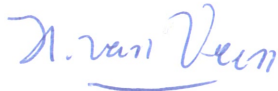
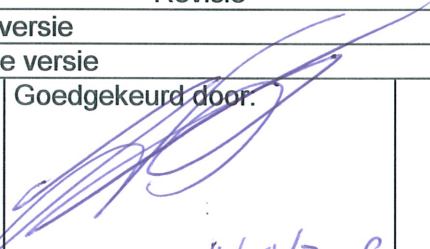




# Hoge temperatuur pervaporatie met een nieuw anorganisch microporeus membraan

## Openbaar eindrapport

H.M. van Veen

ECN-E--08-036

Revisie		
A	2 april 2008; concept versie	
B	17 juli 2008; definitieve versie	
Gemaakt door:	Goedgekeurd door:	ECN Energie Efficiency in de Industrie  Anorganische Membraantechnologie
 H.M. van Veen 13/8/08	 J.F. Vente 11/9/2008	
Gecontroleerd door:	Uitgegeven door:	
 R. Kreiter	 P.T. Alderliesten 14/10/08	

## Verantwoording

De hier beschreven werkzaamheden zijn uitgevoerd voor SenterNovem in het kader van het EOS-LT programma. Het EOS project nummer is EOSLT01023. Het ECN project nummer is 7.6505. De hoofdstuk indeling in dit rapport wordt zoveel mogelijk gedaan volgens de voorschriften van opdrachtgever SenterNovem.

## Abstract

The aim of the project is to obtain an inorganic pervaporation membrane on lab scale that can be used in the energy efficient dehydration of organic mixtures. When this membrane is available a drastic reduction of the energy consumption in the process industry by implementing inorganic membrane technology in pervaporation processes can be obtained.

It has been shown that both zirconia and titania pervaporation membranes can be made for dehydration by pervaporation. However, the membranes show a strong flux decline as a function of time. Hybrid silica membranes have a much better performance and can be used for more than 1 year at temperatures as high as 150°C. Overall it can be concluded that a new membrane has been developed with very high potential and very good pervaporation performance that are unique worldwide.

## Distributie lijst

Project archief	1
H.M. van Veen	2

## Inhoud

Lijst van figuren	4
Samenvatting	5
1. Algemene project informatie	6
2. Samenvatting van de uitgangspunten en doelstelling van het project	7
3. Behaalde resultaten, knelpunten en het perspectief voor toepassing	8
4. Beschrijving van de bijdrage van het project aan de doelstellingen van het Programma (duurzame energiehuishouding, versterking van de kennispositie)	13
5. Spin off binnen en buiten de sector	14
6. Overzicht van openbare publicaties over het project en waar deze te vinden of te verkrijgen zijn	15
7. Vermelding waar en tegen welke prijs meer exemplaren van dit rapport te bestellen zijn	16
8. Vermelding van contactpersoon voor meer informatie	16
9. Vermelding van de verkregen subsidie	16

## Lijst van figuren

Figuur 3.1	<i>Artistieke impressie van het membraan</i> .....	8
Figuur 3.2	<i>Foto van een klein deel van het breukvlak van een gemengd oxide (titania+zirconia) membraan op een drager. Ter informatie, laag 3 heeft een dikte van circa 2 micro-meter (= <math>2 \cdot 10^{-6}</math> meter)</i> .....	9
Figuur 3.3	<i>Water flux, butanol flux en water gehalte in het permeaat als functie van de test tijd voor een titania membraan met een voeding van 5 gew.% water in n-BuOH bij 95°C</i> .....	10
Figuur 3.4	<i>Water flux, butanol flux en water gehalte in permeaat als functie van de test tijd voor een hybride silica membraan met een voeding van 2,5 gew.% water in n-BuOH bij 150°C</i> .....	10
Figuur 3.5	<i>Membranen in module (nog zonder behuizing)</i> .....	11

## Samenvatting

Het doel van het project is het vervaardigen van een anorganisch pervaporatie membraan op labschaal die kan worden gebruikt voor energie efficiënte ontwatering van organische mengsels. Het gebruik van een dergelijk membraan in pervaporatie processen kan een aanzienlijke energie besparing geven in de proces industrie.

