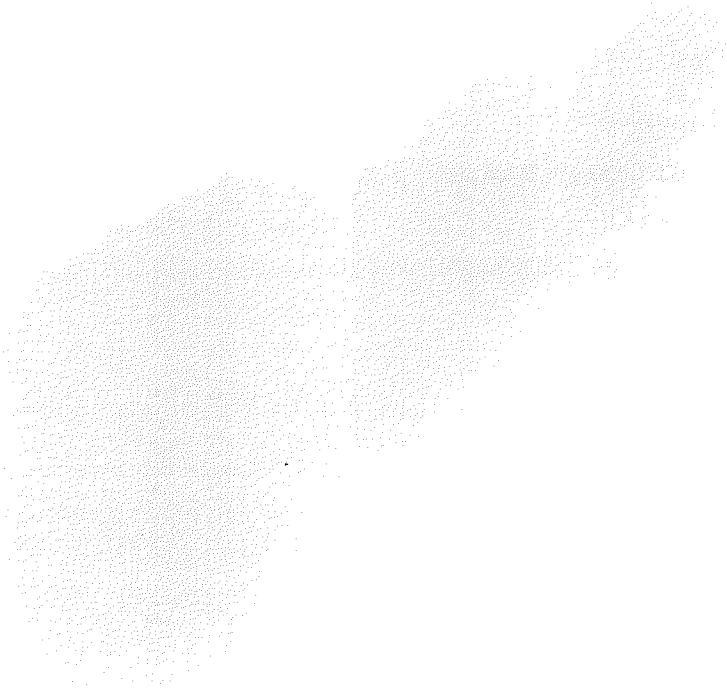


TOEPASSING VAN POLYMEERMEMBRANEN VOOR GASSCHEIDING IN KOLENVERGASSINGSINSTALLATIES

E. FRIKKEE
H.M. VAN VEEN

<u>INHOUD</u>	<u>Blz.</u>
1. INLEIDING	5
2. GASSCHEIDING IN POLYMEERMEMBRANEN	7
2.1. Inleiding	7
2.2. Microstructuur van dichte polymeren	9
2.3. Theorie van de gasscheiding in dichte polymeren	10
2.4. Polymeerstructuur en permeabiliteit	15
2.5. Permeabiliteit van enkele glasachtige polymeermembranen voor H ₂ , CO ₂ en CO	19
3. MODULE- EN PROCESONTWERP	24
3.1. Inleiding	24
3.2. Uitvoeringsvormen en module-ontwerp	25
3.2.1. Plaatvormige module	26
3.2.2. Spiraalgewonden module	26
3.2.3. Buisvormige module	27
3.2.4. Capillaire module	27
3.2.5. Holle-vezel module	28
3.2.6. Evaluatie moduleontwerp	29
3.3. Systeemontwerp	30
3.3.1. Stromingstypen langs het membraan	30
3.3.2. Systeemschakelingen	32
3.3.3. Speciale membraanconfiguraties	33
3.3.4. Temperatuureffecten bij membraangasscheiding	33
3.4. Conclusies t.a.v. economie van het membraanproces	36
4. STABILITEIT VAN POLYMEERMEMBRANEN	38
4.1. Inleiding	38
4.2. Thermische en chemische stabiliteit	39
5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES	47
6. REFERENTIES	49
7. LIJST VAN SYMBOLEN	54



1. INLEIDING

Het ECN-programma ENGINE is gericht op de energievoorziening in de toekomst. In het kader van dat programma wordt onderzoek- en ontwikkelingswerk uitgevoerd op een aantal gebieden die onderdelen zullen vormen in het beoogde schone, veilige en duurzame systeem voor energieconversie. Eén van de technische aspecten die van belang zijn bij de energievoorziening met inzet van fossiele brandstoffen, is de scheiding of zuivering van de daarbij geproduceerde gassen. Enkele voorbeelden van gasscheidingsprocessen in deze component van de energievoorziening zijn:

- zuivering van aardgas;
- zuivering van in brandstofcellen te gebruiken gassen;
- verwijdering van CO₂ uit rookgassen;
- scheiding van componenten in stookgasmengsels verkregen door kolenvergassing.

De laatstgenoemde toepassing van gasscheiding trekt de laatste jaren toenemende belangstelling. Energieconversie door vergassing van steenkool, gevolgd door elektriciteitsopwekking met stoom- en gasturbines (een zgn. KV-STEg systeem) vormt een aantrekkelijk alternatief voor een direct met kolen gestookte centrale. De getrapte conversie van kolen naar elektriciteit kan naar verwachting worden verwezenlijkt met een relatief hoog rendement en geringe uitstoot van milieubelastende afvalgassen. Een bijkomend voordeel van kolenvergassing als eerste conversiestap is de mogelijkheid uit het geproduceerde gasmengsel (H₂, CO₂, CO, H₂O) een nader te bepalen fractie H₂ af te scheiden. Dit gas kan vervolgens als secundaire energiedrager worden ingezet in andere sectoren van de energievoorziening, bijv. in brandstofcellen of in voertuigen.

Een voorafgaande studie [1] was gericht op de afscheiding van CO₂ uit het stookgas van een KV-STEg centrale met behulp van keramische membranen. Toepassing van polymere membranen kwam in die studie niet aan de orde omdat werd uitgegaan van een stookgastemperatuur van ca. 350 °C voor reiniging en scheiding. Deze membranen zouden echter wel in aanmerking komen als middel voor gasscheiding als de temperatuur van het gas lager zou zijn.

In dit rapport wordt verslag gedaan van een vervolgstudie over mogelijke toepassing van polymeermembranen voor de afscheiding van CO₂ en/of H₂ uit een stookgasmengsel bij een temperatuur van maximaal 200 °C. Met het oog op dit specifieke gebruiksdoel is een inventarisatie gemaakt van potentieel interessante polymeren. Bij de selectie van mogelijk toepasbare membraanmaterialen uit de beschikbare literatuurgegevens zijn de volgende criteria gehanteerd:

- thermische stabiliteit tot ca. 200 °C;
- goede selectiviteit voor CO₂ of H₂ ten opzichte van de andere belangrijkste componenten in het (CO₂, CO, H₂, H₂O) mengsel;
- chemische stabiliteit bij opname van CO₂ of H₂O.

De inhoud van dit verslag is als volgt ingedeeld.

Hoofdstuk 2 bevat informatie over het verband tussen de microstructuur en de permeatie-eigenschappen van dunne, dichte polymeerfilms. In hoofdstuk 3 wordt ingegaan op de vormgeving van membranen, de opbouw van modules en de samenstelling van modulesystemen. Bovendien komt de optimalisatie van het gasscheidingsproces aan de orde. De thermische en chemische stabiliteit van polymeermembranen worden behandeld in hoofdstuk 4. Hoofdstuk 5 bevat tenslotte de samenvatting en belangrijkste conclusies van de uitgevoerde inventarisatie.

2. GASSCHEIDING IN POLYMEERMEMBRANEN

2.1. Inleiding

Hoewel de scheiding van gasen met polymeermembranen al lange tijd bekend is, worden deze membranen pas sinds kort in industriële processen toegepast. Het eerste systematische onderzoek naar het transport van gasen door natuurrubber werd meer dan 120 jaar geleden uitgevoerd door Graham [2]. De doorbraak naar technologische toepassing werd in 1979 gerealiseerd met de introductie van het PRISM-systeem door Monsanto voor de terugwinning van waterstof in het ammoniak-syntheseproses. De toepassing op industriële schaal is uiteindelijk mogelijk gemaakt door de ontwikkeling van membranen met zowel goede selectiviteit als voldoende grote permeabiliteit.

In homogene, poreuze membranen zijn beide genoemde eigenschappen niet gelijktijdig te realiseren. In mesoporeuze⁺⁾ membranen is de grootte van de poriën klein ten opzichte van de gemiddelde vrije weglengte van de gasmoleculen. Het transport van gasen vindt plaats door zgn. Knudsen-diffusie van de moleculen, en het verschil in gemiddelde snelheid van moleculen met ongelijke massa M leidt tot verrijking van de lichtste gascomponent in het permeaat. De maximale scheidingsfactor voor een mengsel van twee gasen A en B wordt bepaald door de diffusie-selectiviteit $D(A)/D(B) = \sqrt{M(B)/M(A)}$.

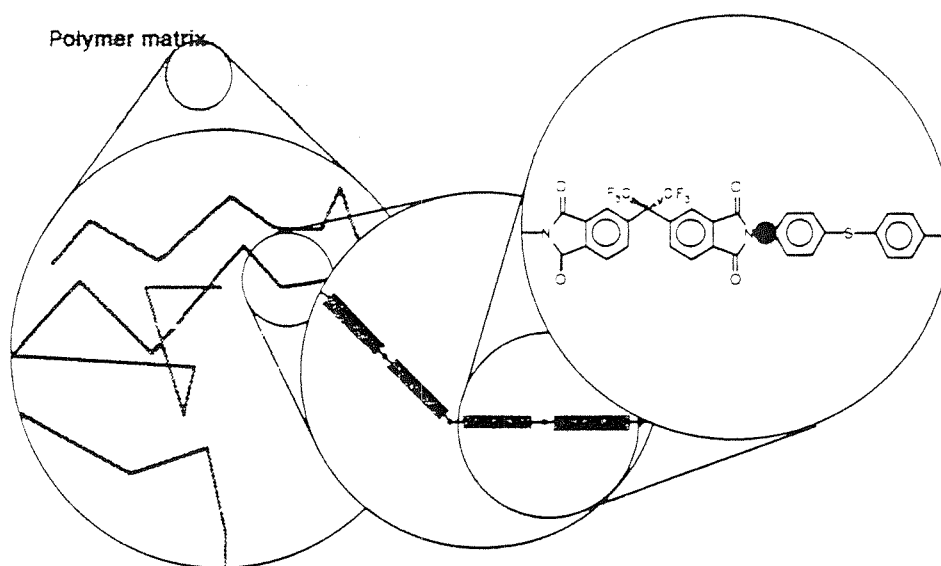
In polymeermembranen voor gasscheiding zijn de openingen van dezelfde grootte-orde als de molecuuldiameters, en het transport van gasmoleculen is dan ook een permeatieproces, bestaande uit opeenvolgende diffusiesprongen. De gasen worden gescheiden als gevolg van verschillen in oplosbaarheid en diffusiesnelheid. Behalve de molecuulafmetingen spelen ook de chemische eigenschappen van de permeërende gasen en van het membraan een rol. In principe is een goede selecti-

⁺⁾ Volgens de definitie van de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) worden poreuze materialen onderscheiden naar poriëngrootte als microporeus (< 2 nm), mesoporeus (2-50 nm) of macroporeus (> 50 nm) [K.S.W. Sing et al., Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603].

viteit te bereiken door geschikte polymeren te kiezen. In sommige typen berust de scheiding voornamelijk op verschillen in molecuuldiameter, in andere typen is de permeabiliteit voor polaire moleculen (CO , SO_2) groter dan die voor niet-polaire moleculen (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4). Het permeatietransport via sprongdiffusie verloopt veel langzamer dan het transport door Knudsen-diffusie, zodat homogene, microporeuze membranen een lagere permeabiliteit hebben dan mesoporeuze membranen. Dientengevolge is het benodigde membraanoppervlak om een acceptabele permeaatflow te bereiken te groot om economisch perspectief te bieden.

De verwezenlijking van de tegenstrijdige eisen - hoge permeabiliteit én goede selectiviteit - werd mogelijk gemaakt door de ontwikkeling van productiemethoden voor asymmetrische membranen [3]. Een dergelijk membraan is opgebouwd uit tenminste twee lagen, elke laag met een verschillende pakkingsdichtheid van de ketens. Een zeer dunne, microporeuze bovenlaag met goede selectiviteit wordt mechanisch ondersteund door een relatief dikke, mesoporeuze en dus weinig selectieve onderlaag. De permeaatflux wordt begrensd door de dichte membraanhuid, maar kan nog worden vergroot door de huid dunner te maken. In de PRISM-module wordt een asymmetrische holle polysulfonvezel als scheidingsmembraan gebruikt. De procedure om de oppervlaktelaag aan te brengen c.q. te vormen werd ontwikkeld door Henis en Tripodi [4]. Verbetering van dubbellaag-membranen is onlangs tot stand gebracht door Permea Inc., een dochterbedrijf van Monsanto [5]. Door zorgvuldige regeling van het sol-gel productieproces kan een asymmetrisch membraan worden gevormd waarvan de dichtheid in de oppervlaktelaag varieert met de diepte [6]. Membranen van dit nieuwe type zijn toegepast in PRISM-Alpha modules voor stikstofscheiding.

Op grond van de bovengenoemde ontwikkelingen mag worden verwacht dat asymmetrische membranen ook in de toekomst de beste mogelijkheden voor gasscheiding zullen bieden. Uitgangspunt voor deze inventarisatie is dan ook, een aantal microporeuze ("dichte") polymeren te zoeken die een zo goed mogelijke selectiviteit van de membraanhuid kunnen geven. Voor praktische toepassing is dit nog niet voldoende; daarvoor moet het bovendien mogelijk zijn het polymeermembraan met een asymmetrische structuur te produceren.



Figuur 2.1. Schematische structuur van een polyimide membraan op vier schalen. De stippen geven de meest flexibele buigpunten in de keten aan [7].

2.2. Microstructuur van dichte polymeren

Een polymeermembraan dat op macroscopische schaal als homogeen en dicht is te karakteriseren, is geen van beide als de membraanstructuur op kleinere schaal wordt bekeken. Figuur 2.1 geeft een schematisch beeld van een polymeermembraan bij stapsgewijze vergroting. De op onregelmatige manier geknikte, opgevouwen en samengepakte ketensegmenten vormen een grillige open microstructuur. Zelfs in de zgn. dichte polymeren is er een groot "vrij volume" V_f , bestaande uit de tussenruimtes tussen de ketens. De starheid van de segmenten tussen de buigpunten verhindert de vorming van een dichtere structuur tijdens het productieproces. Er ontstaat een niet-evenwichtstructuur, waarin delen van de polymeerketens nog enige bewegingsvrijheid hebben.

De beweeglijkheid van ketensegmenten bepaalt de mechanische flexibiliteit van het membraan als geheel, en hiermee zijn gastransporteigenschappen. Het onderscheid tussen rubberachtige en glasachtige polymeertypen is gebaseerd op de mechanische flexibiliteit. Aangezien de beweeglijkheid van ketenonderdelen in de polymeerstructuur afhan-

kelijk is van de bindingsenergie in relatie tot de temperatuur, zal een polymeer bij verhoging van de temperatuur van de glasachtige toestand overgaan in de rubberachtige toestand. De overgangstemperatuur T_g tussen beide vaste fasen vormt dan ook een goed selectie criterium om starre en flexibele polymeerstructuren te onderscheiden. Dit is van belang omdat de permeabiliteit van een glasachtig polymeermembraan veelal beter is naarmate de starheid van de structuur groter is, en T_g dus hoger ligt [8]. In § 2.4 zal blijken dat de permeabiliteit bovendien afhangt van de ruimte tussen de ketens.

