



Baanbrekende nieuwe nanozeef voor zuinige industriële scheidingsprocessen

H.L. Castricum (MESA+ Institute for Nanotechnology)

A. Sah (MESA+ Institute for Nanotechnology)

R. Kreiter (ECN)

D.H.A. Blank (MESA+ Institute for Nanotechnology)

J.F. Vente (ECN)

J.E. ten Elshof (MESA+ Institute for Nanotechnology)

Gepubliceerd in Control & Automation 83, maart 2007



BAANBREKENDE NIEUWE NANOZEEF voor zuinige industriële scheidingsprocessen

door Harm Ikink, redacteur
scheikunde Kennislink.nl

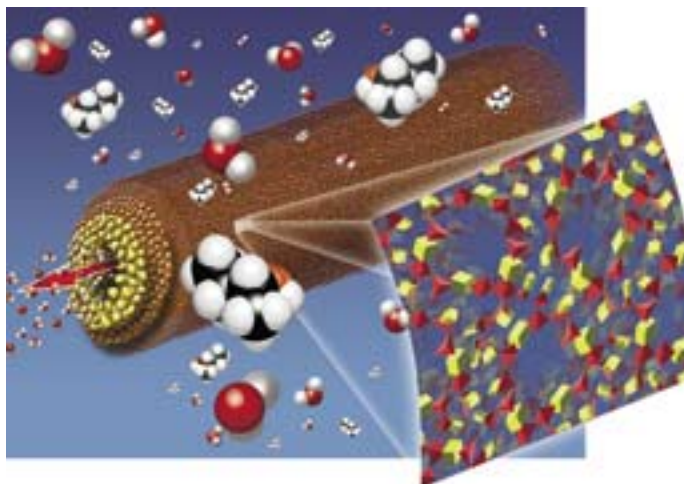
Onderzoekers van het MESA+ Instituut voor Nanotechnologie van de Universiteit Twente en het van 't Hoff Instituut van de Universiteit van Amsterdam hebben een nieuw type membraan ontwikkeld dat grote potentie heeft voor toepassing in industriële scheidingsprocessen. Tests bij het Energieonderzoekcentrum Nederland (ECN) tonen aan dat het membraan meer dan een jaar lang bestand is tegen blootstelling aan hoge temperaturen.

Verbazingswekkend stabiel' noemt de Twentse onderzoeksleider dr.ir. André ten Elshof het nieuwe membraan. De actieve toplaag is slechts 20 tot 100 nanometer dik, maar toch blijft het in een vochtige omgeving maand na maand stabiel. Zelfs na 18 maanden continu testen blijken de nieuwe membranen nog effectief te zijn, terwijl ze al die tijd zijn blootgesteld aan temperaturen tot 150°C. De goede prestaties zijn te danken aan het gebruik van een 'hybride' materiaal met stabiele silicium-koolstof bindingen die ongevoelig zijn voor de inwerking van water.

Patent

De ontwikkeling van het membraan begon zeven jaar geleden in een project voor de Technologiestichting STW, waarin behalve de Universiteit Twente ook de Universiteit van Amsterdam participeerde. Het toonde de haalbaarheid van het nieuwe hybride materiaalconcept overtuigend aan. Het Energieonderzoekcentrum Nederland (ECN) zag er twee jaar geleden aanleiding in om patent aan te vragen en samen met de Twentse onderzoekers de verdere ontwikkeling naar industriële toepasbaarheid ter hand te nemen.

Dr. Rob Kreiter, projectleider bij de groep moleculaire scheidingstechnologie van ECN, ziet vooral grote



Artiestieke weergave van de nanozeef zoals gepubliceerd door het wetenschappelijke tijdschrift *Chemical Communications*.



Pervaporatie-testopstelling van ECN. Hierin kunnen meerdere membraanbuisen met in totaal ongeveer 1 m² membraanoppervlak beproefd worden. (foto: ECN)

mogelijkheden voor het nieuwe membraan in installaties voor pervaporatie. Dat is een energiezuinig scheidingsproces waarbij een stof uit een mengsel wordt verwijderd via selectieve verdamping door een membraan. "Omdat je niet het hele mengsel in de dampfase hoeft te brengen, zoals bij destillatie, vergt dit veel minder energie", aldus Kreiter. Een vereiste is wel dat het membraan op sub-nanoschaal kan scheiden: moleculen van de af te scheiden stof gaan er doorheen, de rest moet achterblijven. Dat vereist poriën met een

doorsnede van enkele tienden van een nanometer.

Kreiter noemt het nieuwe membraan "baanbrekend stabiel" omdat het blijft functioneren "onder omstandigheden die er toe doen". Het is volgens hem het eerste materiaal dat overtuigend kansen biedt om er op industriële schaal kosteneffectief ontwatering via een pervaporatie-proces mee te bedrijven. Polymeermembranen werken alleen bij temperaturen beneden 100 °C en de te behalen scheidingscapaciteit is vaak onvoldoende. Bij bestaande keramische moleculaire

zeven is de temperatuurstabiliteit en de doorstroomcapaciteit een stuk beter, maar in een vochtige omgeving blijken ze op de lange duur onvoldoende stabiel.