Zirconia en titania pervaporatie membranen die selectief zijn in de ontwatering van organische mengsels kunnen worden gemaakt. Deze membranen vertonen echter een sterke fluxafname in de tijd. Een hybride silica membraan heeft veel betere eigenschappen en kan meer dan een jaar worden gebruikt bij temperaturen tot 150°C.

## 1. Algemene project informatie

Penvoerder: Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN)  
Contactpersoon: Henk van Veen  
Adres: Postbus 1, 1755 ZG Petten  
Telefoonnummer: 0224-564949 (algemeen) of 0224-564606 (direct)  
E-mail: [vanveen@ecn.nl](mailto:vanveen@ecn.nl)  
Website: [www.ecn.nl](http://www.ecn.nl)  
Projectwebsite <http://www.ecn.nl/eei/project-websites/eos-lt-htpv/>  
Partners: Universiteit Twente, Pervatech BV, Shell Global Solutions International BV, Akzo Nobel Chemicals BV  
Looptijd: juli 2005 – oktober 2007  
EOS-regeling: Lange Termijn  
Projectnummer: EOSLT01023

## 2. Samenvatting van de uitgangspunten en doelstelling van het project

Het gebruik van membraantechnologie in het ontwateren van industriële procesmengsels bij een hoge temperatuur zal resulteren in een aanzienlijke energiebesparing. Hiervoor is een membraan nodig dat gedurende enkele jaren constant kan presteren bij een temperatuur van 130-150°C.

Doel van dit project is om door het verkrijgen van beter begrip van de sol-gel chemie van zirconia en titania op labschaal te komen tot een anorganisch pervaporatie membraan dat gebruikt kan worden voor de energie-efficiënte ontwatering van organische oplosmiddelen onder de volgende omstandigheden:

1. Temperatuur: 150°C
2. Mengsel 5% water in butanol
3. Zuurgraad: pH 1-10
4. Drukken en drukverschillen tot 30 bar

en dat voldoet aan de volgende industriële eisen:

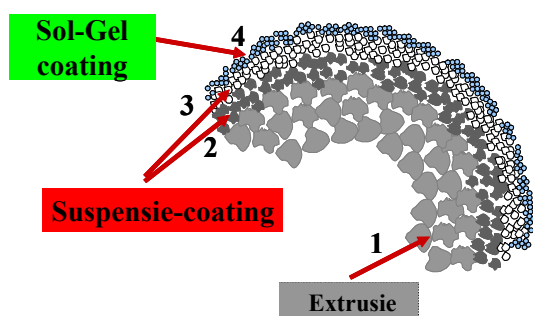
1. Waterflux van 5 kg/m<sup>2</sup>h
2. Selectiviteit van 360 (of wel 5% water in de voeding geeft 95% in het permeaat)
3. Standtijd van 3 jaar (vergelijkbaar met de onderhoudscyclus van het proces waar de membranen worden ingezet). Waarbij binnen dit project gewerkt wordt aan een bewezen standtijd van 2-3 maanden.
4. Verandering van flux en selectiviteit van minder dan 5% per jaar.

In de Nederlandse procesindustrie wordt ongeveer 40 procent van de energie gebruikt voor scheidingsprocessen. Een groot deel hiervan zijn thermische processen, waarvan destillatie de bekendste en meest gebruikte is. Een belangrijk nadeel van destillatie is dat de thermodynamische efficiëntie zeer laag is, onder andere doordat alle componenten uit de vaak vloeibare mengsels moeten worden verdampt. Dit vergt veel energie. Een alternatief hiervoor is pervaporatie (= iets doorlaten en selectief verdampen) via een membraan. Hierbij wordt maar één component via verdamping uit de vloeistof gehaald. Mede hierdoor is het energiegebruik van deze techniek tot wel 90 procent lager dan voor destillatie. Op de markt zijn polymeermembranen beschikbaar voor het afscheiden van water uit mengsels van organische stoffen. De stabiliteit van deze membranen wordt echter gegarandeerd tot maar 95°C. Dat beperkt de markt tot end-of-pipe (niet proces geïntegreerde) toepassingen die draaien onder relatief milde omstandigheden. Zou het temperatuurgebied reiken tot 150°C dan zou de membraantechnologie een veel groter marktpotentieel hebben.

