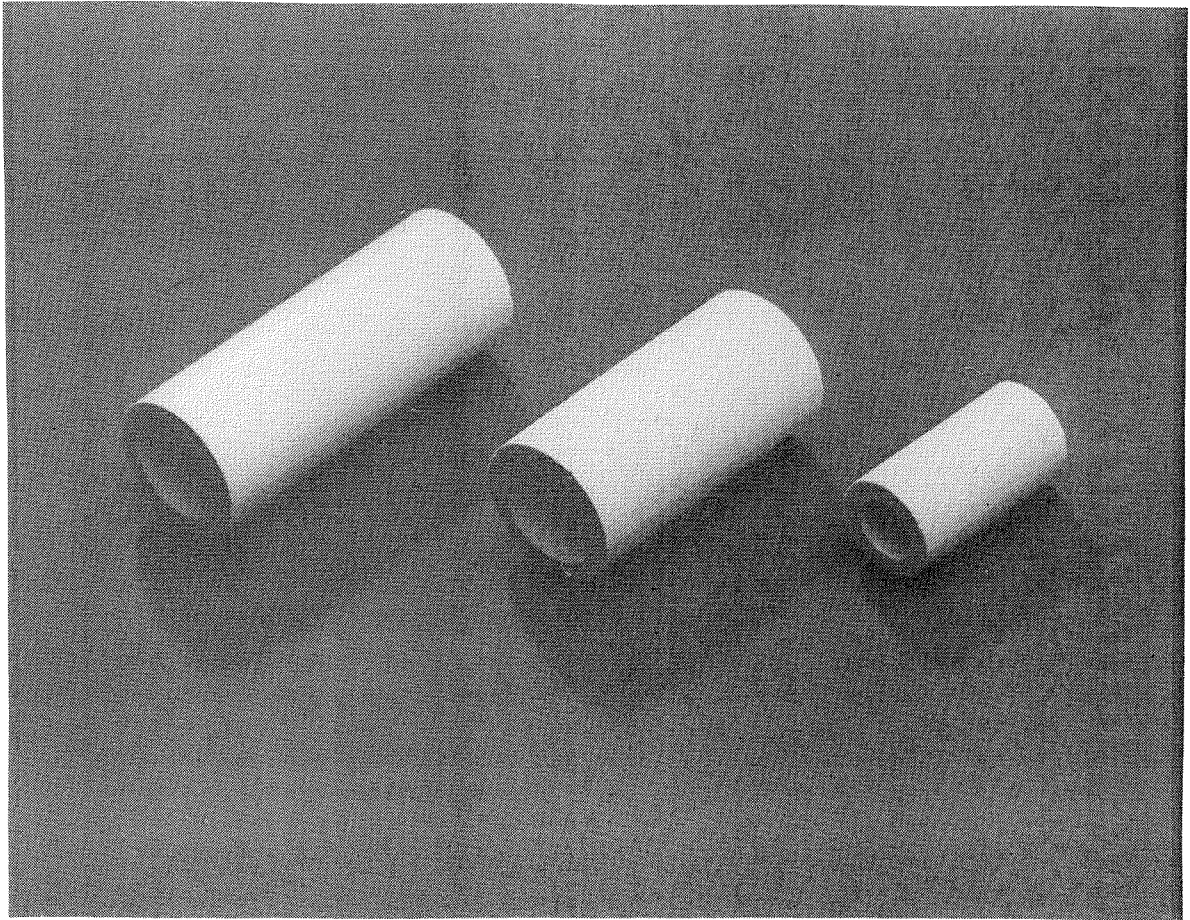
## 7. PUBLIKATIES

1. B.C. Bonekamp en K.Keizer, "keramische alumina membranen voor gasscheiding", Chemisch Magazine, augustus 1986, pp. 509-514.
2. R.J. van Vuren, B.C. Bonekamp, K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, H.J. Veringa en A.J. Burggraaf, "Formation of ceramic alumina membranes for gas separation", High Tech Ceramics, edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishers, 1987, pp. 2235-2245.
3. R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp, H.M. van Veen, A.J.G. Engel, R. de Rooy en H.J. Veringa, "Preparation and properties of tubular ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes for gas separation, Science of Ceramics 14, edited by D. Taylor, The Institute of Ceramics, 1988, pp. 557-562.
4. R.A. Terpstra, B.C. Bonekamp, H.M. van Veen, A.J.G. Engel, R. de Rooy en H.J. Veringa, "Bereiding en enkele eigenschappen van buisvormige keramische membranen voor gasscheiding", Membraan-technologie 2, PCM Posterdag 1987, pp. 64-65.
5. R.A. Terpstra, H.M. van Veen, J.P.B.M. Tol en H.J. Veringa, "Tubular ceramic membranes for gas separation", Membraantechnologie 3, PCM Posterdag 1988, pp. 55.
6. R.A. Terpstra, H.M. van Veen en J.P.B.M. Tol, "Keramische membranen voor gasscheiding; Kort overzicht van de werkzaamheden tot januari 1989", NKA-rapport NKA-89-05, april 1989.
7. H.M. van Veen, R.A. Terpstra, J.P.B.M. Tol and H.J. Veringa, "Three layer ceramic alumina membranes for high temperature gas separation applications", First International Conference on Inorganic Membranes, july 3-6 1989, Montpellier, France, pp. 329-335.
8. H.M. van Veen, J.P.B.M. Tol, R.A. Terpstra, A.J.G. Engel and H.J. Veringa, "The calcination and thermal stability of ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes for gas separation", Euro-Ceramics Volume 3 (Engineering Ceramics), edited by G. de With, R.A. Terpstra and R. Metseelaar, Elsevier Science Publishers, 1989, pp. 3.585-3.589.

9. H.M. van Veen, "Vloeibaar membraan weinig stabiel" (samenvatting Summerschool on Membrane Science and Technology, Univ. Twente, juni 1989), *i<sup>2</sup>-Procestechnologie*, augustus 1989, pp. 8.
10. H.M. van Veen, J.P.B.M. Tol, R.A. Terpstra, A.J.G. Engel en H.J. Veringa, "The thermal stability of ceramic gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membranes for gas separation", *Membraantechnologie 4*, PCM Posterdag 1989, pp. 53.
11. H.M. van Veen, J.J.H. Verschuren, J.P.B.M. Tol, R.A. Terpstra en H.J. Veringa, "High temperature gas separation with alumina membranes", To be published in: *Membraantechnologie 5*, PCM Posterdag 1990.



Overzicht van de bereidingsroute van gasscheidingsmembranen.



Buisvormig keramisch membraansysteem (afdruk op ware grootte).

BIJLAGE II