

# HybSi membranen op polymeer dragers voor organische oplosmiddel nanofiltratie – openbaar eindrapport

H.M. van Veen (**ECN**)

J.P. Overbeek (**ECN**)

M.D.A. Rietkerk (**ECN**)

M.M.A. van Tuel (**ECN**)

H.J. Marsman (**ECN**)

A. Motelica (**ECN**)

R. Kreiter (**ECN**)

I. Wienk (**Solsep BV**)

F.P. Cuperus (**Solsep BV**)

H. de Vries (**Fujifilm**)

J. Bouwstra (**Fujifilm**)

P.H. Tchoua Ngamou (**TU Eindhoven**)

A. Creatore (**TU Eindhoven**)

B.J. Deelman (**Arkema**)

M. van den Boom (**Arkema**)

Maart 2013

ECN-E-13-015

# Verantwoording

Dit project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie, regeling EOS: Lange Termijn, uitgevoerd door Agentschap NL.

## Abstract

Het hier beschreven project is uitgevoerd door ECN, TU Eindhoven, Solsep BV, Fujifilm en Arkema. Het doel van dit project was de ontwikkeling van hybride silica organische oplosmiddel nanofiltratie membranen op een goedkope polymere drager met gebruik van geavanceerde coating technieken. De industriële vraag naar generiek inzetbare nanofiltratie membranen met voorspelbare en stabiele eigenschappen in toepassingen met verschillende organische oplosmiddelen wordt steeds groter. Deze toenemende vraag is ingegeven door een groeiend besef dat deze technologie zal leiden tot:

- 1) een hogere productkwaliteit tegen lagere kosten,
- 2) verhoging van de energie efficiency,
- 3) verminderde belasting voor het milieu.

Zowel door de nat-chemische (sol-gel) en gasfase aanbrengroute (Chemisch Damp Depositie - CVD) is aangetoond dat een goede membraan laag kan worden gemaakt op een commerciële polymeer drager tegen potentieel lage kosten. De membranen hebben een hoge retentie voor zonnebloemolie (moleculair gewicht 1000 Dalton) in het oplosmiddel toluen. Vooral de stabiliteit in toluen is belangrijk voor membraanproducenten en dit opent nieuwe eindgebruiker markten. Met model mengsels (Polyethyleenglycol in water) is aangetoond dat een HybSi® membraan laag, waarin porievormers aangebracht zijn en die is aangebracht op een keramische drager, moleculen kan tegenhouden die een mol massa hebben van 350 Dalton.

De reproduceerbaarheid van de membranen en de opschaling moet nog worden bewezen. Ook zal er moeten worden geoptimaliseerd naar hogere oplosmiddel permeantie. In een conceptueel ontwerp van een productielijn zijn geen belangrijke problemen gevonden.

Het inzetten van nanofiltratie membranen als op zichzelf staand proces in de scheiding van MonoOctylTinChloride van DiOctylTinChloride is niet mogelijk omdat een te hoge selectiviteit en druk nodig zijn.

Een generiek rekenmodel voor het maken van een realistische eerste evaluatie van een nanofiltratie proces in vergelijking met een conventioneel meervoudig effect verdampingsproces is ontwikkeld.

“Hoewel de informatie in dit rapport afkomstig is van betrouwbare bronnen en de nodige zorgvuldigheid is betracht bij de totstandkoming daarvan kan ECN geen aansprakelijkheid aanvaarden jegens de gebruiker voor fouten, onnauwkeurigheden en/of omissies, ongeacht de oorzaak daarvan, en voor schade als gevolg daarvan. Gebruik van de informatie in het rapport en beslissingen van de gebruiker gebaseerd daarop zijn voor rekening en risico van de gebruiker. In geen enkel geval zijn ECN, zijn bestuurders, directeuren en/of medewerkers aansprakelijk ten aanzien van indirecte, immateriële of gevolgschade met inbegrip van gederfde winst of inkomsten en verlies van contracten of orders.”



# Inhoudsopgave

	<b>Samenvatting</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Project informatie</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Project resultaten, knelpunten en perspectief</b>	<b>9</b>
2.1	Behaalde resultaten	9
2.2	Knelpunten tijdens het project	17
2.3	Toepassingsperspectief	17
2.4	Conclusies en aanbevelingen	19
<b>3</b>	<b>Bijdrage aan de doelen van de EOS regeling</b>	<b>20</b>
3.1	Duurzame energie huishouding en energie besparing	20
3.2	Versterking kennispositie en spin-off	21
<b>4</b>	<b>Aanvullende informatie</b>	<b>22</b>
4.1	Project publicaties	22
4.2	Beschikbaarheid van dit rapport	23
4.3	Contactpersoon	23
4.4	Dankwoord	23

# Samenvatting

Het hier beschreven project is uitgevoerd door ECN, TU Eindhoven, Solsep BV, Fujifilm en Arkema. Doel van dit project was de ontwikkeling van hybride silica (HybSi®) organische oplosmiddel nanofiltratie membranen op een oplosmiddel bestendige polymere drager door middel van geavanceerde coating technieken. De verwachting is dat deze membranen stabiel zijn dan bestaande polymeer membranen, vooral in organische oplosmiddelen. Door gebruik te maken van een goedkope polymere drager en bestaande productietechnieken van polymeer membranen in combinatie met de stabiliteit van de hybride silica laag kan een industrieel aantrekkelijk membraan gemaakt worden.

De drie hoofdactiviteiten in het project inclusief de belangrijkste resultaten zijn:

1. Membraan bereiding, coaten, karakterisering en testen (= hoofdtak).  
Hierbij zijn twee technieken gebruikt: i) nat-chemische afzetting door sol-gel technologie op keramische en op polymere dragers, en ii) gasfase afzetting met behulp van plasma CVD op polymere dragers.  
De recepten en procedures die op lab schaal zijn ontwikkeld zijn vervolgens gebruikt als basis voor initiële coating experimenten op grotere schaal. De karakterisering bestond uit materiaal karakterisering van de membranen zoals elektronenmicroscopie en porie-grootte bepaling. De membranen zijn functioneel getest door vloeistof flux metingen en filtratie experimenten om de retentie (=mate van tegenhouden van moleculen) van de membranen vast te stellen.  
Zowel voor de vloeistoffase als de gasfase depositie is bewezen dat een membraan laag kan worden aangebracht op een polymeer drager met lage kosten. De nanofiltratie membranen hebben een 100% retentie voor zonnebloem olie (molaire massa 1000 Dalton) in toluen en vooral de stabiliteit in toluen wordt gezien als een belangrijke doorbraak naar nieuwe toepassingen en markten. Met model mengsels van Polyethyleenglycol in water is aangetoond dat een HybSi® membraan laag, waarin porievormers aangebracht zijn en die is aangebracht op een keramische drager, moleculen kan tegenhouden die een mol massa hebben van 350 Dalton of meer. De reproduceerbaarheid en opschaalbaarheid van zowel de vloeistoffase als de gasfase productie moet nog worden bewezen. Ook zal er moeten worden geoptimaliseerd naar hogere oplosmiddel permeantie.