Een samenwerkingsverband van ECN, Universiteit Twente, Pervatech BV, Shell Global Solutions International BV en Akzo Nobel Chemicals BV heeft onderzoek en ontwikkeling uitgevoerd op het gebied van (keramische) anorganische membranen die wel in het gewenste gebied kunnen werken. Theoretisch moet het mogelijk zijn om zulke membranen te maken, met een aanvaardbare selectiviteit die tegen de bedoelde hoge temperaturen bestand zijn en stabiel blijven werken. In de praktijk was het echter nog niet gelukt deze membranen te ontwikkelen. Bij succesvolle ontwikkeling zijn er in de Nederlandse petrochemische industrie significante energiebesparingen mogelijk, van 7 tot misschien wel 14 PJ/jaar. De wereldmarkt voor een dergelijke membraantechnologie wordt geschat op enkele honderdduizenden vierkante meters.

### 3. Behaalde resultaten, knelpunten en het perspectief voor toepassing

De ontwikkelde membranen bestaan uit een grof poreuze keramische steunlaag, weergegeven als laag nummer 1 in de figuur. Op deze laag worden een aantal lagen aangebracht met steeds kleinere keramische deeltjes, waardoor de porieafmeting in deze laag kleiner is dan in de voorgaande laag. De uiteindelijke membraanlaag (laag nr. 4) heeft een porieafmeting van maar ca. 0,4 nanometer ofwel ongeveer even groot als de afmeting van moleculen. Het aanbrengen van deze lagen gaat via coat technieken. Hierbij wordt een vloeistof die de keramische deeltjes bevat in contact gebracht met de drager zodanig dat er een homogene doch zeer dunne en aaneengesloten laag ontstaat. Vervolgens krijgt deze laag een warmtebehandeling om hem goed te fixeren. De membranen kunnen plaatvormig zijn of buisvormig met de membraanlaag aan de binnenzijde of buitenzijde van de buis.



Figuur 3.1 *Artistieke impressie van het membraan*

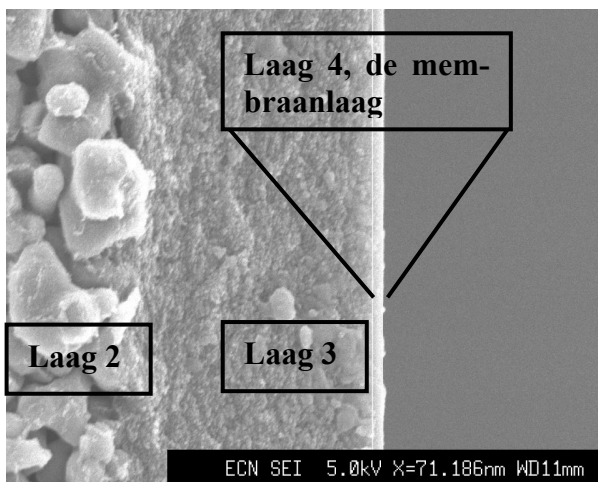
Er is een evaluatie gemaakt van commercieel beschikbare buisvormige keramische dragers die kunnen dienen als (goedkope) steunlaag voor het uiteindelijke membraan. Hieruit volgt dat de kwaliteit van de commerciële dragers sterk fluctueert. Er is een tweetal commerciële dragers (bestaande uit alleen laag 1 zoals weergegeven in Figuur 3.1) geselecteerd waarop de ontwikkeling zich verder heeft gericht. Eén van de dragers is vooral geschikt voor het aanbrengen van de membraanlaag aan de binnenzijde van de buis terwijl dragers van een andere leverancier vooral geschikt zijn voor een membraanlaag aangebracht aan de buitenzijde. Ook is gekeken naar commerciële dragers waar op de lagen 2 en 3 al zijn aangebracht. De kwaliteit hiervan is echter te slecht om een goed pervaporatie membraan te kunnen maken. De lagen 2 en 3 worden nu aangebracht op de geselecteerde commerciële dragers met bij de project partners beschikbare technieken.