2.3. Theorie van de gasscheiding in dichte polymeren

Voor beschrijving van permeatie door polymeermembranen zijn diverse theorieën voorgesteld, die zijn gebaseerd op verschillende fysische modellen. De theorieën kunnen in drie categorieën worden ingedeeld:

- niet-evenwichts thermodynamica;
- preferentiële sorptie-capillaire flow theorie;
- oplos-diffusie theorie.

We zullen hier alleen het oplos-diffusie model behandelen, omdat dit het meest wordt toegepast voor dichte membranen.

De scheiding van de componenten in een gasmengsel met een dicht polymeermembraan berust op de verschillende permeabiliteit van ongelijksoortige moleculen. Het totale permeatieproces kan als volgt worden ingedeeld [9]:

- sorptie in het membraan aan de voedingszijde;
- diffusie door het membraan;
- desorptie aan de permeaatzijde van het membraan.

In een geïdealiseerd transportmodel kan de permeabiliteit $P(A)$ van gascomponent A in het mengsel op eenvoudige manier in verband worden gebracht met de oplosbaarheidscoëfficiënt $S(A)$ en de diffusiecoëfficiënt $D(A)$:

$$P(A) = S(A) \cdot D(A) \tag{1}$$

Uitdrukking (1) geldt in werkelijkheid slechts bij benadering, omdat de veronderstellingen in het model stringent zijn:

- de interactie tussen permeërende moleculen is verwaarloosbaar;
- de eigenschappen van het membraan veranderen niet tijdens de gaspermeatie;
- de coëfficiënten D en S zijn voor elk gas over de totale membraandikte ℓ constant. Dit houdt in dat diffusie en sorptie respectievelijk verlopen volgens de wet van Fick:

$$J(A) = -D(A) \frac{\partial c(A)}{\partial x} \quad (2)$$

en de wet van Henry:

$$c(A) = S(A) \cdot p(A) \quad (3)$$

In formules (2) en (3) is $J(A)$ de gasflux in de x -richting (loodrecht op het membraanoppervlak), $c(A)$ de concentratie van het opgeloste gas en $p(A)$ de partiële gasdruk in het mengsel.

De permeabiliteit van elk gas is in deze benadering een karakteristieke membraaneigenschap, onafhankelijk van de samenstelling van het toegevoerde gasmengsel. Het is de hoeveelheid gas die per tijdseenheid, per eenheid drukverschil Δp , per eenheid membraanoppervlak, door een membraan ter dikte van een lengte-eenheid permeëert:

$$P = J \cdot \ell / \Delta p \quad (4)$$

De permeabiliteit wordt vaak uitgedrukt in de niet tot het SI-stelsel behorende eenheid Barrer:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Barrer} &= 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{NTP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}) \\ &= 3,35 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) \end{aligned}$$

De ideale permselectiviteit $\alpha^*(A/B)$ voor een binair mengsel is op het boven beschreven model gebaseerd, en kan gesplitst worden in een sorptie-selectiviteit en een diffusie-selectiviteit:

$$\alpha^*(A/B) = \frac{P(A)}{P(B)} = \frac{S(A)}{S(B)} \cdot \frac{D(A)}{D(B)} \quad (5)$$

De sorptie-selectiviteit wordt bepaald door verschillen in de kritieke temperatuur van de gassen, en mogelijke verschillen in de interactie tussen de gasmoleculen en het membraanmateriaal (bijv. als gevolg van polariseerbaarheid). De diffusie-selectiviteit in dichte membranen kan o.a. worden verklaard door de verschillen in molecuuldiameter en de beweeglijkheid van polymeerketens.

De scheiding van een binair gasmengsel kan ook worden gekarakteriseerd met de scheidingsfactor $\alpha(A/B)$, die is gedefinieerd door de verhoudingen tussen de partiële drukken van beide gascomponenten aan de voedingszijde ($x = 0$) en de permeatzijde ($x = \ell$) van het membraan:

$$\alpha(A/B) = \{p_\ell(A) \cdot p_0(B)\} / \{p_\ell(B) \cdot p_0(A)\} \quad (6)$$

Als A de snelst permeërende component is, geldt voor de drukverhoudingen $p_\ell(A)/p_0(A) > p_\ell(B)/p_0(B)$, zodat $\alpha(A/B) > 1$.

Tussen α^* en α bestaat het verband [5, 9]

$$\alpha(A/B) = \alpha^*(A/B) \left\{ 1 - \frac{p_\ell(A)}{p_0(A)} \right\} / \left\{ 1 - \frac{p_\ell(B)}{p_0(B)} \right\} \quad (7)$$

waaruit blijkt dat de scheidingsfactor kleiner is dan de permselectiviteit.

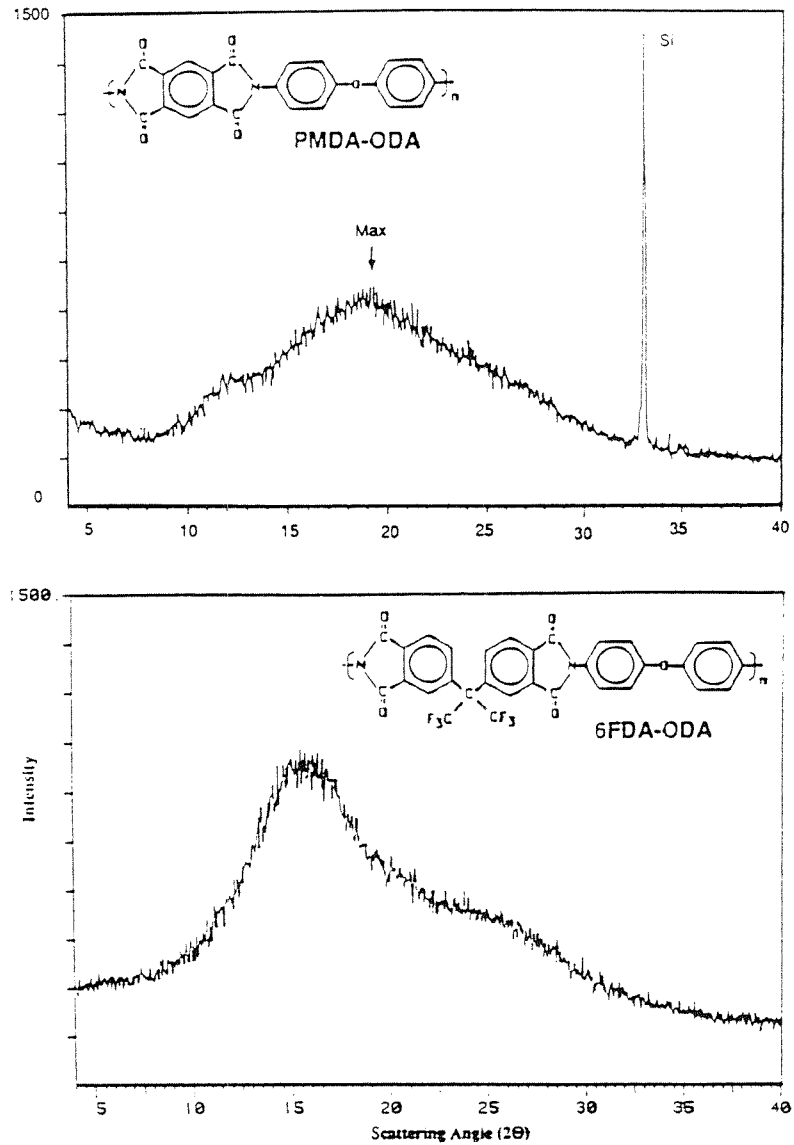
Voor de diffusie van de gasmoleculen is slechts de vrije ruimte tussen polymeerketens beschikbaar. De diffusie wordt veelal beschreven met een sprong-diffusiemodel, waarin een molecuul zich sprongsgewijs van holte naar holte beweegt. Daarvoor is telkens een lokale ketendeformatie nodig. Een diffusiesprong wordt gekenmerkt door een gemiddelde activeringsenergie die samenhangt met de molecuuldiameter σ en de gemiddelde afmeting \bar{d} van de te passeren versmallingen. Ideale scheiding van twee gassen A en B zou in dit diffusiemodel in principe

Tabel 2.1. Kinetische diameter σ_k van gasmoleculen bepaald met behulp van zeolietkristallen [10]. Met uitzondering van CO en CO₂ blijkt het verschil tussen σ_k en de Lennard-Jones diameter σ_{LJ} [11] verwaarloosbaar te zijn.

gas	He	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CO	CH ₄
σ_k (nm)	0.26	0.289	0.33	0.346	0.364	0.376	0.38
σ_{LJ} (nm)	0.258	0.292	0.400	0.343	0.368	0.360	0.382

mogelijk zijn als $\sigma(A) < \bar{d} < \sigma(B)$. Voor σ wordt in dit model niet de Lennard-Jones diameter maar de "kinetische" diameter gebruikt. Deze zijn experimenteel te bepalen met behulp van moleculaire zeefsystemen (zeolietkristallen) met goed gedefinieerde maaswijdte. Uit de gegevens in tabel 2.1 blijkt dat de kinetische diameters van H₂-, CO- en CO₂-moleculen voldoende verschillen om goede diffusie-selectiviteit te kunnen krijgen. Voorwaarde is dat de bovengenoemde gemiddelde afmeting \bar{d} van de grootteorde 0,3 nm is.

Uit figuur 2.1 blijkt dat een polymeermembraan met zijn onregelmatige open microstructuur niet te vergelijken is met een moleculair zeefstelsel. Röntgendiffractogrammen van polymeerfilms laten meestal een breed maximum zien, wat wijst op een grote spreiding in de afmeting van de tussenruimtes tussen ketens. In figuur 2.2 worden twee diffractogrammen van nauw verwante polyimiden gegeven. Uit de verstrooiingshoek waarbij de maximale intensiteit optreedt, volgt de meest voorkomende interketenafstand \bar{d} . De gekozen voorbeelden, PMDA-ODA met $\bar{d} = 0,46$ nm en 6FDA-ODA met $\bar{d} = 0,56$ nm, zijn karakteristiek voor een grote groep glasachtige polymeren met goede permselectiviteit. Uit afzonderlijke metingen van P, D en S voor sommige gassen en membranen is gebleken dat de selectieve eigenschappen voornamelijk te danken zijn aan diffusie-selectiviteit. Aangezien de molecuuldiameters σ_k in tabel 2.1 systematisch kleiner zijn dan \bar{d} , kan de conclusie worden getrokken dat \bar{d} een maat is voor de holtes in de structuur, en dat de diffusie-selectiviteit bepaald wordt door nauwere tussenruimtes. De diffractogrammen geven geen directe aanwijzing over de gemiddelde afmeting van deze verbindingen tussen holtes.



Figuur 2.2. Röntgendiffractiepatronen van twee polyimide-films, PMDA-ODA [12] en 6FDA-ODA [13]. De opnamen zijn gemaakt met Cu-K_α straling (0,154 nm). De scherpe diffractiepiek is afkomstig van het silicium substraat.

Een alternatieve benadering van het sprong-diffusieproces is de veronderstelling dat er doorgangen met gelijke diameter $d_{\min} < \sigma_k$ tussen holtes zijn. Voor een verplaatsing van een molecuul over een afstand λ tussen twee holtes moet een tunnel met een volume $\pi \sigma_k^2 \lambda / 4$ worden

gecreëerd. Als de cohesie-energiedichtheid gelijk is aan ϵ_{coh} , zal elke sprong dezelfde activeringsenergie vergen:

$$E_{\text{act}} = \frac{\pi}{4}(\sigma_k^2 - d_{\text{min}}^2)\lambda\epsilon_{\text{coh}} \quad (8)$$

en de diffusiecoëfficiënt krijgt de vorm

$$D(T, \sigma) = D_0 \exp(-E_{\text{act}}/k_B T) \quad (9)$$

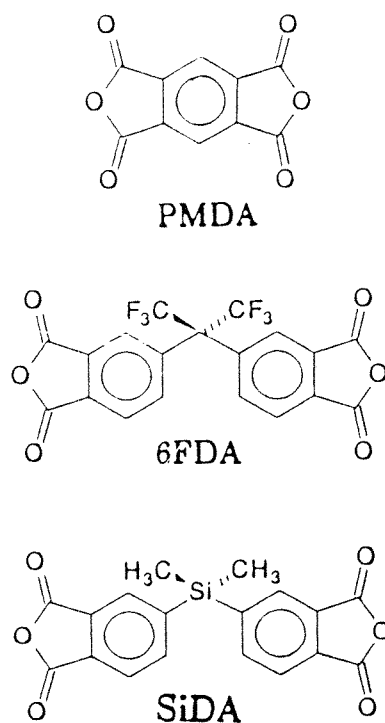
2.4. Polymeerstructuur en permeabiliteit

De mogelijkheid om de permeabiliteit en selectiviteit van een membraan te beïnvloeden door de ketenstructuur van het polymeer te wijzigen, kan worden geïllustreerd aan de hand van recent onderzoek en ontwikkelingswerk aan polyimiden [7, 12-21]. De grote belangstelling voor polyimiden hangt samen met hun goede selectiviteit, gunstige fysische eigenschappen en de vele mogelijke structuurvarianten. Hoofddoel van de researchinspanning is het vergroten van de permeabiliteit met behoud of verbetering van de selectiviteit. Verbetering van de diffusie-selectiviteit $D(A)/D(B)$ voor twee gasen A en B is bijv. te bereiken door:

- uit te gaan van monomeren met relatief veel aromatische ringen;
- substituties van zijketens;
- het aanbrengen van dwarsverbindingen tussen hoofdketens.

Deze veranderingen leiden in het algemeen tot een grotere starheid in de ketenstructuur (d.w.z. een toename van T_g) en een toename van het vrije volume. Als gevolg hiervan zal de permeabiliteit meestal toenemen [8]. In het volgende wordt een overzicht gegeven van het resultaat van de twee eerstgenoemde strategieën voor polyimiden.