Het is ook aangetoond dat dergelijke membranen goede resultaten geven bij hydrofiele pervaporatie toepassingen.

Het aanbrengen van een hybride silica laag op een goedkope polymere drager is wereldwijd uniek en er is hierop een patent aangevraagd.

2. Opzetten van een concept membraan productielijn

Er is een conceptueel ontwerp gemaakt van een membraan productie faciliteit voor HybSi membranen op commerciële polymeer dragers. Uit de analyse blijkt dat er geen belangrijke aspecten zijn die de opschaling hinderen. De prijs van de membranen is vergelijkbaar met de prijs van de huidige commercieel beschikbare polymeer membranen voor de filtratie van deeltjes uit organische oplosmiddelen.

3. Beoordelen van het potentieel/de toepasbaarheid van de nanofiltratie membranen in industriële processen.

Nanofiltratie membranen kunnen niet worden gebruikt in de scheiding van MonoOctylTinChloride van DiOctylTinChloride - een specifiek gekozen scheidingsproces - omdat een te hoge selectiviteit en druk nodig zijn.

Er is een generiek rekenmodel ontwikkeld dat gebruikt kan worden voor het maken van een realistische eerste evaluatie van een nanofiltratie proces in vergelijking met een conventionele meervoudig effect verdampingsproces. Het is een waardevol en praktisch hulpmiddel voor procesevaluatie voor membraan producenten / fabrikanten en eindgebruikers.



# 1

## Project informatie

EOS-LT Project nummer: EOSLT10029  
Project titel: HybSi® membranen op Polymere drager voor Organische Nanofiltratie (HybPON).  
HybSi® membranes on Polymeric supports for Organic Nanofiltration (HybPON).  
Project Management: Energieonderzoek Centrum Nederland, ECN  
Project partners: ECN, TU Eindhoven, Solsep BV, Fujifilm, Arkema  
Project periode: 1 September 2010 – 31 December 2012



**FUJIFILM**

**ARKEMA**  
INNOVATIVE CHEMISTRY





# 2

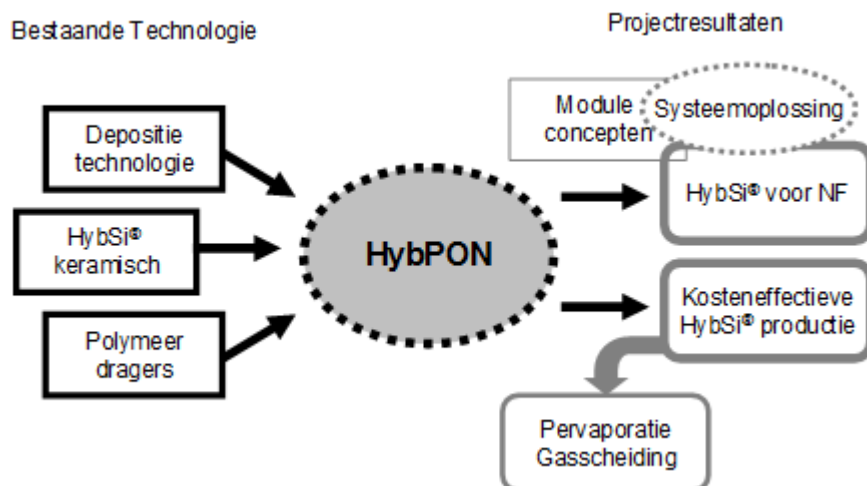
## Project resultaten, knelpunten en perspectief

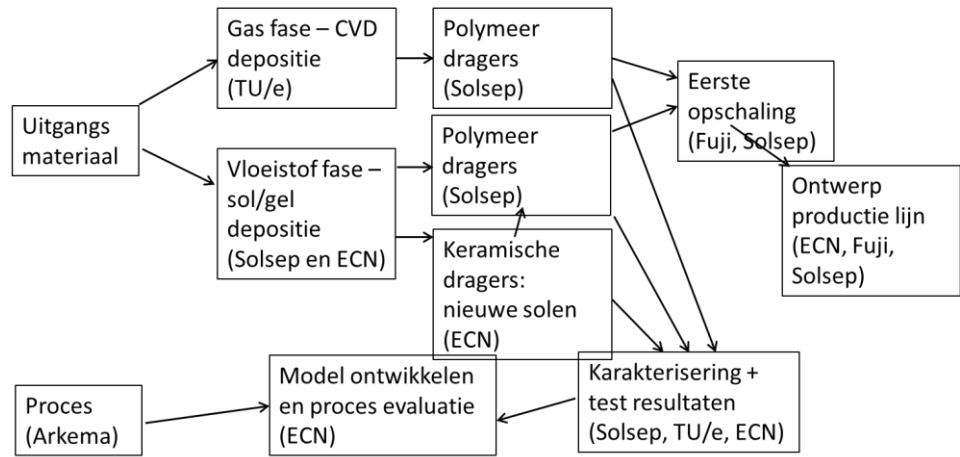
### 2.1 Behaalde resultaten

#### 2.1.1 Inleiding

Het project bestond uit 3 taken met een duidelijke onderlinge relatie, die in Figuur 1 is weergegeven:

- 1) membraan bereiding, coaten, karakterisering en het testen (= hoofdtak),
- 2) opzetten van een concept membraan productielijn en,
- 3) beoordelen van het potentieel van de nanofiltratie membranen in industriële processen.