Om te komen tot een stabiel en goed werkend membraan is eerst de derde (= één na laatste) laag uit de figuur gewijzigd. Deze laag bestond tot nu toe uit het materiaal gamma-alumina, wat niet erg stabiel is onder zure omstandigheden. In verschillende toepassingen in de procesindustrie komen deze zure omstandigheden echter voor. Hierbij kan gedacht worden aan processen waarbij zogenaamde esters worden gevormd uit een reactie van een alcohol met een zuur. De producten zijn dan de ester en water. Deze veresteringsreacties worden gehinderd door het gevormde water en door tijdens de reactie water weg te nemen kan de opbrengst van de ester sterk worden verhoogd. Vele van deze reacties vinden plaats bij temperaturen boven 100°C en onder (sterk) zure condities. Uit de literatuur en metingen in het project is gebleken dat zirconia en titania veel stabiel zijn en vervanging van het gamma-alumina door deze materialen geeft een verruiming van het inzetgebied van de membranen. De uiteindelijke membraanlaag dient dan natuurlijk ook stabiel te zijn. Uiteindelijk is het gelukt om de gamma-alumina laag te vervangen door een titania laag die ongeveer dezelfde eigenschappen heeft. Op deze titania laag is een standaard pervaporatie membraan (de 4<sup>e</sup> laag) aangebracht uitgaande van het materiaal geme-



thyleerd silica (MeSi). Metingen uitgevoerd aan een mengsel van 5 gew.% water in n-butanol geven aan dat het membraan goed presteert en de eigenschappen zijn vergelijkbaar met het Me-Si membraan aangebracht op de minder stabiele gamma-alumina laag.

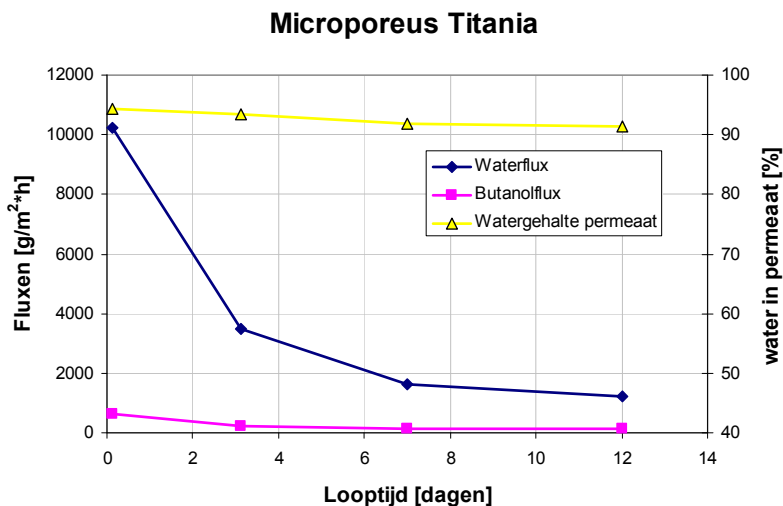
Het grootste en belangrijkste deel van het project heeft zich gericht op de uiteindelijke membraanlaag. Het huidige pervaporatie membraan – gemethyleerd silica – is niet stabiel bij temperaturen boven 100°C in aanwezigheid van water. De verwachting aan het begin van het project was dat deze hydrothermale stabiliteit te verbeteren is door gebruik te maken van de materialen zirconia, titania of een mengvorm van deze oxidische keramische materialen. De uitdaging hierbij was om de zeer hoge reactiviteit van de uitgangsmaterialen zodanig in de hand te houden dat er zeer kleine deeltjes in een vloeistof (het sol) te maken zijn. Als deze deeltjes via de coattechniek aangebracht en samengepakt worden dient dit een porieafmeting te geven waarbij water wel door deze poriën kan, maar grotere organische moleculen niet. De reactiviteit van deze uitgangsmaterialen is maar liefst een factor 10.000-100.000 hoger dan voor de silica materialen. Door het sturen van de reactiecondities waarbij gedacht moet worden aan variaties in concentraties van uitgangsmaterialen, temperatuur en tijd is het gelukt om een sol te maken waarin zeer kleine keramiek deeltjes aanwezig zijn. Deze deeltjes hebben een afmeting van 3-5 nanometer, wat ongeveer 10 keer groter is dan de afmeting van de uiteindelijke porie en dit is gewenst. Door wijzigingen in de coattechniek is het ook gelukt om een dun laagje van deze materialen aan te brengen op de drager, zie de foto hieronder. Deze membraanlaag heeft een dikte van minder dan 100 nanometer wat ca. 400 maal dunner is dan een mensenhaar.