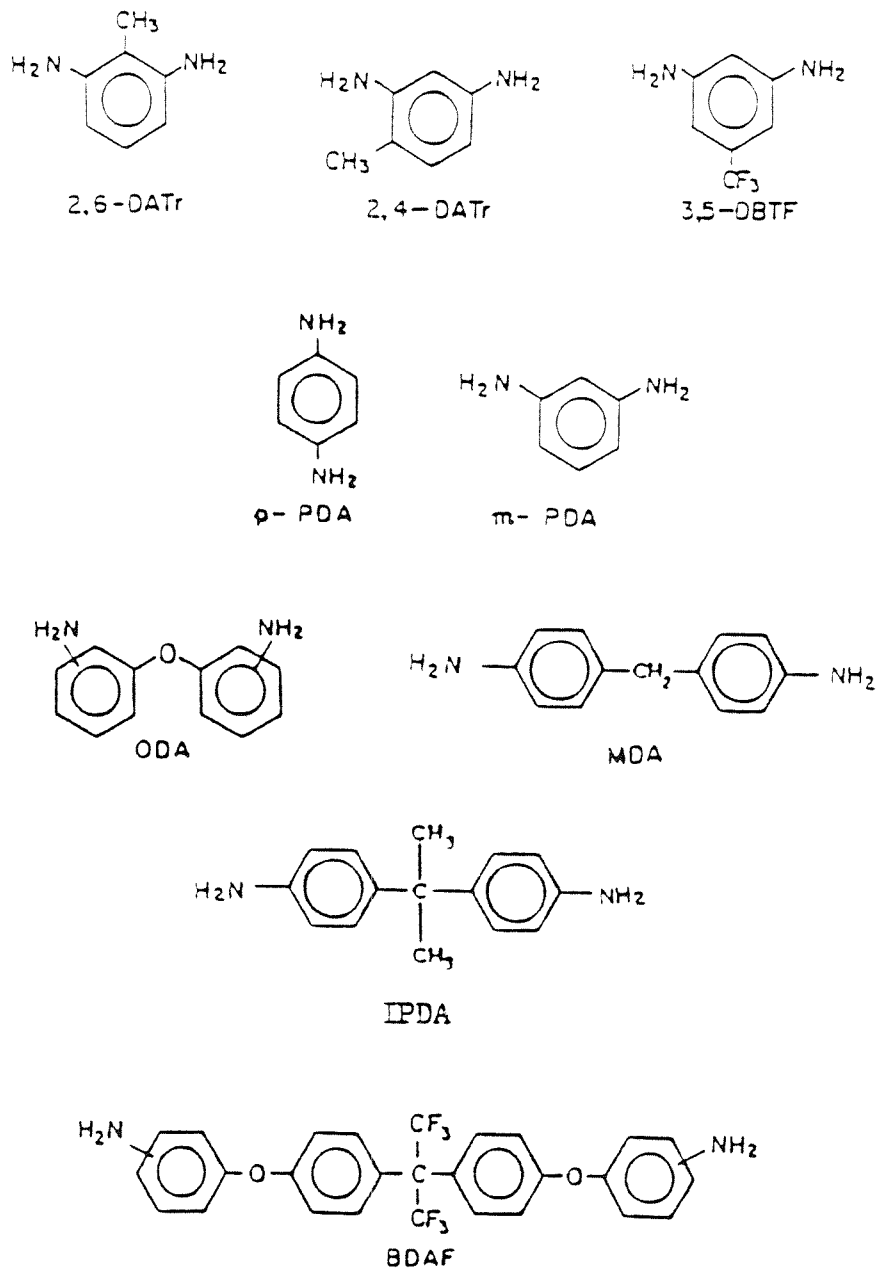
Polyimiden worden gesynthetiseerd uit aromatische dianhydride en diamine monomeren (zie figuren 2.3 en 2.4). Voor de dianhydriden wordt meestal een keuze gemaakt uit de varianten PMDA, 6FDA en SiDA. Combinatie met een van de vele mogelijke diamine monomeren geeft een grote variatie in membraaneigenschappen, als gevolg van het al of niet aanwezig zijn van zijketens (H, CH_3 , CF_3), het aantal ringen per mono-



Figuur 2.3. Structuur van dianhydride-monomeren gebruikt voor de synthese van polyimiden

meer, of verandering in de binding tussen ringen. Tabel 2.2 geeft een samenvatting van de eigenschappen voor een aantal polyimidemembranen. Ter vergelijking van de gasscheiding in deze membranen zijn de permeabiliteiten voor zuiver H_2 en CO_2 , en de daaruit berekende permselectiviteit $\alpha^*(\text{H}_2/\text{CO}_2)$ opgenomen. Bij het ontbreken van permeatiegegevens voor H_2 , kunnen deze worden geschat door de resultaten voor He te gebruiken. Uit een aantal publikaties over de permeatie van H_2 en He door glasachtige polymeermembranen [8, 13, 14] blijkt dat de permeabiliteiten $P(\text{H}_2)$ en $P(\text{He})$ minder dan 15% verschillen, waarbij de permeabiliteit voor He het grootst is.

In aansluiting op de gegevens in tabel 2.2 kunnen nog enkele kanttekeningen worden gemaakt t.a.v. de betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van permeatie-experimenten. Soms komen grote afwijkingen voor tussen experimentele resultaten voor hetzelfde type membraan. Een voorbeeld hiervan zijn de PMDA-4,4'-ODA membranen, gemaakt door Kim et al. [13] en Stern et al. [15], waarvoor de permeabiliteit van CO_2 ,



Figuur 2.4. Structuur van diamine-monomeren gebruikt voor de synthese van polyimiden

O_2 , N_2 en CH_4 gemiddeld een factor 2,4 verschillen. Waarschijnlijk is dit het gevolg van verschillende bereidingsprocedures, waardoor de microstructuur van de membranen niet hetzelfde is. De karakterisering

van een membraan door zijn dichtheid, glasovergangstemperatuur en interketenafstand \tilde{d} is dus nog niet voldoende om de permeabiliteit te voorspellen. Commerciële PMDA-4,4-ODA membranen, die met de merknaam KAPTON door DuPont worden geproduceerd, hebben een lagere permeabiliteit voor CO_2 dan de in tabel 2.2 opgenomen membranen: $P(\text{CO}_2) = 0,3$ Barrer. Vermoedelijk wordt in KAPTON-membranen tijdens het productieproces een voorkeursoriëntatie van ketens gecreëerd [15]. Afgezien van de systematische verschillen als gevolg van de productiemethode, moet rekening worden gehouden met toevallige fouten van ca. 10% in de permeabiliteitscoëfficiënten. De bron van deze onzekerheid is de meting van de membraandikte.

Ondanks bovengenoemde onzekerheidsmarges is er verband te leggen tussen de structurele en permeatie-eigenschappen van de polyimide-membranen. De grootste permeabiliteit wordt bereikt in membranen met zowel een hoge glasovergangstemperatuur als een grote interketenafstand \tilde{d} . De permselectiviteit $\alpha^*(\text{H}_2/\text{CO}_2)$ blijkt maar weinig te variëren door de structurele substituties en ligt tussen 2 en 3,4.

Het afwijkende gedrag van de PMDA-3,3-ODA en 6FDA-3,3-ODA membranen in vergelijking met de PMDA-4,4-ODA en 6FDA-4,4-ODA membranen toont aan hoe drastisch de permeabiliteit van een ogenschijnlijk klein verschil in binding tussen monomeren kan afhangen [15].

Volgens het sprong-diffusiemodel wordt de temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt $D(T, \sigma)$ met de Arrhenius-vergelijking (9) beschreven. Als de oplosbaarheidscoëfficiënt S niet met de temperatuur varieert, zal de permeabiliteit $P(T)$ voor een willekeurig gas met stijgende temperatuur toenemen volgens $\exp(-E_{\text{act}}/k_B T)$. Voor diverse polyimiden is dit verband aangetoond in het temperatuurgebied van 30 tot 200 °C [14, 18]. Door de permeabiliteit in een Arrhenius-grafiek uit te zetten (zie figuur 2.5) kan voor elk gas de activeringsenergie E_{act} bepaald worden uit de helling van de rechte lijn. Voor H_2 , O_2 , N_2 en CH_4 vinden Buys et al. [18] respectievelijk de volgende waarden: $E_{\text{act}} = 18,8, 23,0, 27,5$ en $31,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Het voorspelde verband (8) tussen E_{act} en de kinetische molecuuldiameter σ_k blijkt redelijk op te gaan, afgezien van de volgende uitzonderingen. Voor H_2 en He zijn de gemeten activeringsenergieën ongeveer gelijk en

groter dan verwacht volgens (8). Voor CO ligt de waarde E_{act} in tussen die van N_2 en O_2 , in afwijking van de volgorde in diameters σ_k (zie tabel 2.1).

2.5. Permeabiliteit van enkele glasachtige polymeren voor H_2 , CO_2 en CO

Uit het overzicht in tabel 2.2 blijkt dat voor polyimiden de optimale combinatie van permeabiliteit en selectiviteit gevonden wordt voor structuren met een starre ketenconfiguratie (hoge T_g) en veel ruimte tussen de ketens (relatief grote \tilde{d}). De inventarisatie van permeatiegegevens voor H_2 , CO_2 en CO uit de literatuur is dan ook beperkt tot een aantal glasachtige polymeren met hoge T_g . Voor enkele polymeren moest de permeabiliteit voor CO worden geschat. Daartoe is gebruik

Tabel 2.2. Overzicht van eigenschappen van geselecteerde polyimide-membranen: dichtheid ρ , glastemperatuur T_g , interketenafstand \tilde{d} , permeabiliteit voor H_2 (He) en CO_2 bij 35 °C. Met *) aangegeven resultaten gelden voor He i.p.v. H_2 .

type polymeer	ρ (g/cm ³)	\tilde{d} (nm)	T_g (°C)	$P(H_2)$ (Barrer)	$P(CO_2)$	α^* (H_2/CO_2)	ref.
PMDA-4,4-ODA	1,402	0,46		8,0 ^{*)}	2,71	2,95 ^{*)}	13
PMDA-MDA	1,352	0,49		9,4 ^{*)}	4,3	2,19 ^{*)}	13
PMDA-IPDA	1,285	0,55		37,1 ^{*)}	26,8	1,38 ^{*)}	13
PMDA-4,4-ODA	1,409	0,45	400	3,0	1,14	2,63	15
PMDA-3,3-ODA	1,414	0,44	287	3,6	0,50	7,20	15
PMDA-3BDAF	1,417	0,44	235	19,0	6,12	3,10	15
PMDA-4BDAF	1,431	0,50	310	24,0	11,8	2,03	15
6FDA-4,4-ODA	1,437	0,53	288	52,5	22,0	2,38	15
6FDA-3,3-ODA	1,435	0,47	244	14,0	2,10	6,67	15
6FDA-3BDAF	1,446	0,50	224	21,0	6,30	3,33	15
6FDA-4BDAF	1,438	0,53	262	46,0	19,0	2,42	15
6FDA-p-PDA	1,471	0,56	305	23,0	11,8	1,95	15
6FDA-m-PDA	1,471	0,51	285	20,3	8,23	2,47	16
6FDA-3,5-DBTF	1,512	0,49	284	58,6	21,64	2,71	16
6FDA-2,4-DATr	1,427	0,55	342	87,2	28,63	3,05	16
6FDA-2,6-DATr	1,420	0,56	372	106,6	42,52	2,51	16
SiDA-4,4-ODA	1,287	0,52	267	10,7	3,31	3,23	17
SiDA-p-PDA	1,301	0,54	314	9,4	2,75	3,42	17

gemaakt van publikaties waarin de permeabiliteit van alle drie gassen wordt gerapporteerd [14, 21, 22]. Het blijkt dat voor de onderzochte dichte membranen de volgende verhouding tussen permselectiviteiten bij benadering constant is:

$$\frac{\ln \alpha^*(O_2/N_2)}{\ln \alpha^*(CO/N_2)} = 2,8 \pm 0,2 \quad (10)$$

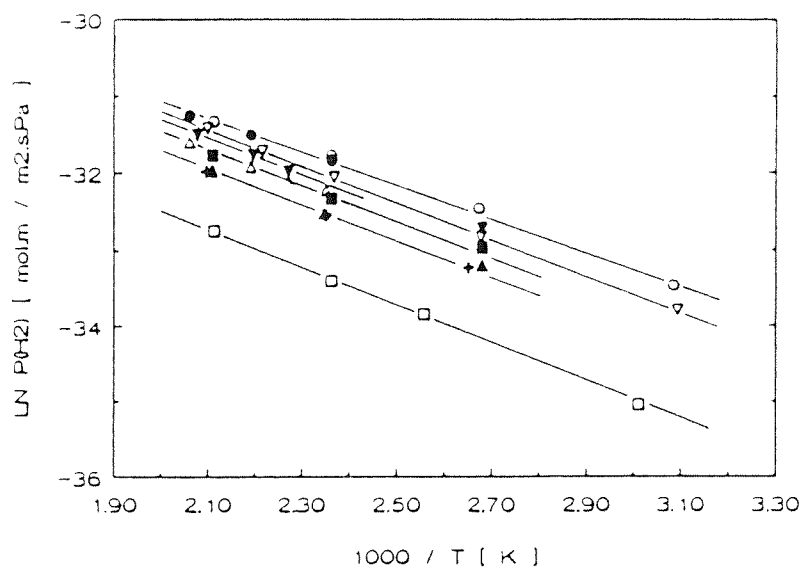
De waarden voor $\alpha^*(H_2/CO)$ in tabel 2.3 zijn voor een aantal polymere membranen berekend met behulp van formule (10) en gerapporteerde permeabiliteiten van N_2 , O_2 en H_2 .

De veronderstelling dat de constante verhouding (10) in het algemeen geldt voor dichte membranen, is gebaseerd op het sprong-diffusiemodel, waarbij de activeringsenergie (8) evenredig is met het kwadraat van de molecuuldiameter. Met de aanname dat de verhouding van de oplosbaarheidscoëfficiënten $S(O_2)$ en $S(CO)$ in verschillende polymeren bij benadering gelijk is, volgt uit de algemene relatie (1) en de formules (8) en (9) voor sprongdiffusie:

$$\frac{\ln \alpha^*(O_2/N_2)}{\ln \alpha^*(CO/N_2)} \approx \frac{\sigma^2(N_2) - \sigma^2(O_2)}{\sigma^2(N_2) - \sigma^2(CO)} \quad (11)$$

Uit de experimenteel bepaalde waarde van de verhouding kan de diameter van het CO-molecuul worden afgeleid door hetzij de kinetische diameters, hetzij de Lennard-Jones diameters van O_2 en N_2 uit tabel 2.1 in (11) te substitueren. De resultaten, respectievelijk $\sigma(CO) = 0,358 \pm 0,001$ nm en $0,359 \pm 0,001$ nm, komen goed overeen met de bekende Lennard-Jones diameter (zie tabel 2.1). Blijkbaar is voor CO de Lennard-Jones diameter een betere maat dan de kinetische diameter bij het transport via sprongdiffusie.

De resultaten in tabel 2.3 hebben betrekking op permeatie van zuivere gassen door homogene polymeerfilms met een dikte van 25-100 μ m bij een temperatuur van 35-50 °C. Voor de meeste gassen is de permeabiliteit vrijwel onafhankelijk van het drukverschil over het membraan. Een uitzondering wordt gevormd door CO_2 , waarvoor de permeabiliteit in een aantal polymeertypen afneemt bij toename van het drukverschil.