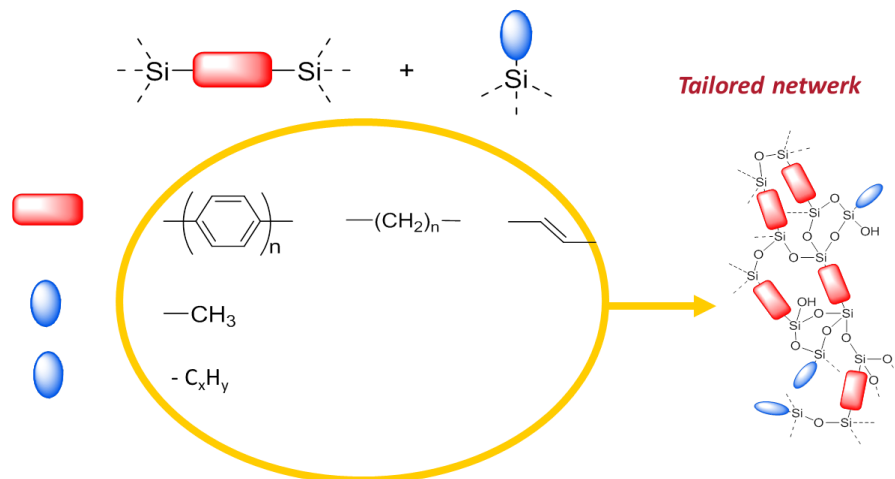


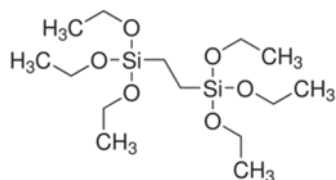
**Figuur 1:** HybPON project, taken structuur en relaties tussen activiteiten

De belangrijkste behaalde resultaten zijn weergegeven in de paragrafen 2.1.2 t/m 2.1.4.

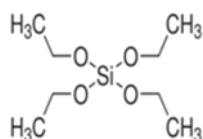
## 2.1.2 Membraan bereiding en testen

Zowel via vloeistof (sol-gel) als gasfase (CVD) depositie zijn membraanlagen aangebracht op een commerciële polymeer drager. Belangrijk hierbij was de keuze voor het uitgangsmateriaal waarmee het membraan wordt gemaakt en eventuele additieven die hieraan worden toegevoegd. Hiertoe is eerst het uitgangsmateriaal (BTESE = 1,2-Bis(triethoxysilyl)-ethaan of TEOS = tetra ethyl ortho silicaat) met eventuele additieven of oppervlakte actieve stoffen op keramische dragers aangebracht om de receptuur vast te stellen. Het algemene idee van het uitgangsmateriaal is dat de silicium atomen in combinatie met de organische bruggen (rode blokken in figuur 2) die tussen deze atomen zitten de basis zijn voor het stabiele membraan. Door hier silicium atomen met eindstandige groepen (blauwe ovaal in figuur 2) aan toe te voegen kunnen de membraan eigenschappen zoals flux en selectiviteit verder worden gestuurd.





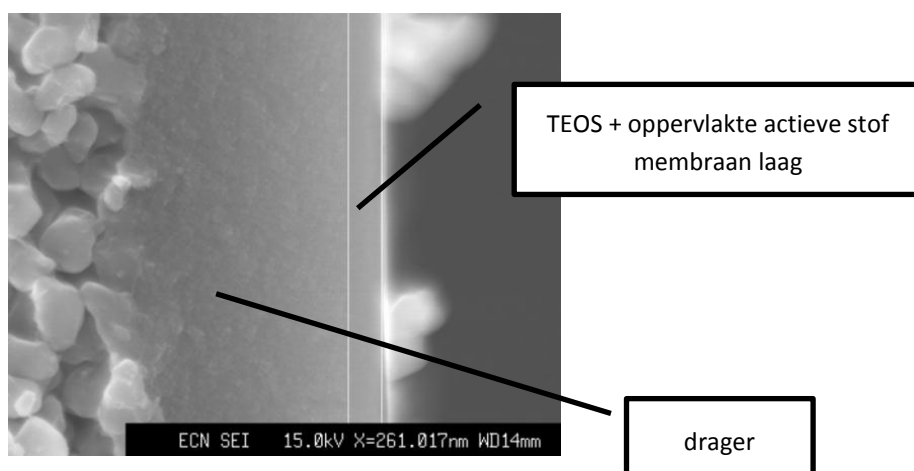
BTESE (1,2-Bis(triethoxysilyl)-ethaan)



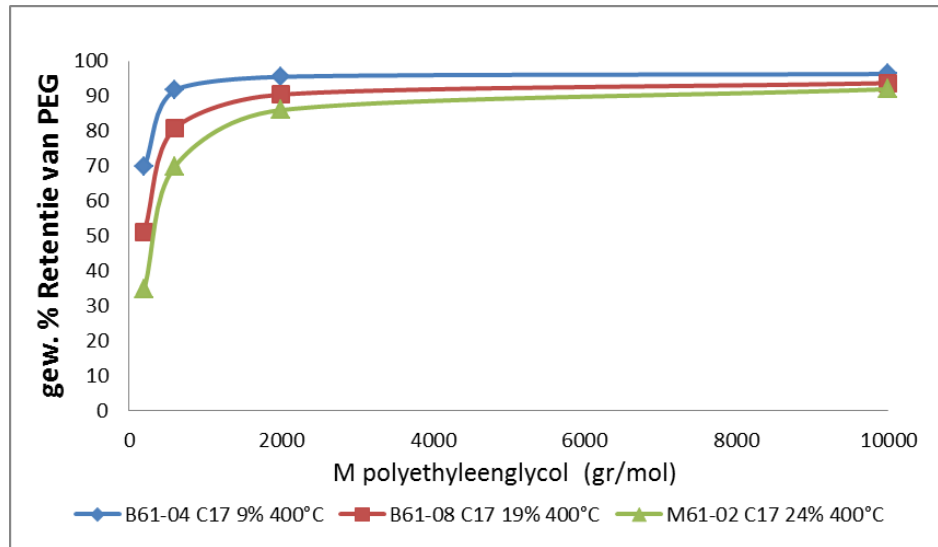
TEOS (tetraethylorthosilicaat)

**Figuur 2:** Schematische weergave van de membraanstructuur en enkele van de gebruikte uitgangsstoffen

Gebleden is dat bij het aanbrengen van de membraan laag via de vloeistoffase depositie op keramische dragers het gebruik van oppervlakte actieve stoffen en additieven en het gebruik van thermische degradeerbare uitgangsmaterialen tot de beste resultaten leidt. Vooral met oppervlakte actieve stof toegevoegd aan TEOS zijn door ECN goede resultaten behaald wat betreft membranen die de gewenste nanofiltratie eigenschappen hebben. De permeantie van het membraan is nog vrij laag met ca. 0,1 (kg/m<sup>2</sup>.uur.bar) terwijl 1-5 (kg/m<sup>2</sup>.uur.bar) gewenst is. De mate waarin moleculen worden tegengehouden (=retentie) is zeer goed, omdat zelfs kleine moleculen met een molecuul massa van 350 Dalton voor 90% kunnen worden tegengehouden, zie figuur 3 en 4. De dikte van de membraan laag is 200-300 nanometer.