Figuur 3.2 Foto van een klein deel van het breukvlak van een gemengd oxide (titania+zirconia) membraan op een drager. Ter informatie, laag 3 heeft een dikte van circa 2 micrometer ( $= 2 \cdot 10^{-6}$  meter)

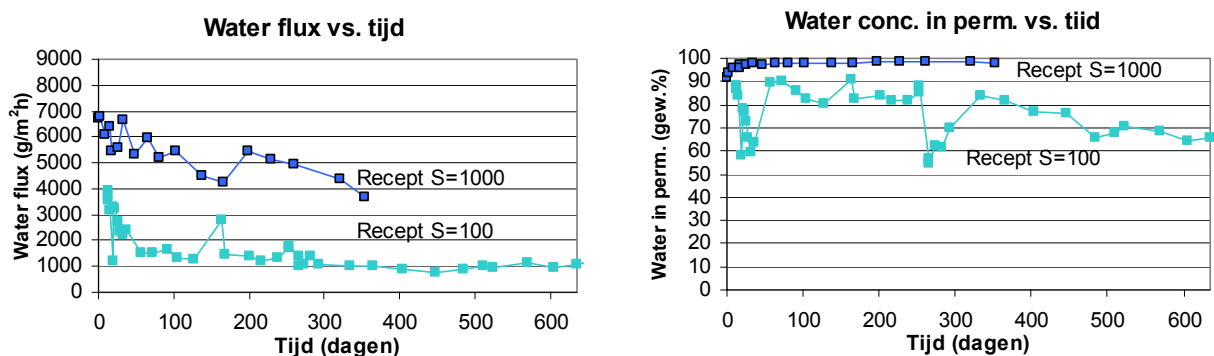
Zowel voor titania, als zirconia en de mengoxiden hiervan is het gelukt om een membraan te maken. Membranen gemaakt van deze materialen zijn getest door gebruik te maken van een standaard pervaporatie testmengsel. Dit mengsel is 5 gew.% water in n-butanol bij 95°C. Het doel is dat er een waterflux door het membraan moet worden gehaald van 5 kg/m<sup>2</sup>u en dat uitgaande van 5% water in de voeding een permeaat (= wat door het membraan heen gaat) moet worden verkregen met minimaal 95% water. De membranen van zirconia en titania voldoen aan deze eis. Het membraan gemaakt van het mengoxide van titania en zirconia heeft een veel te lage flux en ook de waterzuiverheid wordt bij lange na niet gehaald. De reden hiervan is waarschijnlijk dat de poriën in dit materiaal te klein zijn waardoor zelfs het zeer kleine water molecuul hier niet of nauwelijks doorheen gaat. In Figuur 3.3 zijn meetresultaten weergegeven van het titania membraan dat gedurende 12 dagen continue is getest in het pervaporatie mengsel. Opvallend hierbij is dat de waterflux in het begin hoog is - ca. 10 kg/m<sup>2</sup>u - doch dat deze flux zeer snel afneemt. Het permeaat bevat altijd ca. 92% water. Deze fluxafname in de tijd is ook

gevonden voor de zirconia membranen. Voor silica membranen is dit fenomeen in het verleden ook gezien en dit is toen opgelost door methyl groepen in het silica aan te brengen, het zogenaamde gemethyleerde silica membraan. Deze oplossing is niet mogelijk voor de materialen titania en zirconia. Andere mogelijke oplossingen zijn tot op heden niet bekend en meer fundamenteel onderzoek naar het fluxafname gedrag is noodzakelijk. Daarnaast is vastgesteld dat het mengoxide membraan materiaal minder stabiel is onder hydrothermale (water bij hogere temperatuur) omstandigheden dan oorspronkelijk gedacht. Als spin-off zijn de titania, zirconia en mengoxide membranen wel te gebruiken voor de scheiding van waterstof van andere gassen en voor de membraan scheidingstechniek nanofiltratie, het verwijderen van nanodeeltjes uit vloeistoffen.