Figuur 2.5. Permeabiliteit van H₂ als functie van de temperatuur in diverse polyimiden [18]. De resultaten voor PMDA-4,4-ODA zijn weergegeven door open cirkels.

Tabel 2.3. Permeatie-eigenschappen van enkele glasachtige polymeer-membranen voor H₂, CO₂ en CO. De met +) aangegeven waarden zijn door interpolatie geschat [formule (10)].

type polymeer	P(H ₂) (Barrer)	α*(H ₂ /CO)	α*(H ₂ /CO ₂)	ref.
celluloseacetaat	12	40	2,0	5
polysulfon	13	40	2,2	5
polycarbonaat (PCZ)	9,1	46,5 +)	4,1	23
polycarbonaat (PC)	13,3	23,0 +)	2,0	23
polycarbonaat (HFPC)	42,9	15,4 +)	1,8	23
polysulfonamide	3-4,5	50-139		24
polyaniline (HCl)	7,5	1060 +)		25
polyimides				
BPDA-MASN	2,9	250	16,1	21
BPDA-NDA	4,0	144	8,5	21
BPDA-BAPS	9,6	60	3,4	21
6FDA-4,4-ODA	52,5	31,2 +)	2,4	15
6FDA-2,6-DATr	106,6	27,8 +)	2,5	16
mesoporeuze membranen (Knudsen-diffusie)		3,7	4,7	

Het beperkte aantal gegevens over permeatie van gasmengsels door homogene polyimide films laat zien dat de permeatie van componenten van een mengsel weinig lager is dan die van zuivere gassen [12, 13].

De gegevens in tabel 2.3 tonen aan dat permselectiviteiten $\alpha^*(H_2/CO)$ in de orde 100-1000 bereikbaar zijn, terwijl de permselectiviteit voor H_2/CO_2 mengsels slechts in enkele gevallen beter is dan bij ideale scheiding in mesoporeuze membranen. De hoogste waarden voor $\alpha^*(H_2/CO)$ kunnen worden verwacht in speciaal behandelde polyaniline-films [25]. Na de eerste bereidingsstap worden de films gedoteerd met tegenionen (F^- , Cl^- , Br^- of I^-), waardoor de interketenafstanden worden vergroot. Na verwijdering van de tegenionen behoudt het membraan de opgerekte microstructuur. Vervolgens kan een gunstige combinatie van selectiviteit en permeabiliteit worden gekozen door de ruimtes gedeeltelijk op te vullen met nieuwe dotering. De resultaten in tabel 2.3 werden verkregen na een tweede dotering met Cl^- tot een vulling met 36 tegenionen per 100 ring-stikstof atomen. Uit de gepubliceerde resultaten $P(H_2) = 7,5$ Barrer, $\alpha^*(H_2/N_2) = 3590$, $\alpha^*(O_2/N_2) = 30$ is de permeabiliteit van CO op de eerder beschreven wijze geschat: $P(CO) = 0,0071$ Barrer, $\alpha^*(H_2/CO) = 1060$. Bij herhaling van de metingen na een tijdsverloop van enkele weken bleek de permeabiliteit minder dan 5% veranderd te zijn.

Het kan soms moeilijk of onmogelijk zijn van een polymeer met gunstige eigenschappen een asymmetrisch membraan te produceren. In de lite-

Tabel 2.4. Permeatie-eigenschappen van enkele asymmetrische holle-vezel membranen

type membraan	$10^6 \times P/\ell, H_2$ ($cm^3/cm^2 \cdot s \cdot cm \text{ Hg}$)	$\alpha^*(H_2/CO)$	T ($^{\circ}C$)	ref.
polyimide (composiet), UBE	61	68	100	5
polyimide (composiet), UBE	25	91	60	5
polysulfon (composiet) PERMEA	60	35	35	5
polyetherimide (composiet)	71	104	25	26
co-polyimide (asymmetrisch)	45	42	80	21
co-polyimide (asymmetrisch)	13,5	61	80	21

ratuur is dan ook slechts een beperkte hoeveelheid informatie over toepassingen van polymeren in membraanmodules te vinden. In tabel 2.4 zijn een aantal resultaten voor (deels commerciële) holle-vezel membranen samengevat. Aangezien de dikte van de dichte toplaag niet precies bekend is wordt de permeatie gekarakteriseerd door P/l , uitgedrukt in de eenheid $\text{cm}^3(\text{NTP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$.

In het kader van een contractonderzoek [26] speciaal gericht op scheiding van de componenten in synthesegas, is ook werk gedaan aan de scheiding van CO_2 uit een (H_2 , CO_2) mengsel. Voor dat doel is een poly(ether-ester-amide) membraan met een permselectiviteit $\alpha^*(\text{CO}_2/\text{H}_2) \approx 8$, gebruikt. De selectiviteit blijkt van de druk van het toegevoerde mengsel af te hangen (zie figuur 4.4). Een mengsel van 50% CO_2 /50% H_2 , aangevoerd bij 23 °C en 500 psig (35 bar), levert een permeaat van 85% CO_2 /15% H_2 op.

3. MODULE- EN PROCESONTWERP

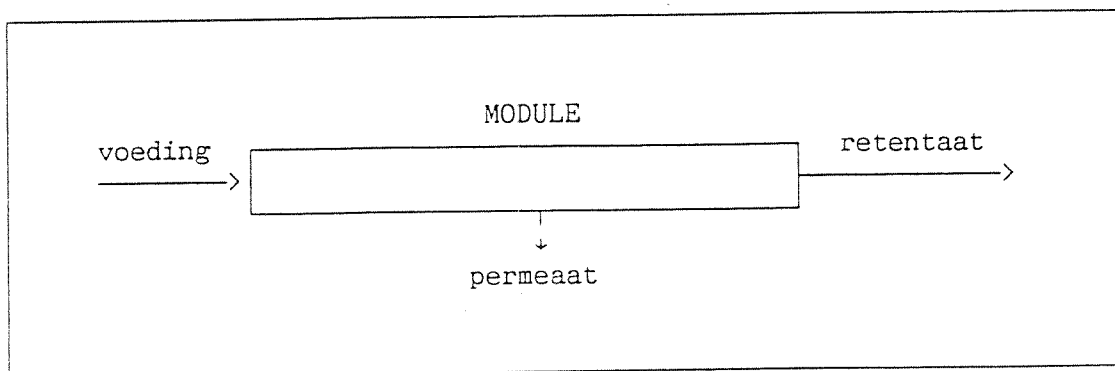
3.1. Inleiding

Polymeermembranen kunnen vervaardigd worden als vlakke platen of als buisvormige membranen, waarbij de structuur van deze membranen - symmetrisch, asymmetrisch of composiet - van wezenlijk belang is voor de uiteindelijke permeabiliteit en sterkte van de membranen. Daarnaast zal de unit waarin de membranen ondergebracht worden en het systeem waarin deze module of modules gevat zijn optimaal gekozen moeten worden om een zo hoog mogelijk rendement van de membranen te verkrijgen. In figuur 3.1 is een simpele weergave van een membraanmodule gegeven.

Vaak valt de hoeveelheid aandacht die wordt besteed aan het module- en systeemontwerp in het niet bij de ontwikkeling van de membraanmaterialen, terwijl juist een goed ontwerp van wezenlijk belang is voor optimale bedrijfsvoering van het scheidingsproces.

De twee belangrijkste doelen van een membraanmodule zijn:

1. Zorgen dat de voeding zo stroomt dat deze zo goed mogelijk in contact komt met het membraanoppervlak en dat de in- en uitstroom van de gassen (of vloeistoffen) zo efficiënt mogelijk is.
2. Een zo groot mogelijk membraanoppervlak in een zo klein mogelijk volume aanbrengen.



Figuur 3.1. Schematische weergave membraanmodule

De meeste module- en systeemconfiguraties worden gekozen op basis van economische overwegingen, terwijl aspecten als type van scheidingsprobleem, gemak van schoonmaken (bij filtratietoepassingen), gebruiksgemak, eenvoud van operatie, compactheid en afmetingen van het systeem en gemak van vervangen van de membranen vaak op de tweede plaats komen.

Bij het ontwerp van een membraanmodule of -proces zijn de volgende variabelen van belang [27, 28, 29]:

- langsstroomsnelheid;
- stromingsprofiel;
- verhouding voedingsstroom/permeaatstroom;
- membraanoppervlak;
- verhouding membraanoppervlak/systeemvolume;
- drukverhouding over het membraan;
- temperatuur.

In dit hoofdstuk komen de meest gangbare module- en systeemconfiguraties voor polymeermembranen voor gasscheiding aan de orde. De verschillende stromingsprofielen worden kort besproken en de invloed van de genoemde variabelen zal, voor zover bekend voor gasscheidingsprocessen, worden behandeld.

3.2. Uitvoeringsvormen en moduleontwerp

Bij polymeermembranen voor het scheiden van gassen wordt nagenoeg altijd uitgegaan van een dichte polymeerfilm op een poreuze drager (asymmetrisch membraan), waarbij deze dichte laag zorg draagt voor de uiteindelijke scheidende werking van het membraan. Eventueel kan dit een composietmembraan zijn. De weerstand voor gastransport in deze dichte polymeerfilm is vele malen hoger dan in de poreuze drager zodat gestreefd wordt naar een zo dun mogelijke dichte membraanlaag. Deze asymmetrische membranen kunnen vervaardigd worden als vlakke plaat of in een buisvormige configuratie. Afhankelijk van de afmeting en opbouw van deze twee configuraties is er een vijftal modulaire uitvoeringen mogelijk. Deze modules zullen hieronder verder worden besproken [27, 28, 29].

3.2.1. Plaatvormige module

In figuur 3.2 is een schematische weergave van een plaatvormige module gegeven.

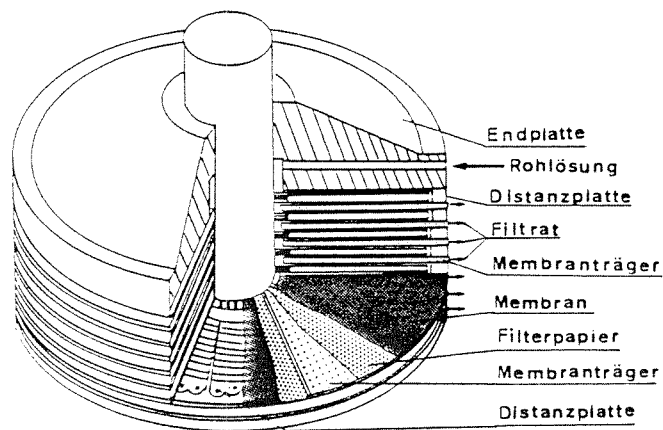
Bij deze opbouw liggen de permeatzijden van twee vlakke membranen, met daartussen een poreuze drager die zorg draagt voor de afvoer van het permeaat, tegen elkaar. Dit wordt als een 'sandwich' opgebouwd, met tussen iedere combinatie van membraan-drager-membraan een kanaal voor de aanvoer van de voeding. Tussen ieder voedings- en permeaat-compartiment wordt een 'spacerplaat' aangebracht. Dit geheel wordt vervolgens als een 'stack' opgebouwd en tussen twee eindplaten geplaatst.

Voordeel van deze opbouw is dat de membranen relatief eenvoudig uit te wisselen zijn. Nadelen zijn de relatief hoge kosten en het relatief kleine membraanoppervlak ten opzichte van het systeemvolume.

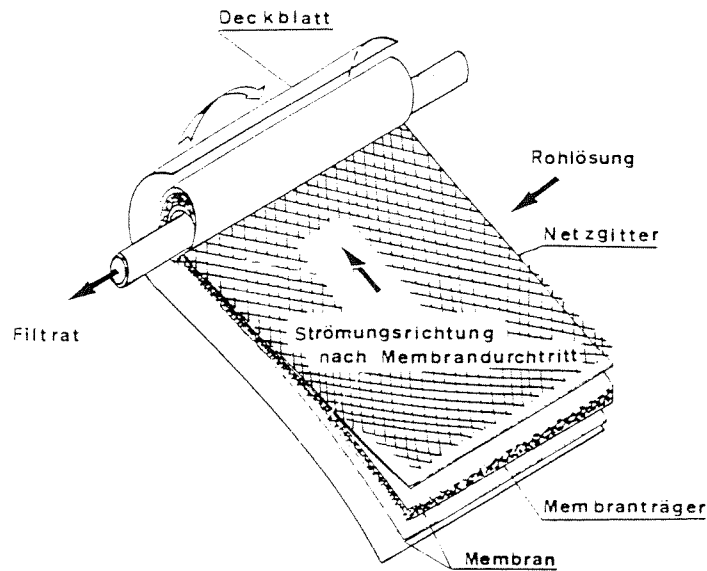
3.2.2. Spiraalgewonden module

Een spiraalgewonden module is in feite een plaatvormige opbouw die rondom een afvoerpijp voor het permeaat is gewikkeld (zie figuur 3.3).

Door deze opbouw is het mogelijk een filtratie-eenheid te bouwen die qua kosten en compactheid gunstiger is dan een vlakke-plaat module.



Figuur 3.2. Schematische weergave vlakke-plaat module [29]



Figuur 3.3. Spiraalgewonden module [29]

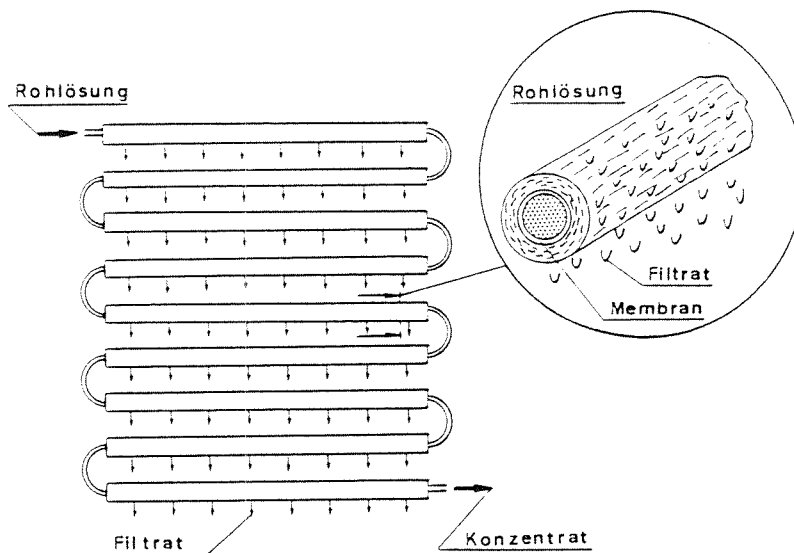
Een probleem kan echter zijn het verkrijgen van optimale stromingscondities langs het membraanoppervlak.