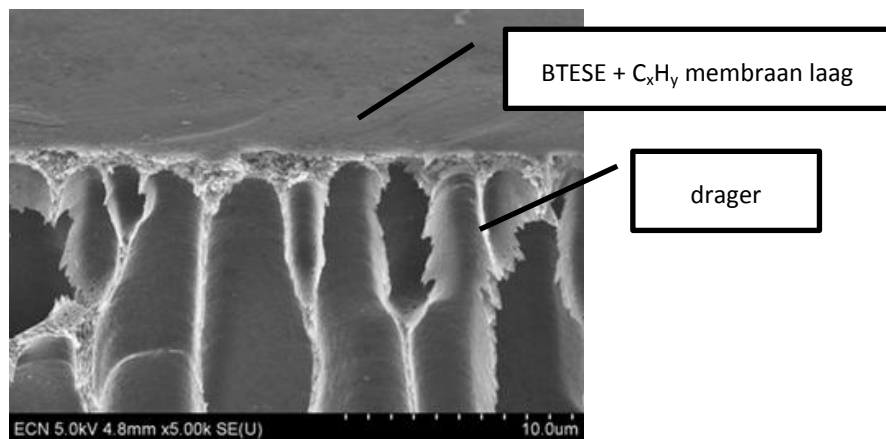


**Figuur 3:** Membraan laag van TEOS + een oppervlakte actieve stof op een keramische drager



**Figuur 4:** Test resultaten van het tegenhouden van moleculen door het membraan waarbij 3 verschillende concentratie oppervlakte actieve stof (9, 19 en 24%) zijn toegevoegd aan TEOS als uitgangsmateriaal

Op polymeer dragers is gebleken dat een mengsel van de uitgangsstof BTESE met een  $C_xH_y$  additief tot de beste nanofiltratie membranen leidt. Hiertoe is het sol door ECN gemaakt en zijn de membraan lagen aangebracht door Solsep.



**Figuur 5:** BTESE+  $C_xH_y$  membraan laag op een polymeer drager

Een samenvatting van de door Solsep verkregen nanofiltratie test resultaten is weergegeven in tabel 1. De eigenschappen van het hybride membraan (BTESE+ $C_xH_y$ ) zijn hierbij vergeleken met een commercieel polymeer membraan van Solsep. In deze tabel is blauw gearceerd de permeantie gegeven van de pure vloeistoffen en daaronder de permeantie van deze vloeistof in aanwezigheid van de te filtreren component. Belangrijk is dat zonnebloemolie in toluen volledig wordt tegengehouden. Het commerciële membraan is niet doorlaatbaar/permeabel voor toluen terwijl het hybride membraan dit wel is. Dit biedt nieuwe toepassingsmogelijkheden voor dit membraan.

Het is dus mogelijk gebleken om een hybride membraan aan te brengen op een goedkope polymeer drager met goede nanofiltratie eigenschappen. De flux door het membraan zou nog hoger mogen zijn.

**Tabel 1:** Eigenschappen van BTESE + CxHy membranen via vloeistof fase depositie op een polymeer drager (Mw=mol gewicht).

Oplosmiddel	Component	Mw	BTESE+ CxHy		Solsep commercieel polymeer membraan	
			Permeantie (l/m <sup>2</sup> .uur.bar)	Retentie	Permeantie (l/m <sup>2</sup> .uur.bar)	Retentie
Methanol			0.5			
	Methyl Rood	269	0.3	Adsorptie	0.8	ja
	Bengaal roze	1018	0.1	ja		
Hexaan						
	Zonnebloem olie	900	0		0	
Tolueen			0.3		0	
	Zonnebloem olie	900	0.1	100%		
Aceton			1.3		2	
	Zonnebloem olie	900	1.2	33%	1	100%

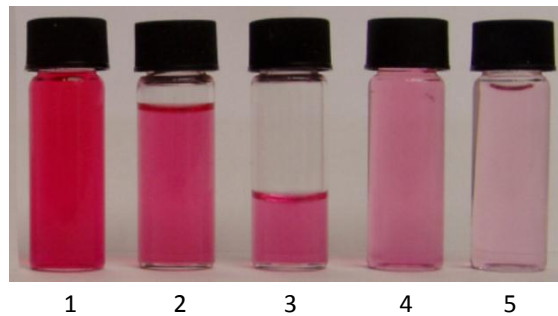
Bij de gasfase depositie is plasma chemische damp depositie (PE-CVD) als uiteindelijke techniek gekozen voor het aanbrengen van het uitgangsmateriaal (BTESE) op de polymeer dragers. Uit de membraanbereiding uitgevoerd door de TU/e is gebleken dat zowel de kwaliteit van de drager als de condities waaronder de laag wordt aangebracht een belangrijke rol spelen in de uiteindelijke kwaliteit van het membraan.

Via gasfase depositie kan ook een zogenaamd pervaporatie membraan worden gemaakt. Met dit membraan is het mogelijk om water selectief af te scheiden van alcoholen. Een voeding met 5 gew.% water in butanol kan in 1 stap worden verrijkt naar 98% water. Ondanks dat het verkrijgen van een pervaporatie membraan spin-off is, geeft dit wel aan dat via gasfase depositie een membraan kan worden gemaakt. Wereldwijd is dit uniek. Verdere aanpassing van de drager en de aanbreng condities hebben ook geleid tot een membraan met nanofiltratie eigenschappen, zie tabel 2. Het hybride membraan (MEM in tabel 2) gemaakt onder bepaalde omstandigheden heeft een hogere mate van tegenhouden van zonnebloemolie in tolueen dan de gebruikte membraan drager van PDMS (polydimethylsiloxaan). De permeanties zijn nog te laag.