Figuur 3.3 *Water flux, butanol flux en water gehalte in het permeaat als functie van de test tijd voor een titania membraan met een voeding van 5 gew.% water in n-BuOH bij 95°C*

Er is vervolgens een nieuw membraanmateriaal gebruikt. Dit nieuwe materiaal is een mengvorm van keramiek en polymeer. Dit materiaal, het zogenaamde hybride silica, is naar verwachting hydrothermaal een stuk stabielere dan de gebruikte puur keramische materialen. Het materiaal is tot voor kort echter nog nooit in beeld geweest als membraanmateriaal. Van dit materiaal zijn wederom membranen gemaakt en deze zijn getest in pervaporatie. Hierbij is de voeding die ca. 2,5% water bevatte op een temperatuur van 150°C gebracht, het einddoel van het project. In Figuur 3.4 staan de resultaten weergegeven van het testen van twee verschillende recepten van dit membraan in een mengsel van ca. 2,5 gew.% water in butanol bij een temperatuur van 150°C. De membranen worden hierbij continue blootgesteld aan het mengsel en draaien al meer dan één jaar.



Figuur 3.4 *Water flux, butanol flux en water gehalte in permeaat als functie van de test tijd voor een hybride silica membraan met een voeding van 2,5 gew.% water in n-BuOH bij 150°C*

Zonder twijfel is dit het beste pervaporatie membraan ooit gemaakt. Het membraan gemaakt met het eerste recept haalt maximaal ca. 90% water in het permeaat (selectiviteit  $\approx 100$ ) en een flux die net onder de wens ligt. Door receptuur verandering is de flux sterk toegenomen. Ook heeft deze aanpassing geleid tot een kwalitatief veel beter membraan: het permeaat bevat continue meer dan 99% water ( $S=1000$ ). Er is nog wel een afname van de flux met de tijd en deze is nog wel sterker dan het doel van het project: minder dan 5% verandering per jaar. De fluxafname treedt vooral op gedurende de eerste 100 dagen en stabiliseert daarna min of meer. De stabiliteit van huidige commerciële membranen voor pervaporatie is maar enkele weken bij 150°C. Met het beschikbaar komen van dit membraan is het inzet gebied zeer sterk uitgebreid.

Testen van dit nieuwe hybride silica membraan in andere oplosmiddelen geven aan dat het inzet gebied ruim is. Het is niet mogelijk om de kleine alcoholen methanol en ethanol effectief te ontwateren, doch organische componenten die meer dan twee koolstofgroepen bevatten zijn prima te ontwateren. Ook de ontwatering van meer agressieve oplosmiddelen, inclusief de zogenaamde aprotische oplosmiddelen is mogelijk. Het membraan is nog niet bestand tegen zeer sterke zuren, doch lage zuur concentraties lijken geen probleem te zijn.

Ter voorbereiding van de verdere opschaling is er een kosten analyse gemaakt van de membraan productie. Dit is gecombineerd met de beoordeling van de reproduceerbaarheid van de productie van silica en gemethyleerd silica membranen. De ontwikkelde membranen worden op keramische buizen gecoat. In de bijgaande foto zijn de membranen aan de binnenzijde van de keramische buizen gecoat en samengebouwd tot een module welke toegepast wordt in industriële ontwateringsprocessen.

De inzet van de membranen is vergeleken met conventionele scheidingsprocessen zoals destillatie. Uit de globale technische en economische analyse komt naar voren dat de membranen een belangrijk technisch en economisch voordeel bieden in de eerder genoemde veresteringsprocessen. De opbrengst van het product wordt hoger, terwijl de productiekosten lager zijn. Ook is gekeken naar de ontwatering van organische componenten met een hoog kookpunt. Hieruit kwam voor de specifieke case naar voren dat het membraan energetisch voordelen biedt ten opzichte van conventionele destillatie doch dat de kostprijs van de membranen nog net te hoog is. Dit resultaat is niet generiek geldig en voor ieder proces zal opnieuw bekeken moeten worden of het pervaporatie proces kan concurreren met de bestaande technologie.