3.2.3. Buisvormige module

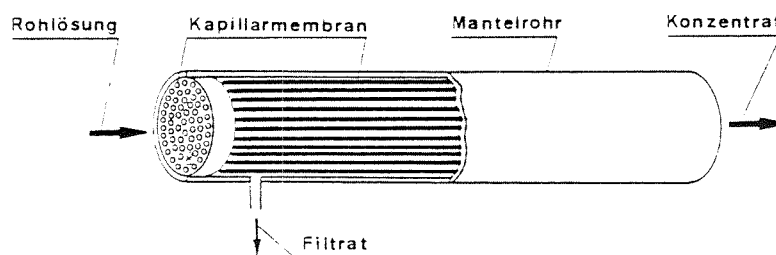
In tegenstelling tot capillaire en holle-vezel modules (zie verder) is een buisvormig membraan niet zelfdragend (fig. 3.4). De membranen worden in een poreuze stalen, keramische of kunststof buis geplaatst, waarbij de diameter meestal groter is dan 1 cm. Vaak wordt een aantal van deze buizen in een module gevat. Nadeel van deze opbouw is de lage membraanoppervlakte/modulevolume verhouding en de relatief hoge investeringskosten. Voordeel is dat de concentratiepolarisatie (meer van belang bij vloeistofscheiding dan bij gasscheiding) beter in de hand is te houden, doordat de voedingsstroom goed te regelen is.

3.2.4. Capillaire module

Hiertoe worden capillaire membranen gebruikt met een diameter van ca. 0.5 - 1.5 mm. Deze zelfdragende membranen hebben een asymmetrische structuur met de scheidende laag aan de binnenzijde of aan de buitenzijde van het capillair, dit afhankelijk van bijvoorbeeld voedingsdruk, drukval en type membraan dat voor de scheiding voorhanden is.



Figuur 3.4. Buisvormige module [29]



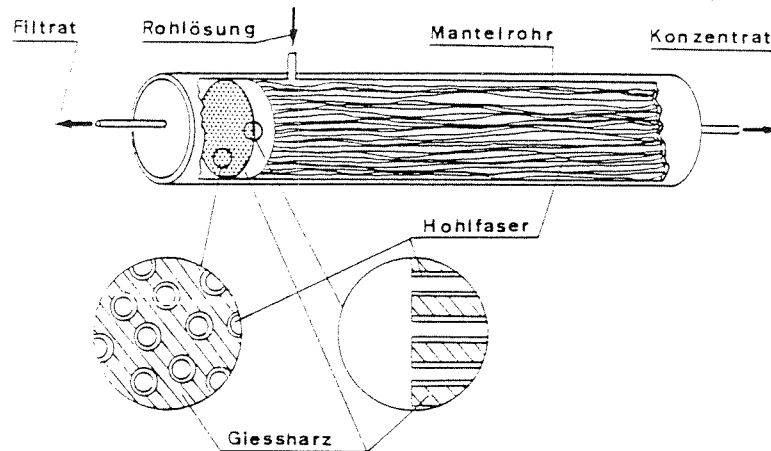
Figuur 3.5. Capillaire module [29]

De capillairen worden meestal als bundels samengevoegd waarbij de uiteinden m.b.v. lijm, kit of hars worden verbonden met de rest van de module (zie figuur 3.5).

Voordelen van deze configuratie zijn de relatief grote oppervlakte/volume verhouding en de eenvoudige regeling van de voedingsstroom. Nadeel van deze membranen is dat ze geen hoge drukval (maximaal ca. 5 bar) kunnen verdragen.

3.2.5. Holle-vezel module

De opbouw van de holle-vezel module is analoog aan de capillaire module (zie figuur 3.6). De membraanvezels hebben een uitwendige diameter van ca. 100 μm .



Figuur 3.6. Holle-vezel module [29]

Voordeel van deze dunne zelfdragende membranen is dat ze drukvallen van wel 50 bar (van buiten naar binnen) kunnen weerstaan en dat de pakkingsdichtheid zeer hoog is. Ook is de prijs relatief laag. Zeker bij hoge drukken en hoge gasstroomsnelheden dient de voeding aan de buitenzijde aangevoerd te worden (membraanlaag aan de buitenzijde) omdat anders de drukverliezen door de dunne kanalen erg groot zullen zijn.

3.2.6. Evaluatie moduleontwerp

Zoals al eerder is gemeld vindt de keuze van de module vaak plaats op grond van economische overwegingen, waarvoor echter niet geldt dat de goedkoopste ook de beste keuze is. Het type applicatie bepaalt welke module gebruikt dient te worden.

In tabel 3.1 wordt een overzicht gegeven van de verschillende modules c.q. membraanconfiguraties. In deze tabel worden de resultaten gegeven die zowel voor gasscheiding als voor filtratietoepassingen (vervuilingsgedrag) van belang zijn.

Voor gasscheidingstoepassingen wordt meestal gekozen voor de holle-vezel configuratie, omdat de pakkingsdichtheid zeer hoog is en omdat de operationele kosten en investeringskosten laag tot zeer laag zijn.

Tabel 3.1. Vergelijking van mogelijke membraanconfiguraties [27]

	buis	plaat	spiraal	capillair	holle vezel
pakkingsdichtheid	laag	----->	----->	----->	zeer hoog
investeringskosten	hoog	----->	----->	----->	laag
vervuilingsgedrag	laag	----->	----->	----->	zeer hoog
reiniging	goed	----->	----->	----->	slecht
operationele kosten	hoog	----->	----->	----->	laag
vervangbaarheid membranen	ja/nee	ja	nee	nee	nee

De nadelen van hoog vervuilingsgedrag en slechte reiniging zijn bij gasscheidingstoepassingen van minder belang. Omdat de membranen moeilijk vervangbaar zijn dient bij een bepaalde applicatie de stabiliteit van de membranen gegarandeerd te zijn.

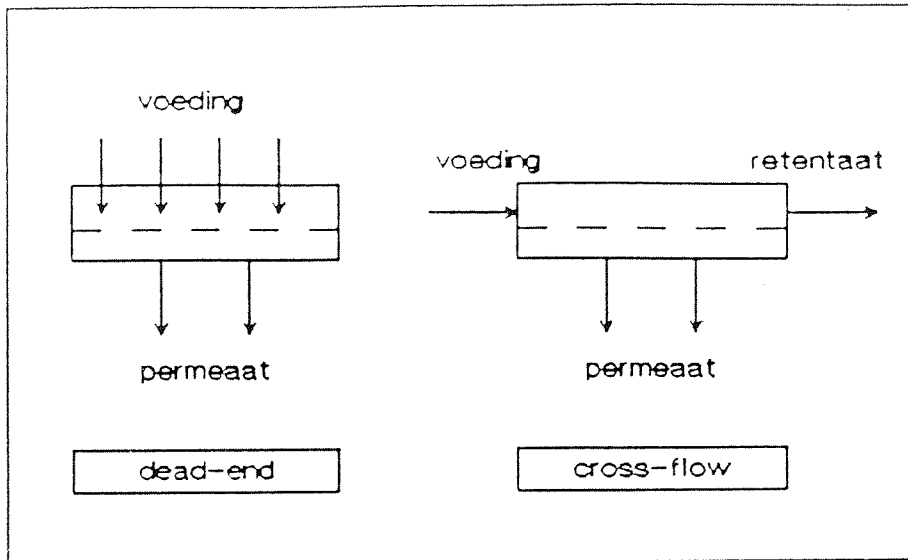
3.3. Systeemontwerp

3.3.1. Stromingstypen langs het membraan

Van direct belang bij de keuze en ontwikkeling van de membranen en modules voor gasscheiding is het ontwerp van het systeem en de systeemschakelingen voor het scheidingsproces. Onder dit systeem of de schakeling van systemen wordt verstaan de module of een aantal modules die op een bepaalde wijze met elkaar verbonden zijn en de wijze waarop de verschillende stromen van voeding, permeaat en retentaat door deze module en langs de membranen stromen.

Het meest simpele systeemontwerp is een 'dead-end' filtratie (zie figuur 3.7). Bij deze 'dead-end' filtratie wordt het retentaat niet afgevoerd, waardoor de concentratie van de tegengehouden deeltjes in de voeding toeneemt met als gevolg dat de permeaatflux afneemt. Dit ontwerp wordt ondanks de lage flux toch nog regelmatig gebruikt bij microfiltratie.

Voor industriële applicaties en gasscheidingsapplicaties wordt meestal cross-flow als systeemontwerp gebruikt (zie figuur 3.7). Hierbij stroomt de voeding langs het membraan en als gevolg van permeatie verandert de concentratie van de te scheiden component als functie



Figuur 3.7. Schematische weergave van twee systeemontwerpen

van de afstand langs het oppervlak. De voedingsstroom wordt gescheiden in een produkt- of permeaatstroom en een retentaatstroom.

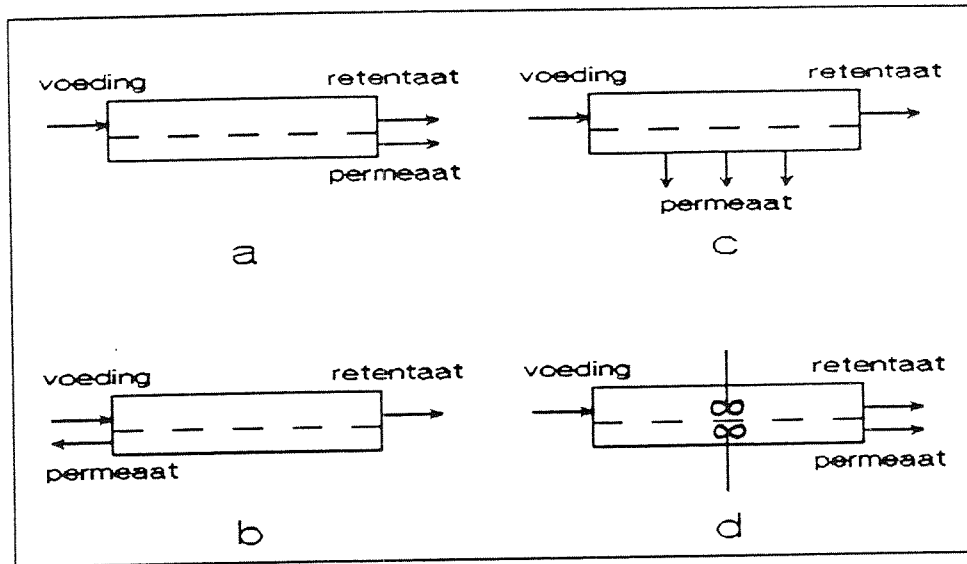
Door een goed moduleontwerp, systeemontwerp en de keuze van de juiste langsstroomsnelheden is de afname van de flux als gevolg van vervuiling van het membraan (of concentratie-polarisatie) redelijk onder controle te houden.

In een cross-flow (cross-flow is hier een verzamelnaam) systeem kan een viertal typen onderscheiden worden, afhankelijk van de stromingsrichting van de voeding en het permeaat. Het gaat hierbij om de typen (zie figuur 3.8):

- A. co-current (meestroom)
- B. countercurrent (tegenstroom)
- C. cross-flow
- D. perfect mixing

In het algemeen worden bij de counter-current flow de beste gaspermeatie en gasscheidingseigenschappen verkregen.

Eén van de laatste ontwikkelingen om de vervuiling aan het oppervlak van het membraan te verminderen is gebruik te maken van transversaal aangestroomde membraanvezels, waardoor de turbulentie die hierbij in de voedingsstroom opgewekt wordt zorgt voor een sterke vermindering van de vervuilingsgraad [30].



Figuur 3.8. Diverse stromingstypen in een cross-flow systeem [27]

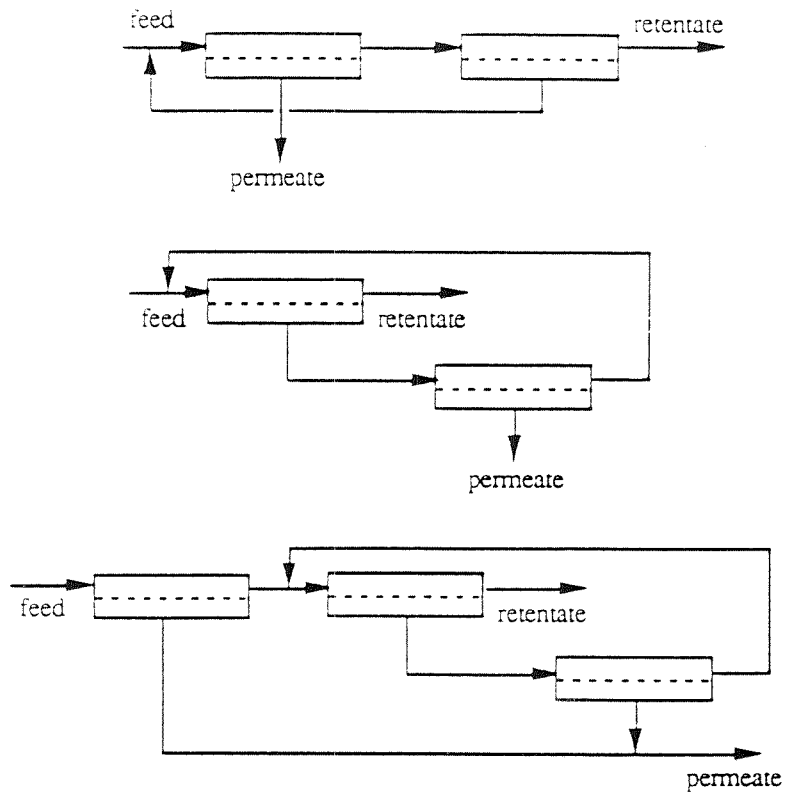
Of dit concept ook grote voordelen heeft in het geval van gasscheiding is onduidelijk. Nadeel van deze methode is de lastige wijze van constructie van de module.

3.3.2. Systeemschakelingen

Goed moduleontwerp en de juiste keuze van het type stroming langs het membraan zijn samen met de selectiviteit en permeabiliteit van het membraan belangrijke parameters voor het verkrijgen van de gewenste componentverrijking. Het kan echter voorkomen dat bijvoorbeeld de selectiviteit van het membraan niet voldoende is, zodat óf een te lage produktzuiverheid dan wel een te lage recovery wordt verkregen. Een oplossing hiertoe is een verbetering van het membraan of, wanneer dit niet mogelijk is, het systeem zo te schakelen dat wel de gewenste zuiverheid en recovery wordt verkregen.

Er zijn zeer veel systeemconfiguraties mogelijk, variërend van eentraps systemen, eentraps systemen met recycling naar tweetraps systemen tot uiteindelijk complete cascadeschakelingen [27, 28, 29].