Sol-gel

Het probleem van de keramische membranen is dat de daar veelgebruikte silica's gevoelig zijn voor hydrolyse. De Si-O-Si (siloxaan)binding breekt onder invloed van water, waarbij Si-OH groepen worden gevormd. Daarmee verdwijnt de interne stabiliteit, er treden microscheurtjes op en de werking als moleculaire zeef is voorbij.

De Twentse onderzoekers slaagden er in dit probleem op te lossen met een membraan waarin Si-C-C-Si bindingen de hoofdrol spelen. Die geven het water geen kans het materiaal aan te tasten. Het 'hybride' nanozeefmateriaal blijkt verrassend eenvoudig te vervaardigen via een sol-gel procédé. Dat is eenvoudig op te schalen voor de productie van de grote hoeveelheden membraanelementen die nodig zijn voor industriële scheidingsinstallaties.

De eerste stap in de vervaardiging van de nanozeef is een zuurgekatalyseerde polymerisatie van een silyl verbinding en een silaan verbinding in ethanol. Dit is een eenvoudig uit te voeren proces dat vertakte polymeerketens oplevert met daarin de Si-C-C-Si bindingen. In deze 'sol' fase zijn die nog relatief beweeglijk. Ze worden in een dun laagje op een dragermateriaal (aluminiumoxide) aangebracht, simpelweg door dit even in de polymeeroplossing te dippen. Uit het dunne 'sol' laagje dat dan op het oppervlak blijft liggen, verdamppt het meeste oplosmiddel al snel, waardoor er na enkele seconden een 'gel' ontstaat waarin de polymeerketens in elkaar verstrekt en verankerd raken en zo vast op hun plaats blijven."

Na het aanbrengen van de gel vindt in een oven bij ongeveer 300 °C en in stikstofatmosfeer een nabehandeling plaats waarbij



de definitieve nanozeef ontstaat. De verhoogde temperatuur zorgt er niet alleen voor dat alle sporen ethanol uit het materiaal verdwijnen, maar ook dat de laatste restmogelijkheden tot polymerisatie benut worden. Het resultaat is de gewenste nanoporeuze hybridel laag van silicium en koolstof. De onderzoekers waren verrast door het relatieve gemak waarmee ze de geschikte nanozeef in handen kregen. "Vooral in deze laatste stap loert het gevaar dat de laag gaat scheuren en barsten, zodat je dan geen nanozeef meer hebt", aldus André ten Elshof. "Een scheur laat immers ook grote deeltjes door. Onze laag blijkt tamelijk flexibel en blijft gelukkig mooi stabiel. We denken dat de C-C bruggen het silicanetwerk een verhoogde flexibiliteit geven, waardoor krimpspanningen tijdens het drogen van de gel worden opgevangen. Volgens Ten Elshof hebben de onderzoekers het proces inmiddels goed in de vingers. "We weten aan welke knoppen we moeten draaien



De membranen in industriële installaties zijn doorgaans buisvormig. (foto: ECN)

om het gewenste eindresultaat te verkrijgen", aldus Ten Elshof. De grootte en de verdeling van de polymeerketens is zodanig te sturen dat er een maximale hoeveelheid nanoporiën van precies de juiste grootte ontstaat.

Industrieel

Bij ECN werd het nieuwe mem-

braan uitvoerig getest in de scheiding van een butanol-water mengsel via pervaporatie bij 150°C. De daarbij vastgestelde selectiviteit bleek hoog genoeg voor industriële toepassing. Bovendien bleek het zo'n 500 dagen te duren voor de oorspronkelijke doorstroomcapaciteit met de helft was afgenomen. Ook dat resultaat geeft ECN het vertrouwen een kansrijk materiaal in handen te hebben. Rob Kreiter van ECN zegt heel erg in het nieuwe materiaal te geloven en duidelijke kansen te zien het nieuwe membraan op de markt te brengen.

De ECN unit Energy Efficiency in de Industrie heeft veel contacten in de (petro)chemische industrie en Kreiter constateert daar een toegenomen belangstelling voor energie-efficiënte processen, zowel bij continue procesvoering als bij batchprocessen. Die laatste zijn onder andere te vinden bij bedrijven die actief zijn in de recycling van oplosmiddelen, en met name daar ziet hij op korte termijn de

beste mogelijkheden voor industriële toepassing van het nieuwe membraan.

Daarnaast zijn er kansen in de wereld van de biobrandstoffen. Bij de producenten van bioethanol bijvoorbeeld bestaat grote behoefte aan een goedkoop procédé voor de verwijdering van water. Om zicht te krijgen op de verdere toepasbaarheid van het nieuwe membraan is de volgende stap het uittesten van het membraan in een proefinstallatie op industriële schaal en onder nog extremere condities, zoals in sterk basische omstandigheden en bij nog hogere temperaturen. <<

Bron: Hessel Castricum, Ashima Sah, Robert Kreiter, Dave Blank, Jaap Vente en André ten Elshof: 'Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links', *Chemical Communications* 2008, 1103 - 1105



U kan dit artikel downloaden
op www.engineeringnet.be