Figuur 3.5 Membranen in module (nog zonder behuizing)

Overall kan geconcludeerd worden dat er een nieuw membraan ontwikkeld is met ongekende mogelijkheden en met zeer goede pervaporatie eigenschappen die wereldwijd nog nooit eerder zijn gerapporteerd. Dit membraan was in een eerder STW-project al gepatenteerd. Enkele verbeteringen zijn nog noodzakelijk om het inzetgebied verder te vergroten om bijvoorbeeld water van (bio)ethanol te kunnen scheiden. Testen van het membraan in procesmengsels inclusief pilot schaal demonstratie bij de eindgebruikers is de logische volgende stap naar implementatie en het verkrijgen van vermindering van het energiegebruik in de procesindustrie. Dit testen dient te gebeuren in combinatie met opschaling van de membraan productie en met kostenverlaging.

#### 4. Beschrijving van de bijdrage van het project aan de doelstellingen van het Programma (duurzame energiehuishouding, versterking van de kennispositie)

Door gebruik van pervaporatietechnologie geïntegreerd met chemische productieprocessen, maar ook in de opwerking van recyclestromen, kan de productiviteit van deze processen verhoogd worden zonder dat dit gepaard gaat met een verhoging van de energiekosten, zoals het geval is wanneer hiervoor scheidingsprocessen op basis van destillatie worden gebruikt. Hierdoor treedt er een ontkoppeling op van productie en energiegebruik. Het energiebesparingpotentieel in Nederland is voor deze membranen in ontwatering in chemische productieprocessen is ca. 7 PJ/jaar. Dit is ca. 2% van het totale energie gebruik in de Nederlandse procesindustrie. Afgeschat wordt dat bij ontwatering in recycling processen ook nog eens zo'n 7 PJ/jaar kan worden bespaard. Wereldwijd is het energiebesparing potentieel in chemische productieprocessen ca. 240 PJ/jaar.

Nederland heeft op het gebied van de ontwikkeling van keramische membranen een vooraanstaande positie, zowel in Europa als wereldwijd. Vaak wordt Nederland gezien als de bakermat van de ontwikkelingen en worden onderzoeken die hier zijn opgestart min of meer gekopieerd of herhaald in het buitenland. Deze vooraanstaande kennispositie zit vooral in de uitgebreide ervaringen die er zijn met sol-gel en coat technologieën voor het vervaardigen van membranen via dunne laag technieken. Er is veel ervaring opgebouwd met silica als materiaal en daarnaast is gewerkt aan titania en zirconia. Hieruit is gebleken dat het nog ontbreekt aan voldoende inzicht in de sol-gel chemie en de sturing van deze chemie om de hoge reactiesnelheden in de hand te houden. Door de ontwikkeling van de oxidische keramische membranen in dit project is de kennis van en ervaring met deze materialen sterk uitgebreid en het verkrijgen van een selectief pervaporatie membraan van deze materialen is wereldwijd nog niet eerder gerapporteerd. Het hybride silica membraan is een volledig nieuw membraanmateriaal met zeer goede pervaporatie eigenschappen. De al sterke positie van Nederland op het gebied van membraantechnologie is hierdoor alleen maar toegenomen. Een breed hybride silica membraan patent is in bezit van ECN.

## 5. Spin off binnen en buiten de sector

Het inzet gebied van de membranen is niet gelimiteerd tot ontwatering van organische oplosmiddelen via pervaporatie. De selectiviteit van het membraan voor de scheiding van water van methanol is laag. Dit impliceert dat het membraan ook te gebruiken is voor de scheiding van methanol van hogere organische componenten. De verwachting is dat de porieafmeting van het membraan vergroot kan worden. Hiermee zou het membraan ook ingezet kunnen worden in nanofiltratie toepassingen. Verder is aangetoond dat het membraan selectief waterstof doorlaat ten opzichte van bijvoorbeeld kooldioxide of methaan. Gasscheidingstoepassingen liggen dus in het verschiet.

Sectoren waar het membraan ingezet kan worden zijn de (petro)chemie, fijnchemie en farmacie. De ontwikkeling en implementatie richten zich daarmee vooral op de procesindustrie. Als de scheiding van waterstof van kooldioxide bij hogere temperatuur (300-500°C) goed verloopt, is inzet in de energiesector ter vermindering van de kooldioxide uitstoot bij elektriciteitsproductie uit fossiele brandstoffen een andere belangrijke sector.