In figuur 3.9 zijn een aantal van deze systeemconfiguraties weergegeven, waarbij nadrukkelijk gezegd dient te worden dat deze figuur lang niet compleet is.



Figuur 3.9. Enkele voorbeelden van systeemconfiguraties [27]

3.3.3. Speciale membraanconfiguraties

Een weinig toegepaste, maar afhankelijk van de toepassing goed te gebruiken configuratie is de zogenaamde bimembraanmodule, waarbij er twee typen membranen in een module ondergebracht zijn [31]. Hierdoor is het mogelijk twee componenten uit de voeding af te scheiden, zodat er dan ook twee permeaatstromen ontstaan. Ieder membraan wordt zo gekozen dat het selectief is voor een van de componenten in de voedingsstroom. Het voordeel van een dergelijk concept is dat bij eventuele cascadeschakeling van membranen het aantal stappen kleiner wordt. Verder kan er een winst in systeemvolume worden verkregen. Bij deze bimembraanconfiguratie geeft counter-current flow niet altijd de beste gaspermeatie- en gasscheidingseigenschappen.

3.3.4. Temperatureffecten bij membraangasscheiding

Bij het ontwikkelen van gasscheidingsinstallaties met membranen gaat de aandacht van procestechnologen meestal uit naar materiaalbalansen, scheidingsfactoren, benodigd membraanoppervlak, etc. Een thermodynamisch verschijnsel, vergelijkbaar met het Joule-Thomson effect bij

irreversibele drukdaling van niet-ideale gassen kan echter zorgen voor enige temperatuurdaling (of in sommige gevallen voor temperatuurstijging) als gevolg van de hoge drukvallen over de membranen. Dit temperatuureffect heeft vervolgens weer een invloed op de permeabiliteit en selectiviteit van de membranen.

Het membraanproces is bij benadering adiabatisch ($Q = 0$) en kan als black box zodanig worden gekozen dat er geen arbeid met de omgeving wordt uitgewisseld: ($W = 0$), zodat:

$$H_{\text{voeding}} = H_{\text{permeaat}} + H_{\text{retentaat}} \quad (\text{isenthalpisch proces}) \quad (12)$$

De enthalpie van een gasstroom is afhankelijk van

- de grootte van de gasstroom;
- de samenstelling;
- de druk;
- de temperatuur.

Bij ideale gassen, waarbij geen chemische reacties optreden, hebben veranderingen van druk en/of samenstelling geen invloed op de temperatuur. Hierdoor zal de temperatuur bij isenthalpische membraangasscheiding van ideale gassen niet veranderen.

Bij niet-ideale gassen is de enthalpie, als gevolg van interacties tussen de gasmoleculen, afhankelijk van samenstelling en druk. Hierdoor kunnen bij het scheiden van niet-ideale gasmengsels dus temperatuurveranderingen optreden. Dit gedrag kan met behulp van de Joule-Thomsoncoëfficiënt (μ) worden aangegeven, met:

$$\mu = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H \quad (13)$$

Voor ideale gassen is μ gelijk aan nul. Als μ groter is dan nul daalt de temperatuur bij een isenthalpische drukverlaging [32]. Aanname hierbij is dat het warmtetransport door het membraan (condensatiewarmte, oploswarmte, adsorptiewarmte) veel sneller verloopt dan het stoftransport.

In [32] wordt een formule gegeven waarmee de temperatuurverandering in de voedingsstroom als gevolg van dit Joule-Thomson effect kan wor-

den berekend:

$$T_r - T_v = \mu_p (P_v - P_p) \ln(1-\theta) \quad (14)$$

Hierin is:

T_r de retentaattemperatuur;

T_v de voedingstemperatuur;

μ_p de gemiddelde Joule-Thomsoncoëfficiënt van het permeaatgas;

P_v de voedingsdruk;

P_p de permeaatdruk;

θ het aantal molen permeaatgas per mol voedingsgas.

Tabel 3.2. Joule-Thomsoncoëfficiënten voor een aantal gassen [32]

Gas	Temperatuur	Druk	Joule-Thomsoncoëfficiënt	
			literatuur	berekend
lucht	25 °C	1 Atm.	0.232 °C/Atm.	
	25	20 Atm.	0.217 °C/Atm.	
N ₂	25 °C	1 Atm.	0.222 °C/Atm.	0.215 °C/Bar
	25	10 Bar		
	25	20 Atm.	0.206 °C/Atm.	
O ₂	25 °C	10 Bar		0.271 °C/Bar
He	25 °C	10 Bar		-0.076 °C/Bar
	27 °C	>200 Bar	-0.0625 °C/Atm.	
H ₂	25 °C	10 Bar		-0.035 °C/Bar
CH ₄	25	10 Bar		0.445 °C/Bar
CO	25 °C	10 Bar		0.247 °C/Bar
CO ₂	0 °C	1 Atm.	1.29 °C/Atm.	1.016 °C/Bar
	0	20 Atm.	1.402 °C/Atm.	
	50	20 Atm.	0.895 °C/Atm.	
	25	10 Bar		
H ₂ S	25 °C	10 Bar		1.64 °C/Bar
NH ₃	25 °C	10 Bar		1.565 °C/Bar

Voor H_2 is de Joule-Thomsoncoëfficiënt negatief wat betekent dat bij scheiding van H_2 uit een gasmengsel een temperatuurstijging zal optreden. De temperatuur zal ca. $1\text{ }^\circ\text{C}$ stijgen bij een drukverlaging van 30 bar. Voor het afscheiden van H_2 uit stookgas is de temperatuurinvloed op het scheidingsproces te verwaarlozen. Als echter gekozen wordt voor het afscheiden van CO_2 dan zal er een aanzienlijke temperatuurdaling kunnen optreden waarmee tijdens het procesontwerp rekening gehouden moet worden.

Aangenomen is dat het warmtetransport door het polymeer veel groter is dan het stoftransport. Is dit niet het geval, dan zal het Joule-Thomson effect kleiner worden naarmate de permeabiliteit van het membraan groter is en/of het warmtetransport door het polymeer langzamer gaat. Hoe de criteria voor het warmtetransport vs. stoftransport liggen is niet bekend, zodat alleen geconcludeerd kan worden dat met de in de tabel gegeven Joule-Thomsoncoëfficiënten de maximale temperatuurverandering die kan optreden bij membraangasscheiding kan worden berekend.

3.4. Conclusies t.a.v. economie van het membraanproces

Het gebruik van een membraan of membraanproces hangt voor het grootste deel af van de economie van het scheidingsproces. De vraag is dan ook: "Welke factoren bepalen deze economie?"

Op deze vraag kan alleen maar een algemeen antwoord gegeven worden, omdat voor ieder (membraan) proces de economie verschillend is.

Generaliserend zijn er twee belangrijke bijdragen aan de kosten, namelijk de kapitaals- of investeringskosten en de operationele kosten.

De kapitaalskosten kunnen worden onderverdeeld in de kosten van

- de membraanmodule(s);
- de pijpen, pompen, elektronica, drukvaten, etc.;
- de voorbehandeling van de voeding en eventueel het produkt.

Operationele kosten, die vaak over een bepaalde periode worden berekend, geven een indicatie van de prijs van het produkt per eenheid geleverd produkt. Deze kosten kunnen worden onderverdeeld in

- energieverbruik of gevraagd vermogen;
- vervanging van de membranen;
- menskracht inzet;
- onderhoud.

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat bij polymeermembranen voor gasscheiding in het algemeen de holle-vezel module de voorkeur biedt door de relatief lage investerings- en operationele kosten en de hoge oppervlakte/volume verhouding. Bij deze configuratie kan het beste uitgegaan worden van een counter-current stromingsprofiel. De systeemshakeling is afhankelijk van de gewenste zuiverheid en recovery van het produkt en kan pas worden bepaald als er een nauwkeurige omschrijving van het gevraagde produkt en ook van de voeding gegeven is. Hierin worden dan ook gegevens als de permeabiliteit van de membranen betrokken.

4. STABILITEIT VAN POLYMEERMEMBRANEN

4.1. Inleiding

Bij verhoging van de temperatuur veranderen de fysische en chemische eigenschappen van polymeren en uiteindelijk zullen de polymeren volledig degraderen. Ook via chemische weg, met name door oplosmiddelen, zullen de eigenschappen van polymeren veranderen.

Belangrijke parameters voor de thermische stabiliteit van polymeren zijn de glasovergangstemperatuur T_g en de smelttemperatuur T_m (De glasovergangstemperatuur bepaalt of een polymeer bij een bepaalde temperatuur in de glasachtige dan wel de rubberachtige toestand is. Bij een temperatuur beneden T_g is het polymeer glasachtig, daarboven rubberachtig.) In het algemeen kan de thermische en chemische resistentie van polymeren verhoogd worden door een verhoging van T_g en T_m .

Een nadeel van het verhogen van de stabiliteit is dat het polymeer minder goed oplosbaar is, waardoor verwerking van het polymeer tot een uiteindelijk membraan moeilijk dan wel onmogelijk is. Meestal wordt dan ook gezocht naar een optimum tussen stabiliteit en bereidingsgemak van de polymeren en membranen.

Naast de chemische en thermische stabiliteit is ook de mechanische stabiliteit van polymeermembranen van belang. Met name bij gas-scheiding met deze membranen staan er grote drukvallen (vaak > 10 bar) over het membraan. Bij de 'self-supporting' membraantypen, zoals holle-vezel membranen, komt de gehele drukval over het membraan te staan, dat daarom een hoge breuksterkte dient te hebben.

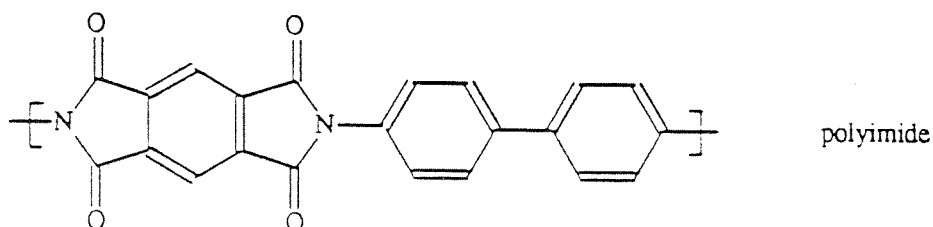
In dit hoofdstuk zullen wij ons beperken tot het bespreken van de thermische stabiliteit van de meest geschikte polymere membraantypen voor het afscheiden van CO_2 of H_2 uit kolengas en de chemische stabiliteit van deze membranen onder invloed van de gassen die in het kolengas aanwezig zijn. Aangenomen wordt dat de mechanische stabiliteit van de membranen voldoende is om de hoge drukvallen te kunnen weerstaan.

4.2. Thermische en chemische stabiliteit

Zoals in de inleiding al genoemd, zijn de glasovergangs- en smeltemperatuur van de polymeren belangrijke stabiliteitsparameters. Het is van belang een zo hoog mogelijke T_g te verkrijgen door een sterke 'kettingstructuur' van aromatische en/of heterocyclische groepen zonder flexibele (-C--C-) groepen. Verder geven grote zijgroepen aan de ketenstructuur een verhoging van de glasovergangstemperatuur, doordat de rotatievrijheid van de keten hierdoor beperkt wordt. Ook de aanwezigheid van zogenaamde resonantie-structuren (om en om enkele en dubbele binding), zoals die bijvoorbeeld aanwezig zijn in polyimiden (zie figuur 4.1), verhogen de thermische stabiliteit. Het is zelfs mogelijk polymeren te vervaardigen met een glasovergangstemperatuur die hoger is dan de degradatietemperatuur.

In vele membraanapplicaties bij kamertemperatuur worden rubberachtige polymeren gebruikt, waarvan de glasovergangstemperatuur beneden 20 °C ligt. Enkele voorbeelden van deze polymeren zijn siliconenrubber (polydimethylsiloxaan) en butylrubber (polyisobuteen).

Voor micro- en ultrafiltratie-applicaties is de chemische stabiliteit van de polymeren minstens zo belangrijk als de thermische stabiliteit. Daarnaast is er een eis om via de gangbare membraanbereidings-technieken, zoals sinteren, stretching, track-etching of fase-inversie, hier een poreus membraan van te kunnen maken. Hydrofoob of hydrofiel karakter van deze membranen kan van belang zijn bij het verminderen van de vervuiling in filtratie-applicaties. Voor gasschei-



Figuur 4.1. Polyimide (basisstructuur): voorbeeld van een thermisch stabiele resonantiestructuur

dingsapplicaties zijn de eisen aan de stabiliteit van het membraan minstens zo hoog als bij de filtratietoepassingen. Dit komt doordat de polymeerstructuur bepaalt in welke mate de gassen door het membraan getransporteerd worden (oplos-diffusie principe). Een kleine verandering in deze structuur, bijvoorbeeld door een verandering van temperatuur, heeft vaak ernstige gevolgen voor de scheidende werking van de polymeerstructuur c.q. het membraan. De belangrijkste eisen die aan het polymeer gesteld worden zijn:

- A. een goede selectiviteit;
- B. een hoge permeabiliteit;
- C. stabiliteit bij de gebruikstemperatuur;
- D. geen degradatie o.i.v. de aanwezige gascomponenten.

Om aan deze eisen te voldoen moet vaak een optimum gezocht worden tussen conflicterende eisen. Uit economisch oogpunt kan het soms voordeliger zijn een membraan te gebruiken met een hoge permeabiliteit en goede selectiviteit die een standtijd heeft van enkele maanden, waarna het membraan vervangen wordt.

Hieronder zullen de genoemde eisen t.a.v. het polymeermateriaal t.b.v. de scheiding van H_2 of CO_2 uit kolengas verder besproken worden.

ad. A + B.

In hoofdstuk 2 is op de gewenste goede selectiviteit en permeabiliteit voor waterstof of kooldioxide al ruimschoots ingegaan en in feite geven de uitkomsten van dit hoofdstuk (glasachtige polymeren met een hoge T_g geven de beste scheidings- en permeatie-eigenschappen voor H_2 afscheiding) de materialen aan waarop zich de studie naar de stabiliteit verder zal gaan richten.

ad. C.

Onduidelijk is nog bij welke temperatuur het scheidingsproces precies zal dienen plaats te vinden. In dit onderdeel zullen met name de polymeermembranen beschreven worden die bekend zijn om de relatief hoge temperatuur waarbij ze nog stabiel zijn. Gebruik bij lagere temperaturen zal dan wat betreft de thermische stabiliteit geen probleem zijn.