**Tabel 2:** Eigenschappen (permeantie in l/m<sup>2</sup>.uur.bar) van een BTESE membraan via gasfase depositie op een polymeer drager (Mw=mol gewicht, R=retentie)

Oplosmiddel	Component	Mw	PDMS (l/m <sup>2</sup> hrbar)	MEM-1 (l/m <sup>2</sup> ubar)	MEM-3 (l/m <sup>2</sup> ubar)	MEM-18 (l/m <sup>2</sup> ubar)
Methanol			0.2	0.06	0.05	
Hexaan			8	0.02	0.05	
Tolueen			12	0.1	0.05	0.47
	Zonnebloemolie	900	7 R=33%	0.04 R=0%	0.02 R=42%	0.14 R=100%

Een kleurrijk overzicht van de behaalde resultaten voor zowel vloeistoffase als gasfase depositie is weergegeven in Figuur 6. Afhankelijk van het type membraan kan een vrij klein molecuul in ruime mate worden tegengehouden.

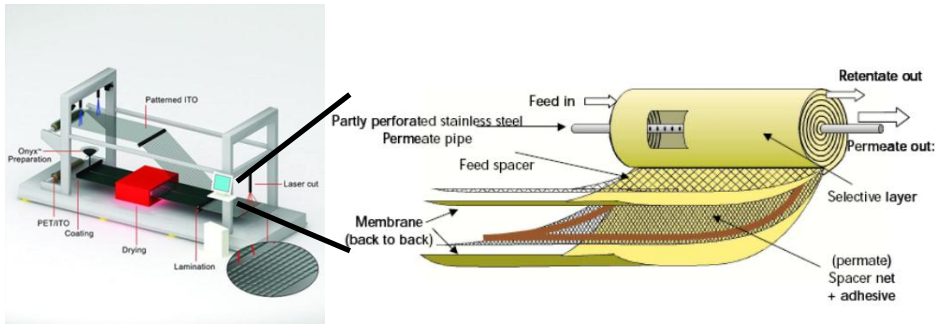


**Figuur 6:** Filtratie van methyl rood (mol massa=269) in methanol voor verschillende membranen. Van links naar rechts: voeding (1), en vervolgens het permeaat (=wat door het membraan gaat) voor een polymere ultrafiltratie membraan (2), voor een 100 nm dikke gasfase depositie membraan (3), voor een 130 nm dik gasfase depositie membraan (4) en voor een vloeistoffase depositie membraan (4, BTESE+CxHy)

### 2.1.3 Opzet productielijn

Op basis van de resultaten van het aanbrengen van de membranen en de kennis van de membraanfabrikanten Solsep en Fujifilm en de ECN kennis van opschalen van zonnecellen met 'roll-to-roll' productietechnieken is er een opzet van een productielijn voor de hybride membranen op een polymeer drager gemaakt. Het doel was om eventuele belangrijke knelpunten in de opschaling te vinden. Dit ontwerp van de productielijn is zowel voor de vloeistof- als de gasfase depositie technieken gedaan. De geïdentificeerde processtappen zijn:

1. Uitgangsmaterialen
2. Sol/gel synthese
3. Aanbrengen van de laag (vloeistof of gas) en drogen
4. Calcineren (=warmtebehandeling geven)
5. Samenvoegen van de membranen
6. Module bouw
7. Logistiek



**Figuur 7:** Membraan laag aanbrengen, samenvoegen, drogen en spiraal gewonden systeem maken

Als meest kritische stappen zijn het aanbrengen en drogen van de membraan laag geïdentificeerd. Er zijn echter geen conceptuele knelpunten gevonden. Eerste (praktische) opschalingstesten van zowel de nat-chemische als de gasfase depositie hebben aangetoond dat er nog wel technische items zijn die opgelost moeten worden. Vooral voor de gasfase depositie blijkt dat de dragerkwaliteit aandacht nodig heeft en dat er aanpassingen in de bereidingsparameters nodig zijn.

De productie van de membranen lijkt veel op de huidige routes en de prijs van de hybride membranen zal dan ook vergelijkbaar zijn met de commercieel beschikbare polymeer membranen voor nanofiltratie van organische media.

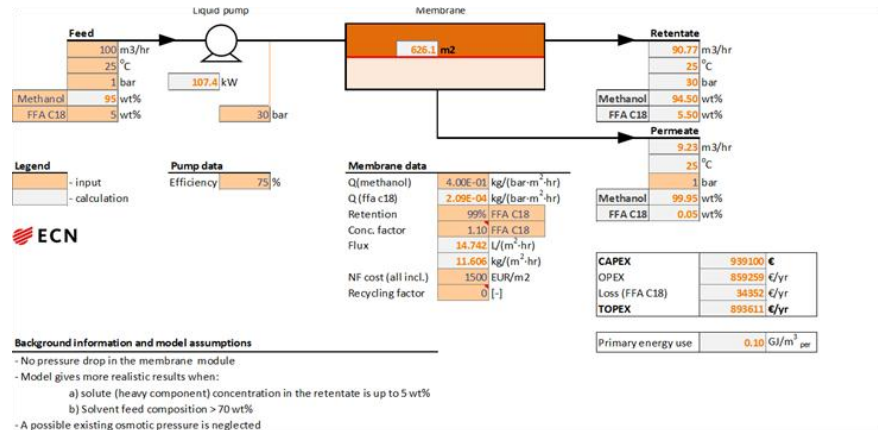
## 2.1.4 Toepassingspotentieel

Het technisch-economisch potentieel van nanofiltratie membranen in een specifiek proces - MonoOctylTinChloride (MOTC) van DiOctylTinChloride (DOTC) scheiding van Arkema - is in detail geëvalueerd door ECN met input van Arkema. Deze scheiding wordt nu gedaan door middel van destillatie bij ca. 180°C en de verwachting was dat met nanofiltratie belangrijke energie besparingen kunnen worden verkregen. Ook wordt een betere productkwaliteit verwacht door de lagere temperatuur van het nanofiltratie proces. Uit de proces berekeningen volgt dat nanofiltratie in deze specifieke scheiding niet toepasbaar is:

- De gewenste zuiverheid van MOTC in combinatie met de relatief lage concentratie van MOTC dat mag achterblijven in DOTC vraagt om zeer hoge membraan selectiviteiten en procesdrukken.
- Het verschil in mol massa tussen MOTC (338 Dalton) en DOTC (416 Dalton) is te klein om een hoge selectiviteit te bereiken.
- Ondanks dat het nanofiltratie proces 12 maal minder energie zal gebruiken dan destillatie, zal destillatie niet worden vervangen: de totale investeringskosten van nanofiltratie zijn te hoog.