## 6. Overzicht van openbare publicaties over het project en waar deze te vinden of te verkrijgen zijn

Openbare presentaties en publicaties:

- [1] Vente, J.F., *Influence of the sol-gel preparation on the long-term pervaporation properties of microporous methylated silica membranes (oral presentation)*. Int. workshop on sol-gel science and technology, Los Angeles 22-25 Aug. 2005.
- [2] Pex, P.P.A.C. *Pervaporatie met keramische membranen: technologieperspectief (oral presentation)*, NMG Contactavond, 22 September 2005.
- [3] Bonekamp, B.C., *Minimizing the defect density of macroporous support coatings for molecular separation membranes (oral presentation)*, Int Conf.Porous Ceramic Materials, Brugge 20-21 Oct., 2005.
- [4] van Veen, H.M., van Delft, Y.C., Engelen, C.W.R., Bongers, B., Pex, P.P.A.C., *Methanol separation from organics by pervaporation with modified silica membranes (Poster presentation)*, NMG Posterdag Membraan-technologie, 27 October 2005
- [5] van Veen, H.M., P.P.A.C. Pex. (2006): *Silica based membranes for water or methanol separation from organics (oral presentation)*, Int. Workshop on Membranes in Solvent Filtration, Leuven, March 23-24, 2006.
- [6] Bonekamp, B.C., *Macroporous Ceramic Coatings for Membranes; Design of Experiments, Colloidal Processing and Defects (oral presentation)*, presentation at the International Symposium on Inorganic Interfacial Engineering, Stockholm, Sweden, June 20-21, 2006.
- [7] van Veen, H.M., J.F. Vente, D.P. Wolfs, R. Kreiter, P.P.A.C. Pex. (2006): *New inorganic membranes for pervaporation: preparation and first results (oral presentation)*. 9th Int.Conf.on Inorg.membranes, Lillehammer, Norway, 26-29 June, 2006, pp.115.
- [8] van Gestel, T., Kruidhof, H., Blank, D.H.A., and Bouwmeester, H.J.M. (2006), *ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 1. Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO<sub>2</sub> nanofiltration membrane with a MWCO < 300*, Journal of Membrane Science, Volume 284, Issues 1-2, 1 November 2006, Pages 128-136.
- [9] Kreiter, R., B.C. Bonekamp, H.M. van Veen, J.F. Vente. (2007): *Sol-gel routes towards microporous titania and zirconia membranes on tubular supports (oral presentation)*, XIV International Sol-Gel Conference, Montpellier, France, 2-7 september 2007.
- [10] van Veen, H.M. (2007): *High temperature pervaporation with a new hybrid membrane (oral presentation)*, Netherlands Process Technology Symposium 2007, Veldhoven, The Netherlands, 29-30 October 2007.
- [11] van Gestel, T., Kruidhof, H., and Bouwmeester, H.J.M. (2008), *ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> membranes for nanofiltration and pervaporation: ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 2. Development of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> topayers for pervaporation*, accepted for publication in Journal of Membrane Science.

De bovenstaande publicaties, behalve de nummers 8 en 11 zijn te vinden op de volgende website: <http://www.ecn.nl/publicaties/>.

Er is 1 patent aangevraagd:

- [1] T. van Gestel, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, D.H.A. Blank, "Ceramic membrane, its preparation and use", European Patent 05077536.0 (4 November 2005).

## 7. Vermelding waar en tegen welke prijs meer exemplaren van dit rapport te bestellen zijn

Dit rapport is gratis te downloaden van de volgende web-site <http://www.ecn.nl/publicaties/>. Het rapport zal daar in ECN huisstijl worden gegeven en zal in april 2008 beschikbaar zijn.

## 8. Vermelding van contactpersoon voor meer informatie

Henk M. van Veen  
Energieonderzoek Centrum Nederland  
Unit: Energie Efficiency in de Industrie  
Group: Moleculaire ScheidingsTechnologie  
Westerduinweg 3, 1755 LE Petten, Nederland  
Postbus 1, 1755 ZG Petten, Nederland  
Tel. +31 (0) 224 56 4606  
Fax +31 (0) 224 56 8615  
[www.ecn.nl](http://www.ecn.nl)

## 9. Vermelding van de verkregen subsidie

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, regeling EOS: Lange Termijn uitgevoerd door SenterNovem.