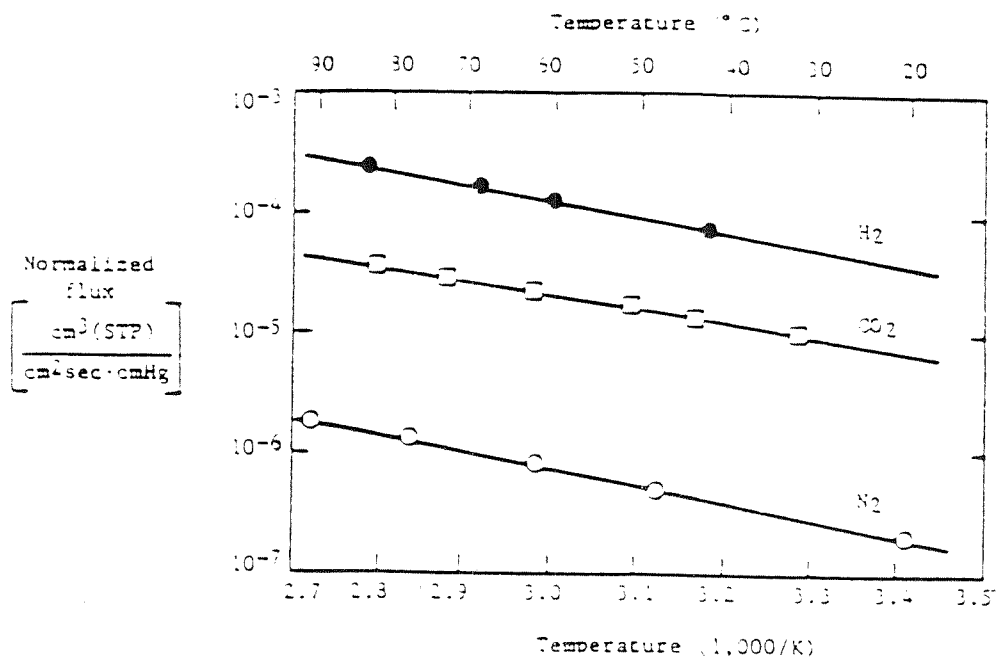
Uit de literatuur is een aantal polymeertypen bekend met een vrij hoge glasovergangstemperatuur en relatief goede gasscheidingseigenschappen.

Voorbeelden hiervan zijn [27, 33, 34]:

- aromatische polyamiden : $T_g > 280$ °C;
- polycarbonaat : $T_g = 150$ °C;
- polysulfon : $T_g = 190$ °C;
- polyethersulfon : $T_g = 225$ °C;
- polyetherimide : $T_g = 217$ °C;
- polyimide : $T_g = 321$ °C;
- polytriazol : $T_g = 270$ °C;
- polyoxadiazol : $T_g \geq 400$ °C.

Door kleine veranderingen in de ketenstructuur van deze polymeren dan wel door substituties (vergelijk figuur 2.1 en 4.1) is het mogelijk de glasovergangstemperatuur en daarmee de thermische stabiliteit nog wat aan te passen. Tevens kunnen deze veranderingen leiden tot belangrijke veranderingen in het permeatiegedrag van de polymeren (§ 2.4).

Gaspermeatie door polymeermembranen is een sprong-diffusieproces en kan beschreven worden met een Arrhenius vergelijking (9). Als gevolg



Figuur 4.2. Flux door een polyetherimide membraan met siliconenrubbercoating als functie van de voedingstemperatuur (voedingsdruk 50 psig) [26]

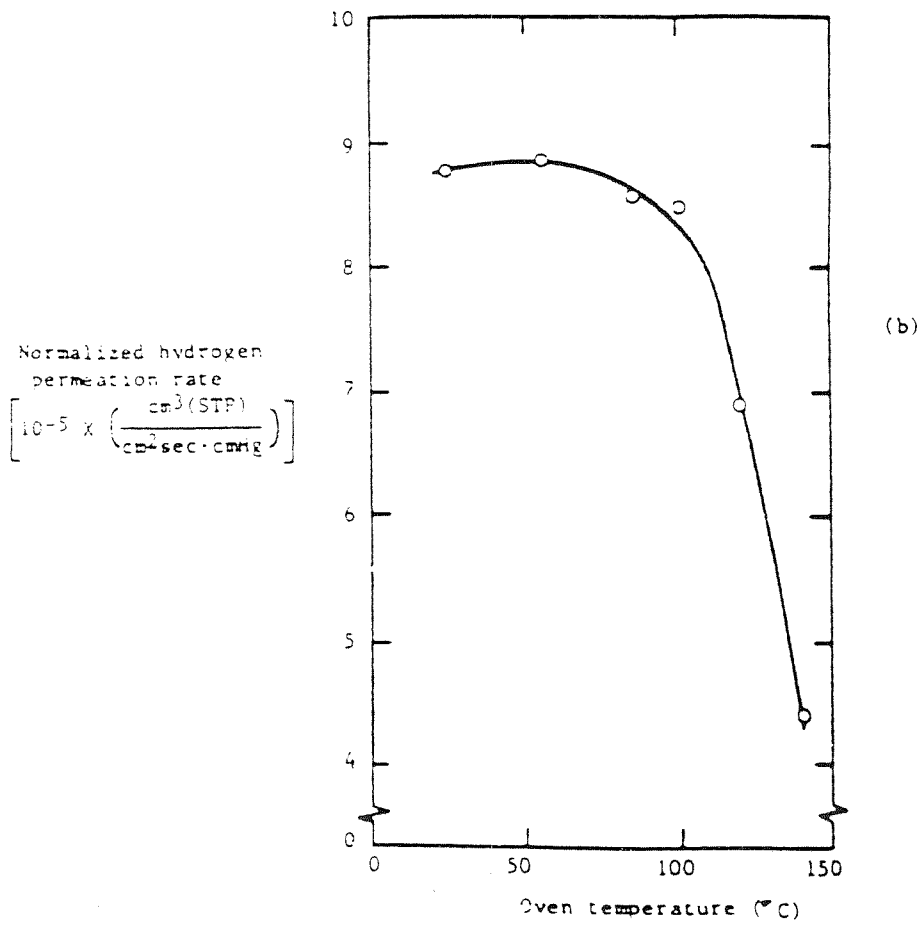
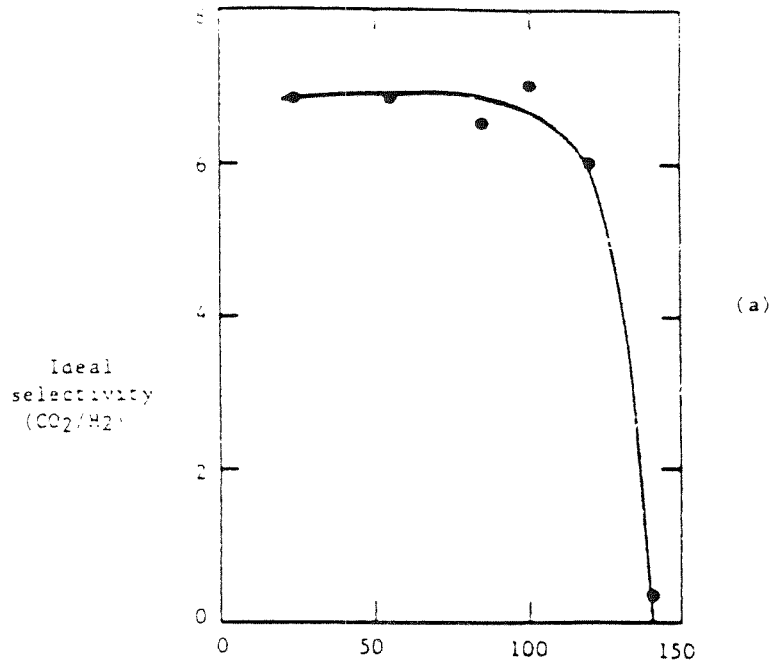
van de verschillende activeringsenergieën is de toename van de permeabiliteit met de temperatuur gasafhankelijk en dus is de selectiviteit een functie van de temperatuur.

In [26] worden voorbeelden gegeven van de variatie van de selectiviteit met de temperatuur voor membranen van polyetherimide (een glasachtig polymeer beneden $T_g \approx 220$ °C) met een coating van siliconenrubber. De resultaten in figuur 4.2 hebben betrekking op een membraan waarvoor de selectiviteit niet sterk varieert. Voor een membraan van hetzelfde type werd echter een extreem grote verandering voor $\alpha^*(H_2/N_2)$ waargenomen (van 240 bij kamertemperatuur tot 110 bij 85 °C), terwijl $\alpha^*(H_2/CO_2)$ iets toenam (van 6,2 bij kamertemperatuur tot 7,0 bij 85 °C). Het is niet duidelijk hoe dit grote verschil tussen membranen van hetzelfde type verklaard moet worden (Baker et al. doen hier geen uitspraak over).

Voor het rubberachtige polymeer polyamide neemt de selectiviteit voor het mengsel CO_2/H_2 (op basis van zuivere gas permeabiliteit) af van 9 bij kamertemperatuur tot 2 bij 75 °C [26]. De thermische stabiliteit van polyamide spiraalgewonden membraanmodules is getest door deze modules gedurende 5 dagen bij verschillende temperaturen te bewaren en daarna bij kamertemperatuur de permeabiliteit van zuivere gassen te meten [26]. Na bewaren bij een temperatuur boven ca. 100 °C wordt een sterke afname van de H_2 permeabiliteit gevonden (zie figuur 4.3b). De permeabiliteit voor CO_2 neemt echter nog sterker af, zodat de CO_2/H_2 selectiviteit afneemt. Na een vijfdaagse behandeling bij 140 °C is de module zelfs selectief voor waterstof geworden (zie figuur 4.3a). Deze instabiliteit van de module wordt veroorzaakt door een verminderde porositeit van de polysulfon membraandragers, die daardoor de permeatie-eigenschappen van de module begrenst.

De overgang van de glasachtige naar de rubberachtige toestand houdt een sterke verandering van de eigenschappen van het polymeer in. Voor gasscheiding geldt dat de eigenschappen te sterk veranderen als de membranen langdurig gebruikt worden bij een temperatuur die ca. 70 °C onder de glasovergangstemperatuur ligt [26].

Zelfs bij een vrij lage temperatuur treedt er al een duidelijke verandering van het permeatiegedrag en dus van de scheidingseigenschappen van het membraan op.

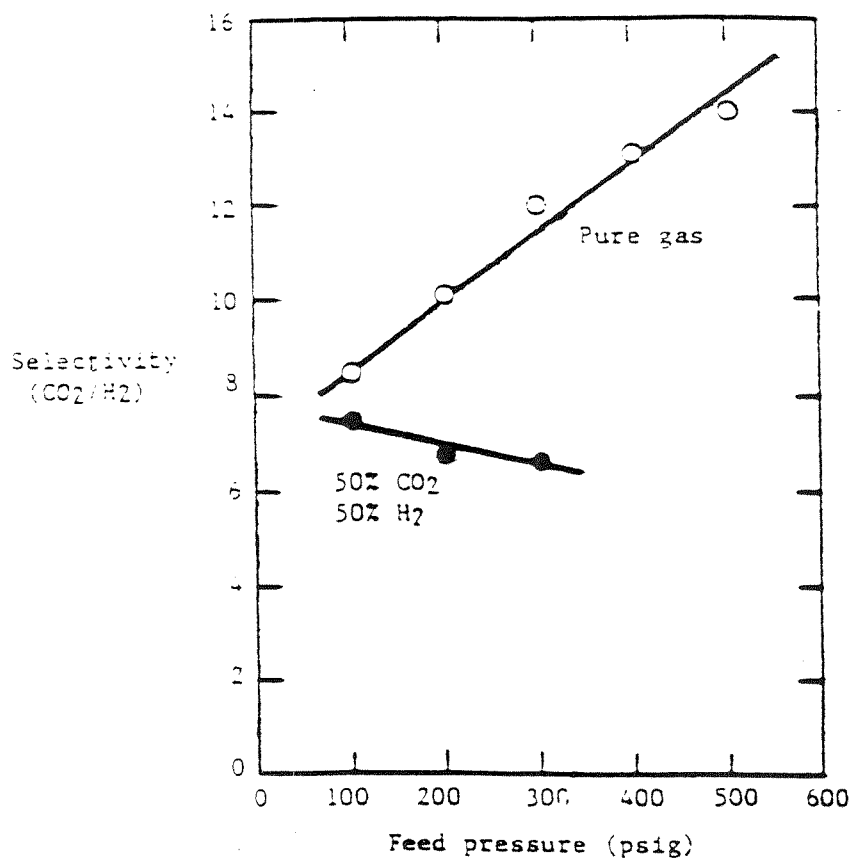


Figuur 4.3. Thermische stabiliteit van een polyamide module [26]

ad. D.

Van de meeste polymeermembranen die gebruikt worden voor gasscheiding is bekend dat zij verweken onder invloed van CO_2 dat oplost in de polymeermatrix. Hierdoor veranderen de scheidingseigenschappen sterk en in het algemeen neemt de selectiviteit af. De permeabiliteit neemt bijna altijd toe. Ook water, dat na de shiftreactie in ruime mate aanwezig is, zorgt in sommige gevallen voor een degradatie van de polymeerstructuur. Bijvoorbeeld esterachtige polymeren kunnen verzeppen onder invloed van water [35]. Hierover is in de literatuur verder niets gevonden.

In het geval van rubberachtig polyamide is een duidelijke invloed van de CO_2 partiële druk op de permeabiliteit gevonden. De selectiviteit voor de zuivere gassen neemt toe met een toename van de CO_2 partiële druk, echter voor een gasmengsel neemt de selectiviteit als functie van de partiële druk juist af (zie figuur 4.4). Bij het rubberachtige



Figuur 4.4. Selectiviteit voor een polyamide (composiet) copolymeer als functie van de voedingsdruk [26]

polyamide treedt dus een plastificering op onder invloed van CO_2 in de voedingsstroom. Verder lijkt het dat ook H_2S een plastificerende werking heeft op het polyamide membraan.

Omdat de permeabiliteit van het membraan onafhankelijk is van de CO_2 -concentratie (of voedingsdruk) lijkt polyetherimide beter bestand tegen de plastificerende invloed van CO_2 [26].

Ook van polycarbonaten is bekend dat ze plastificeren onder invloed van CO_2 [36, 38]. Het blijkt dat er een optimale partiële CO_2 -concentratie is, waarbij de permeabiliteit optimaal is. Verder onderzoek is echter noodzakelijk.

ad. C + D.

Het oplossen en hierdoor verweken van de polymeerstructuur van glasachtige polymeren kent nog een verder nadeel, namelijk dat de glasovergangstemperatuur van het polymeer door de opgeloste kooldioxide afneemt en dus de stabiliteit afneemt.