Uit de evaluatie van de werkzaamheden en gevolgde strategie volgt achteraf dat het beter was geweest om deze MOTC/DOTC proces evaluatie eerst op hoofdlijnen te doen en pas daarna een detail studie uit te voeren zoals nu is gedaan.

Er is door ECN een rekenmodel ontwikkeld in Excel. Met dit hulpmiddel kunnen nanofiltratie processen eenvoudig worden vergeleken met (meervoudig effect) verdampingsprocessen en een eerste indicatie van de technische en economische haalbaarheid kan worden gegeven. Data van membraan metingen worden in het model gebruikt en gecombineerd met de eisen en wensen vanuit het proces. Dit wordt gebruikt voor het berekenen van bijvoorbeeld het benodigde membraanoppervlak en de kosten, welke worden vergeleken met de kosten voor een verdampingsproces. De resultaten worden grafisch weergegeven waardoor snel inzicht kan worden verkregen in de mogelijkheden van en de verschillen tussen nanofiltratie en verdamping.



#### TOPEX vs Concentration Factor for NF and MEV

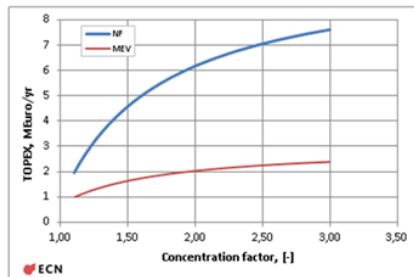


Fig.7 TOPEX in NF and MEV. Retention in NF is 75 %

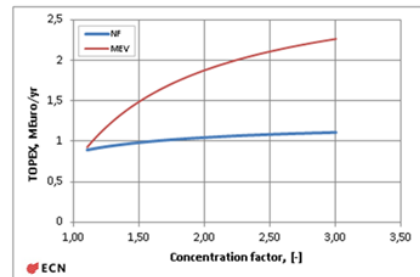


Fig.8 TOPEX in NF and MEV. Retention in NF is 99 %

#### Energy use and Pay Back Period for NF vs MEV

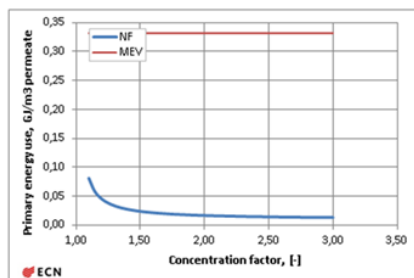


Fig.9 Primary energy use in NF and MEV. Retention in NF is 75 %

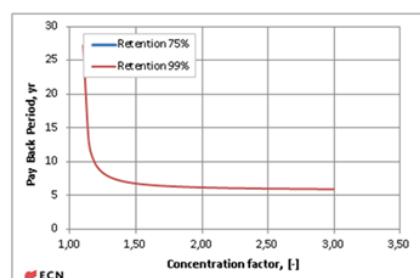


Fig.10 Pay Back Period of NF vs MEV

Figuur 8: Enkele grafische resultaten van de rekenool



## 2.2 Knelpunten tijdens het project

Om redenen van vertrouwelijkheid bij Solsep en Fujifilm, is het ontwerp van de conceptuele productielijn vertraagd. Dit is besproken in het projectteam en er is besloten dat ECN een eerste aanzet voor de productie lijn zou maken. Vervolgens is het commentaar van Solsep en Fujifilm en ook TU Eindhoven toegevoegd.

De Post-doc aan de Universiteit Eindhoven is ongeveer 4 maand na de formele start van het project begonnen. Hierdoor zijn activiteiten in Eindhoven vertraagd opgestart, wat ook enige invloed op de activiteiten van de andere partners heeft gehad. Inhalen van de verloren tijd is maar deels gelukt. Uiteindelijk is besloten om verlenging van het project aan te vragen waardoor de einddatum verschoof van 31 augustus 2012 naar 31 december 2012. Deze verlenging is formeel toegekend door Agentschap NL.

Oorspronkelijk was het plan om twee processen in detail te evalueren. Mede doordat de scheiding van MOTC van DOTC niet tot een positieve proces evaluatie leidde is dit opnieuw besproken. Er is toen besloten om een meer generiek rekenmodel voor nanofiltratie procesevaluatie te maken die breed te gebruiken is in plaats van nog een proces in detail te evalueren.

## 2.3 Toepassingsperspectief

Nanofiltratie toepassingen in organische oplosmiddelen moeten vooral gezocht worden in oplosmiddelen met een mol massa rond 100 Dalton en hierin aanwezige moleculen met een mol massa van minimaal enkele honderden Daltons. De in dit project ontwikkelde membranen zullen lijken mogelijkheden te hebben in enkele oplosmiddelen waarin de huidige polymeer membranen minder geschikt zijn. Toepassingen zullen vooral eerst daar liggen. Er is ook vraag naar membranen die toepasbaar zijn in een breed scala van oplosmiddelen. Deze membranen zijn echter nog niet voorhanden en ook daar kan het hybride membraan op de polymeer drager voordelen bieden. Dit is echter nog onvoldoende aangetoond aangezien verrassenderwijs sommige oplosmiddelen het hybride membraan of de hechting hiervan op de drager lijken te beïnvloeden. In alle gevallen is de belangrijkste drijfveer het verhogen van productkwaliteit bij een lager energieverbruik wat uiteindelijk moet leiden tot lagere kosten.

De directe energiebesparingen worden gevormd door het voorkomen van thermische scheidingsstappen (destillatie) of door het verlagen van de concentraties van schadelijke bijproducten. Belangrijke voorbeelden hiervan zijn: het scheiden van een (dure) homogene katalysator van een productstroom en het verwijderen van zure en zwavelhoudende componenten uit olie en benzine. Bij homogene katalyse kost het verdampen van het totale productmengsel energie, terwijl de katalysator slechts in lage concentraties aanwezig is. Bovendien leiden de hoge temperaturen in een dergelijke thermische scheiding vaak tot ontleding van de katalysator. Bij het ontzwellen van benzine verkleint nanofiltratie de processtroom die door de ontzwellingseenheid

moet worden behandeld. Dit leidt tot besparingen van waterstof als reactant en van warmte. De directe energiebesparingen van nanofiltratie in dergelijke processen kunnen tot ca. 1 PJ/jaar per toepassing bedragen.