Voor polycarbonaat is gevonden (m.b.v. differential scanning calorimetrie) dat de glasovergangstemperatuur van $148\text{ }^\circ\text{C}$ daalt naar $97\text{ }^\circ\text{C}$ als het polymeer gedurende 12 dagen is blootgesteld aan 20 atm CO_2 [37]. Polymeren als PVC, polystyreen en PET (polyethyleentereftalaat) met een T_g van $75 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ geven onder dezelfde omstandigheden een afname van ca. $20\text{ }^\circ\text{C}$ van de glasovergangstemperatuur. Voor polycarbonaat is m.b.v. DTA bij $6,8\text{ atm CO}_2$ een afname van $8-9\text{ }^\circ\text{C}$ gevonden voor de glasovergangstemperatuur.

Duidelijk is dat CO_2 niet alleen een verslechtering van de scheidingseigenschappen van het membraan veroorzaakt, doch ook de thermische stabiliteit van het polymeer nadelig beïnvloedt.

Samenvattend kan over de stabiliteit van de polymeermembranen gezegd worden dat het voor een voldoende thermische en chemische stabiliteit in ieder geval nodig is om uit te gaan van glasachtige polymeren met een vrij hoge glasovergangstemperatuur. Door het verhogen van T_g en T_m is de stabiliteit van de polymeren nog wat te verhogen. Dit gaat echter ten koste van het bereidingsgemak van de membranen. Hoewel ook deze (glasachtige) polymeren onder invloed van CO_2 verweken, heeft dit geen sterk nadelige invloed op het gebruik van de membranen. Veil-

ligheidshalve is het aan te raden de membranen niet te gebruiken bij een temperatuur die hoger is dan $T_g - 50$ °C. Polyetherimide is te gebruiken tot ca. 150 °C en heeft dan een selectiviteit van ca. 7 voor H_2/CO_2 .

5. SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In het voorgaande is een aantal eigenschappen van polymeren en polymeermembranen belicht. De nadruk is daarbij gelegd op enkele specifieke polymeertypen en hun permeatie-eigenschappen voor H_2 , CO_2 en CO . Deze scherpe selectie is gemaakt in verband met de in hoofdstuk 1 samengevatte doelstelling: na te gaan of polymeermembranen in plaats van andere gasscheidingsprocessen toegepast kunnen worden voor de scheiding van de drie genoemde gassen.

Uitgaande van de microstructuur van polymeren kan redelijk goed worden voorspeld welke polymeertypen in aanmerking komen voor toepassing in gasscheidingsprocessen. Een goede combinatie van selectiviteit en permeabiliteit vereist een membraan met een asymmetrische structuur, bestaande uit een dichte, dunne bovenlaag en een poreuze, dickere ondersteuningslaag. Het onderzoek- en ontwikkelingswerk aan de gewenste membranen zal dus gericht moeten zijn op het verkrijgen van een polymeer met de geschikte microstructuur voor de dunne selectieve bovenlaag, en op productiemethoden voor het gelaagde membraan. Uit economisch oogpunt is het gewenst dat de membranen een zo goed mogelijke thermische en chemische stabiliteit bezitten.

Tenslotte vereist de bedrijfsvoering een optimalisatie van het module- en systeemontwerp, o.a. door modulaire opbouw die eenvoudige uitwisselbaarheid mogelijk maakt.

De gewenste microstructuur van polymeren voor gasscheiding dient zoveel mogelijk te lijken op een moleculair zeefstelsel met uniforme openingen. Deze ideale structuur wordt benaderd in glasachtige polymeren die zijn opgebouwd uit monomeren met veel aromatische ringen en grote zijketens (CH_3 , CF_3). Een grote permselectiviteit voor H_2 t.o.v. CO [$\alpha^*(H_2/CO) \approx 100-1000$] is experimenteel aangetoond in dunne homogene films van polyimiden en gedoteerd polyaniline. De permselectiviteit $\alpha^*(H_2/CO_2)$ is zelden groter dan de waarde 4,7 voor Knudsen-diffusie in poreuze membranen. De toepassing van polymeermembranen voor scheiding van CO_2 uit (H_2 , CO_2)-mengsels is bovendien onaantrekkelijk door de plastificerende (verwekkende) invloed van CO_2 op veel polymeertypen [39]. Verder komt CO_2 door de lage permeabiliteit en hoge drukval dan vrij bij lage druk, terwijl voor opslag een hoge druk (> 70 bar) gewenst is.

De produktie van een asymmetrisch of composietmembraan met een bovenlaag van de meest selectieve polymeer kan moeilijk of onmogelijk blijken. Enkele typen holle-vezel membraanmodules worden commercieel geproduceerd door Ube en Monsanto (Permea), respectievelijk gebaseerd op polyimide en polysulfon composietmembranen. In verband met de beoogde scheiding van H_2 (en CO_2) uit een (H_2 , CO_2 , CO , H_2O) mengsel is ook het uitgebreide onderzoek van Baker et al. [26] aan polyetherimide en polyamide composietmembranen van belang. Dit contractonderzoek is toegespitst op industriële scheiding van H_2 en CO_2 uit synthese-gas.

Van de diverse module-uitvoeringen verdient de holle-vezel module uit economisch oogpunt de voorkeur. De belangrijkste voordelen van deze configuratie zijn de relatief lage investerings- en exploitatiekosten en de gunstige verhouding tussen membraanoppervlakte en modulevolume. In combinatie met deze module-uitvoering wordt een counter-current stromingsprofiel aanbevolen. Voor een gedetailleerd systeemontwerp zijn specificaties van het toegevoerde gasmengsel en het gevraagde produkt vereist.

Door de keuze van glasachtige polymeren met een glasovergangstemperatuur T_g ver boven kamertemperatuur zal meestal een membraan met voldoende thermische en chemische stabiliteit worden verkregen. De bereiding van asymmetrische holle-vezel membranen kan echter problematisch zijn voor deze polymeren. In de praktijk dient de gebruikstemperatuur van een membraan maximaal ($T_g - 50$) °C te zijn. Een selectiviteit van 7 voor H_2/CO_2 is mogelijk met glasachtige polymeren tot een temperatuur van ca. 150 °C. Verweking van de membranen door opname van CO_2 en H_2O in de structuur zal de beperkende factor voor de levensduur van de membraanmodules zijn.

Voor een aantal polymeren is een hoge α^* voor de scheiding van H_2/CO gevonden. Dit kan interessant zijn voor partiële H_2 afscheiding. Hiertoe dient het kolengas eerst afgekoeld te worden, het H_2 moet worden verwijderd en vervolgens, na opwarmen van het waterstofarme gas, moet de CO -shift plaatsvinden. Of deze partiële H_2 afscheiding economisch aantrekkelijk is zal uit systeemstudies moeten blijken.

6. REFERENTIES

- [1] D. Jansen, A.B.J. Oudhuis en H.M. van Veen, CO₂-verwijdering bij KV-STEG-installaties uitgerust met een heet-gas reinigingssysteem, Rapport ECN-C-91-021 (1991).
- [2] T. Graham, On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. Part I: Action of a septum of caoutchouc, Phil. Mag. 32 (1866) 401.
- [3] S. Loeb and S. Sourirajan, Report 6060 Dept. of Engineering, University of California, Los Angeles (1960).
- [4] J.M.S. Henis and M.K. Tripodi, Composite capillary membranes for gas separation. The resistance model approach, J. Membrane Sci. 8 (1981) 233-246.
- [5] A.K. Fritzsche and R.S. Narayan, Gas separations by membrane systems, Chemical Economy and Engineering Review, 19, No. 1-2-3 (1987) 19-31.
- [6] R.E. Kesting, A.K. Fritzsche, M.K. Murphy, A.C. Handermann, C.A. Cruse and R.F. Malon, V.S. Patentaanvraag ingediend.
- [7] E. Smit, Modelling of the diffusion of gases through membranes of novel polyimides, Proefschrift Univ. Twente (1991).
- [8] N.A. Plate, S.G. Durgarjan, V.S. Khotimskii, V.V. Teplyakov and Yu.P. Yampol'skii, Novel poly(silicon-olefins) for gas separations, J. Membrane Sci. 52 (1990) 289-304.
- [9] J.H. Petropoulos, Some fundamental approaches to membrane gas permeability and permselectivity, J. Membrane Sci. 53 (1990) 229-258.
- [10] D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York (1974), p. 636.

- [11] R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, Transport Phenomena, Wiley, New York (1960), p. 744.
- [12] K.C. O'Brien, W.J. Koros and G.R. Husk, Polyimide materials based on pyromellitic dianhydride for the separation of carbon dioxide and methane gas mixtures, J. Membrane Sci. 35 (1988) 217-230.
- [13] T.H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk and K.C. O'Brien, Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides, J. Membrane Sci. 37 (1988) 45-62.
- [14] K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta and H. Yoshitome, The permeation of gases through a new type polyimide membrane, Membrane 11 (1986) 48-52.
- [15] S.A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto and A.K. St. Clair, Structure/permeability relationships of polyimide membranes. Application to the separation of gas mixtures, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 27 (1989) 1887-1909.
- [16] H. Yamamoto, Y. Mi, S.A. Stern and A.K. St. Clair, Structure/permeability relationships of polyimide membranes II, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 28 (1990) 2291-2304.
- [17] S.A. Stern, R. Vaidyanathan and J.R. Pratt, Structure/permeability relationships of silicon-containing polyimides, J. Membrane Sci. 49 (1990) 1-14.
- [18] H.C.W.M. Buys, A. van Elven, A.E. Jansen and A.H.A. Tinnemans, Aromatic copolyimide membranes for high temperature gas separations: H_2/CH_4 , H_2/N_2 and O_2/N_2 , J. Appl. Polym. Sci. 41 (1990) 1261-1270.
- [19] T. Hirose, Y. Mi, S.A. Stern and A.K. St. Clair, The solubility of carbon dioxide and methane in polyimides at elevated pressures, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 29 (1991) 341-347.

- [20] H. Hachisuka, Y. Tsujita, A. Takizawa and T. Kinoshita, Gas transport properties of annealed polyimide films, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 29 (1991) 11-16.
- [21] K. Yoshihiro, N. Kanji and Y. Toshimune, Preparation of asymmetric polyimide hollow fibre membrane, *Proc. International Congress on Membranes and Membrane Processes ICOM '90*, (1990), Vol. II, p. 1025-1027.
- [22] E. Drioli, New polymeric materials for membrane preparation, in: *7th European Summer School in Membrane Science*, Twente University, The Netherlands (1989).
- [23] J.S. McHattie, W.J. Koros and D.R. Paul, Effect of isopropylidene replacement on gas transport properties of polycarbonates, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 29 (1991) 731-746.
- [24] Y. Sakaguchi, M. Tokai, H. Kawada and Y. Kato, Separation of H₂ and CO through poly(sulfone-amide) membranes. III: Changes of gas permeability and membrane structure in the process of solvent removal; IV: Effects of extraction of cast solvent and following thermal treatment, *Polym. J.* 20 (1988) 785-790; 23 (1991) 155-159.
- [25] M.R. Anderson, B.R. Mattes, H. Reiss, R.B. Kaner, Conjugated polymer films for gas separations, *Science* 252 (1991) 1412-1415.
- [26] R.W. Baker, C.M. Bell, P. Chow, J. Louie, J.M. Mohr, K-V. Peinemann, I. Pinnau, J.G. Wijmans, D.E. Gottschlich, D.L. Roberts, Low cost hydrogen/novel membrane technology for hydrogen separation from synthesis gas: Final Report, Rapport: DOE/MC/22130-2983, October 1990.
- [27] M. Mulder, *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991, ISBN 0-7923-0978-2.
- [28] C. de Jonge, *Membranscheiding voor kooldioxide verwijdering*, rapport nr. 90005, juni 1990, Rijksuniversiteit Utrecht.

- [29] H. Strathmann, Trennung von molekularen Mischungen mit Hilfe von synthetischer Membranen, Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1979, ISBN 3- 7985-0555-1.
- [30] F.N.M. Knops, H. Futselaar, T. Reith en I.G. Rácz, Efficiëntere microfiltratie met transversaal aangestroomde module, i2-Proces-technologie, no. 11, 1991, 21-27.
- [31] S.A. Stern, J.E. Perrin and E.J. Naimon, Recycle and multi-membrane permeators for gas separations, Journal of Membrane Science, Vol. 20, 1984, 25-43.
- [32] H. Gorissen, Aanzienlijke temperatuurdaling bij membraangas-scheiding, Joule-Thomson effect van belang bij procesontwerp, Proces Technologie, dec. 1991, 31-35.
- [33] B. Gebben, Thermally stable and chemically resistant polymer membranes. Aromatic polyoxadiazoles and polytriazoles, proefschrift Univ. Twente 1988.
- [34] E.R. Hensema, B. Gebben, M.H.V. Mulder en C.A. Smolders, Polyoxadiazoles and polytriazoles as new heat and solvent resistant membrane materials, Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 100, No. 2, 1991, 129-136.
- [35] M. Mulder, personal communications, 8 November 1991, Univ. Twente.
- [36] W.J. Koros in "Membrane separation systems - a research and development needs assessment", Volume II, Chapter 3: gas separation. Rapport: DOE/ER/30133-H1-Vol2, april 1990.
- [37] J.S. Chiou, J.W. Barlow en D.R. Paul, Plasticization of glassy polymers by CO₂, J. Appl. Pol. Sci., Vol. 30, 1985, 2633-2642.
- [38] J.S. Chiou en D.R. Paul, Effects of CO₂ exposure on gas transport properties of glassy polymers, J. Membrane Sci., Vol. 32, 1987, 195-205.

[39] A.E. Jansen, personal communications, 8 November 1991, TNO,
Apeldoorn.

7. LIJST VAN SYMBOLEN

A,B	type gas, aangegeven als (A), (B), (A/B)
c	gasconcentratie
D	diffusiecoëfficiënt
\bar{d}	gemiddelde interketenafstand
\tilde{d}	meest voorkomende interketenafstand
d_{\min}	kleinste interketenafstand
E_{act}	activeringsenergie
J	gasflux
k_B	Boltzmann-constante
ℓ	membraandikte
M	massa van atoom of molecuul
P	permeabiliteit
p	gasdruk; partiële gasdruk in mengsel
p_x	gasdruk in membraan; $x=0$: voedingszijde, $x=\ell$: permeaatzijde
S	oplosbaarheidscoëfficiënt
T	temperatuur
T_g	overgangstemperatuur tussen glasachtige en rubberachtige toestand
T_m	smelttemperatuur
V_f	vrij volume in membraan
α	selectiviteit: $\alpha(A/B) = \{p_\ell(A) \cdot p_0(B)\} / \{p_\ell(B) \cdot p_0(A)\}$
α^*	permselectiviteit: $\alpha^*(A/B) = P(A)/P(B)$
ϵ_{coh}	cohesie-energiedichtheid
Δp	drukverschil of partieel drukverschil over membraan
λ	diffusiespronglengte
σ	diameter atoom of molecuul
σ_k	kinetische diameter
σ_{LJ}	Lennard-Jones diameter
ρ	dichtheid membraan (g/cm^3)