De markt voor organische oplosmiddel nanofiltratie membranen is zeer breed en verspreid over diverse sectoren. Daarnaast is het voor veel processen niet eenvoudig om het aftelpunt goed in kaart te brengen. Nanofiltratie geeft vaak de mogelijkheid om scheidingen te doen die anders niet kunnen worden uitgevoerd. Het resultaat is dan ook vaak niet uit te drukken in zuiver directe energiebesparingen, maar juist in verbeterde productkwaliteit en indirecte energiebesparing. Toepassingsgebieden zijn bijvoorbeeld:

- Voeding: Synthese en scheiding van aminozuren, concentreren van bioactieve componenten
- Voeding: Opwerken van spijsoliën
- Katalyse: Terugwinning (homogene) katalysatoren
- Petrochemie: verwijderen van zwavelhoudende componenten en van zuren en aromaten uit brandstoffen
- Pharma: Isoleren en concentreren van producten, enantiomeerscheidingen

Deze toepassingen lopen uiteen van kleine en zeer specialistische toepassingen waarbij hooguit enkele m<sup>2</sup> membraanoppervlak per toepassing nodig zijn tot zeer grootschalige processen met enkele duizenden m<sup>2</sup>.

De membraanontwikkeling en evaluatie van toepassingen hebben naar verwachting nog jaren nodig voordat deze op grotere schaal toegepast kan worden. Het lange duur gedrag en de opschaling moeten nog bewezen worden voordat volledige marktacceptatie wordt bereikt. Ondanks dat het membraan nieuw is, kan worden aangehaakt bij bestaande productiemethoden wat bijdraagt aan een korte implementatietermijn en lagere kosten. Het implementatie traject dient in ieder geval de volgende aspecten te bevatten:

1. Opzetten van de waarde keten en selectie van relevante processen
2. Lab testen van het membraan in industriële mengsels
3. Pilot schaal testen samen met de eindgebruikers en vervolgens demonstratie van het volledige concept
4. Opzetten van een pilot productiefaciliteit bij membraan producenten en bij installatie bouwers

Het vervolg van de onderzoekslijn zal worden gecombineerd met project activiteiten bij TKI-ISPT op het gebied van stabiele nanofiltratie materialen en membranen. Het idee is dat deze nieuwe activiteiten binnen het cluster energie efficiënte bulk vloeistof scheidingen zullen worden gestart.

## 2.4 Conclusies en aanbevelingen

Het is mogelijk om zowel via de nat chemische als via de gasfase route oplosmiddel stabiele hybride (HybSi) nanofiltratie membranen te maken op een goedkope polymeer drager. Deze composiet of hybride membranen geven veelbelovende nanofiltratie resultaten in toluen als oplosmiddel met zonnebloemolie als component die moet worden tegengehouden. Dit gebruik in toluen is een belangrijke uitbreiding van de toepassingsmogelijkheid van oplosmiddel stabiele nanofiltratie membranen. Ondanks de goede selectiviteit zou de flux nog wel hoger moeten zijn bij uiteindelijke toepassing.

De vloeistoffase depositie route heeft geen belangrijke problemen gegeven en opschaling lijkt goed mogelijk. Voor de gasfase depositie is een gladde drager nodig. De prijs van beide routes is vergelijkbaar met de huidige polymeer membranen voor nanofiltratie van oplosmiddelen.

Er is ingeschat dat nanofiltratie voor de scheiding van MonoOctylTinChloride van DiOctylTinChloride niet toereikend is door de te hoge eisen die aan de productzuiverheid worden gesteld in combinatie met de te hoge kosten van nanofiltratie versus destillatie. Helaas was eenvoudige experimentele verificatie van de mogelijkheden niet mogelijk door de aard van het bekeken systeem. Toepassingen van organische oplosmiddel nanofiltratie liggen vooral in het scheiden van moleculen met een massa van ca 100 Dalton van enkele honderden Daltons. MOTC/DOTC voldoet hier niet aan.

Er is een eenvoudig nanofiltratie rekenmodel gemaakt die kan worden gebruikt voor 'quick and dirty' proces evaluaties. Dit is vooral een handige tool om te gebruiken voor een eerste afschatting van de haalbaarheid van nanofiltratie vs. verdamping voordat een meer gedetailleerde procesevaluatie wordt gestart.

De volgende technische aanbevelingen worden gedaan:

- Een beter begrip van de relatie tussen de verschillende karakteriseringstechnieken, bijvoorbeeld porieafmeting vs. tegengehouden van moleculen is gewenst.
- Nodig is een beter inzicht in de relatie tussen de drager en de coating technologieën.
- De lange duur eigenschappen van de membranen dienen in kaart te worden gebracht.
- Veder verbeteren van de reproduceerbaarheid en het opschalen van de membranen is nodig.
- De permeantie van de membranen dient verhoogt te worden naar 1-5 l/m<sup>2</sup>ubar waardoor het benodigde membraanoppervlak en hiermee de kosten afnemen. Hierbij dient nog steeds 90% van de moleculen zwaarder dan 700 Dalton tegengehouden te worden door het membraan en deze eigenschappen dienen stabiel te blijven als functie van tijd.

# 3

## Bijdrage aan de doelen van de EOS regeling

### 3.1 Duurzame energie huishouding en energie besparing

De resultaten zijn gericht op het verhogen van de toepassing van nanofiltratie membranen in de procesindustrie. Vanwege de intrinsieke stabiliteit van het gekozen membraan materiaal kan deze ingezet worden in een breed scala van processen. De resultaten van het project kunnen leiden tot:

- Kostenreductie van hybride membranen door lagere kosten van het dragermateriaal.
- Vereenvoudiging van de productie van hybride membranen en versnelde schaalvergroting.
- Implementatie in vele sectoren van de procesindustrie.
- Directe en indirecte energie besparing in industriële scheidingsprocessen.

De directe energiebesparing wordt verkregen door het vervangen van thermische scheiding processen (distillatie/verdamping) of door verlaging van de concentraties van schadelijke bijproducten. Mede doordat de membranen kunnen worden gebruikt in een breed scala van processen is het moeilijk om een indicatie te geven van de totale energie of kostenbesparingen.

Vervanging van meervoudig effect verdampers door de nanofiltratie membranen zal leiden tot minimaal 25% energie besparing. In oplosmiddelen fractionering worden energiebesparing berekend van 100 TJ/jaar voor een productie volume van 20 t/hr. Voor alleen spijsolie productie betekent dit een totaal energiebesparingspotentieel van 223 PJ per jaar wereldwijd. Nederland produceert ongeveer 1% van het wereldwijde productievolume, dus energie besparingen van meer dan 2 PJ/jaar lijken mogelijk. De Margarine Vetten en Oliën-sector verwacht dat met membranen 0.2 PJ/jaar in

Nederland kan worden bespaard ('Routekaart MVO, Op weg naar energiezuinige processen en een biobased economy', 2012). Voor homogene katalysator processen zijn de energiebesparing ten minste 100 PJ/jaar wereldwijd en enkele PJ/jaar in Nederland.

## 3.2 Versterking kennispositie en spin-off

Nederland heeft een vooraanstaande positie in de ontwikkeling van keramische en polymere membranen. Nederland wordt gezien als de bakermat van deze ontwikkelingen en worden onderzoeken die hier zijn opgestart worden 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. Recentelijk is daar ook het hybride silica membraan aan toegevoegd en heeft een tweetal bedrijven een licentie van ECN om deze zgn. HybSi® membranen voor pervaporatie op de markt te brengen.

Gebruik van het hybride silica membraan aangebracht op een commerciële polymere drager is wereldwijd nieuw, zowel via de vloeistoffase als de gasfase methode. Het is bewezen dat hiermee functionele membranen kunnen worden gemaakt. Dit kan leiden tot nieuwe markten voor het scheiden van moleculen uit organische oplosmiddelen via nanofiltratie. Naast de toepassing in nanofiltratie zijn deze HybSi membranen op polymere drager ook geschikt voor pervaporatie of damp permeatie.

De ontwikkeling van gasfase depositietechnieken voor membraan toepassingen geven een nieuwe impuls aan producenten die zich hebben toegelegd op productie van high-tech dunne films. Daarnaast biedt deze nieuwe richting voor membraanonderzoek kansen voor onderzoeksgroepen die tot nog toe niet betrokken waren in de membraanontwikkeling. Dit geldt voor zowel gas fase depositie methoden als de kennis op het gebied van opschalen van zonnecel productie. Deze kruisbestuiving tussen productietechnologie en membraanontwikkeling geeft mogelijk een nieuwe impuls aan het Nederlandse membraanonderzoek en de, ontwikkeling en implementatie van membranen.

Als belangrijk resultaat van de ontwikkelingen in het project is een patent aangevraagd door de TU/e, Solsep en ECN, gericht zowel op vloeistof- en gasfase bereiding: 'Low cost polymer supported hybrid silica membrane and production thereof'.

# 4

## Aanvullende informatie

### 4.1 Project publicaties

De volgende publicaties zijn verschenen dan wel zullen binnenkort verschijnen:

1. Patrick H.T. Ngamou, Johan P. Overbeek, Rob Kreiter, Henk M. van Veen, Jaap F. Vente, Ingrid M. Wienk, F. Petrus Cuperus, Mariadriana Creatore, 'Plasma-deposited hybrid silica membranes with a controlled retention of organic bridges', geaccepteerd voor publicatie in J. of Materials Chemistry A, 2013, DOI: 10.1039/C3TA00120B.
2. Patrick. H. T. Ngamou, Johan. P. Overbeek, Henk. M. van Veen, Jaap. F. Vente, F. Petrus Cuperus and Mariadriana Creatore, 'Remote plasma-deposited BTESE-derived organosilica membranes: Effect of the ion bombardment on the film structure and pervaporation performance', wordt ingediend in J. of Membrane Science, 2013.
3. Ion Agirre Arisketa, Pedro L. Arias, Hessel L. Castricum, Mariadriana Creatore Johan E. ten Elshof, Goulven G. Paradis, Patrick H.T. Ngamou, Henk M. van Veen, Jaap F. Vente, 'Organic – Inorganic Hybrid Silica Membranes: status and outlook', wordt ingediend in Separation & Purification Technology, 2013.

De volgende presentaties zijn gegeven op conferenties:

1. F. Petrus Cuperus, Ingrid M. Wienk, Johan P. Overbeek, Henk van Veen, Jaap F. Vente, Patrick H. T. Ngamou, Mariadriana Creatore, 'Towards a truly hybrid membrane for organic solvent filtration', 4th International Conference on Organic Solvent Nanofiltration, Aken, Duitsland, 12-14 maart 2013.
2. Patrick H.T. Ngamou, Rob Kreiter, F. Petrus Cuperus, Jaap F. Vente, Mariadriana Creatore, 'Plasma enhanced chemical vapor deposition of organosilicon membranes: Plasma process, membrane characterization and perspectives', 12th International Conference on Inorganic Membranes, Enschede, Nederland, 9-13 juli 2013.

Het volgende patent is in 2012 ingediend: 'Low cost polymer supported hybrid silica membrane and production thereof', Robert Kreiter, Patrick H.T. Ngamou, Mariadriana Creatore, F. Petrus Cuperus, Jaap F. Vente.

## 4.2 Beschikbaarheid van dit rapport

Dit rapport zal digitaal en kosteloos beschikbaar komen op de website van ECN onder publicaties: <http://www.ecn.nl/publicaties/>

## 4.3 Contactpersoon

Voor meer informatie kun u contact opnemen met de projectleider van dit project:

**Henk M. van Veen**



Project Manager Bio Refinery & Processing

---

**ECN**

T +31 (0) 88 515 4606 | E: [vanveen@ecn.nl](mailto:vanveen@ecn.nl)

P.O. Box 1, 1755 ZG Petten, the Netherlands

Westerduinweg 3, 1755 LE Petten

## 4.4 Dankwoord

Dit project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Landbouw en Innovatie, regeling EOS: Lange Termijn uitgevoerd door Agentschap NL.

**ECN**

Westerduinweg 3  
1755 LE Petten

Postbus 1  
1755 LG Petten

T 088 515 4949  
F 088 515 8338  
info@ecn.nl  
www.ecn.nl