

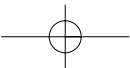
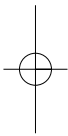
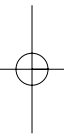


Universiteit Twente
de ondernemende universiteit



Keramische membranen hoekstenen voor een duurzame samenleving

prof. dr. ir. Arian Nijmeijer



Keramische membranen, hoekstenen voor een duurzame samenleving

Rede uitgesproken bij
het aanvaarden van het ambt
van hoogleraar

Anorganische Membranen

aan de Faculteit der Technische Natuurwetenschappen
van de Universiteit Twente
op donderdag 13 december 2007
door

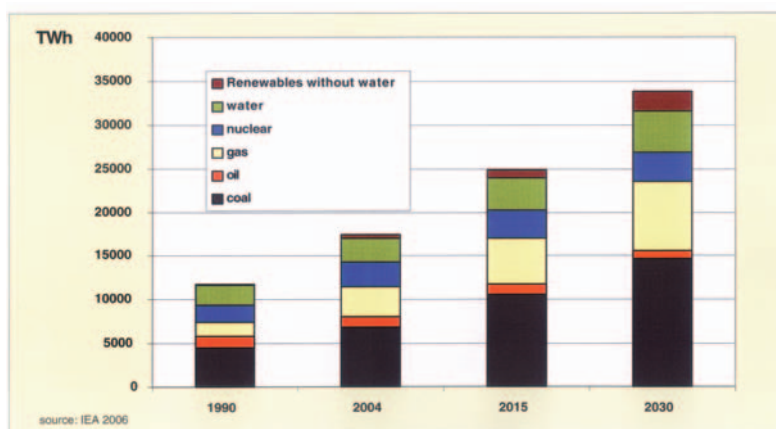
prof. dr. ir. Arian Nijmeijer

Mijnheer de Rector Magnificus Dames en Heren

Inleiding

U kunt het dagelijks in de krant lezen en op de televisie zien, het opwarmen van de aarde is een van de grootste problemen die de mensheid op dit moment lijkt te bedreigen. Smeltende ijskappen op de polen, verdwijnende gletsjers, Groenland wat weer echt een groen land wordt en ga zo maar door. Met een stijgende zeespiegel krijgen we hier in Nederland, zoals diverse scenario's ons laten zien, het zwaar te verduren. Amersfoort aan zee, of in mijn geval liever Bussum aan zee, het is geen toekomst die je graag werkelijkheid wilt zien worden.

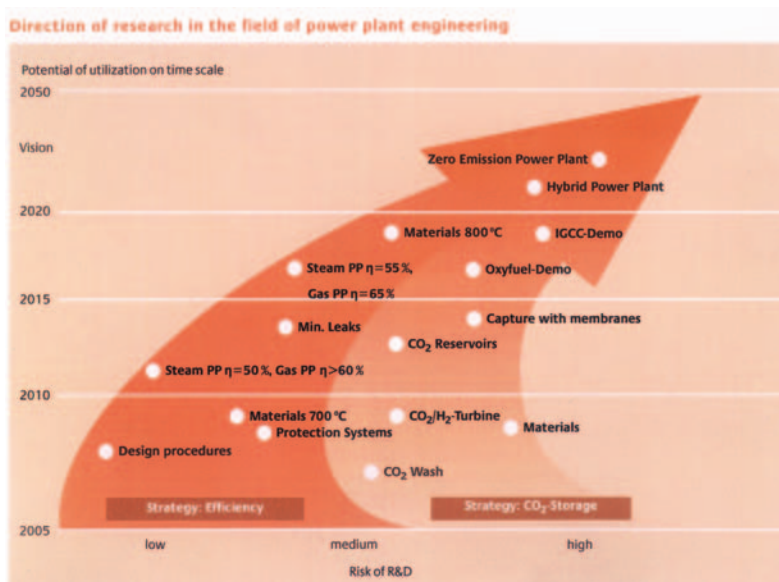
Het probleem lijkt steeds duidelijker te liggen in de toenemende concentratie kooldioxide in de lucht die door menselijk handelen enorm is toegenomen. En daarbij komt dat wat we nu meten nog maar het begin lijkt te zijn. Vrijwel elke week komt er in China een kolencentrale bij en wie zijn wij in de westerse wereld om tegen de Chinezen te zeggen dat ze daar voorzichtig mee moeten zijn en niet op deze voet door kunnen gaan. We kunnen ze natuurlijk niet botweg verbieden om dezelfde levensstandaard aan te houden als wij hier in het westen hebben. Figuur 1 geeft de gevolgen hiervan goed weer:



Figuur 1 World Energy Outlook 2006

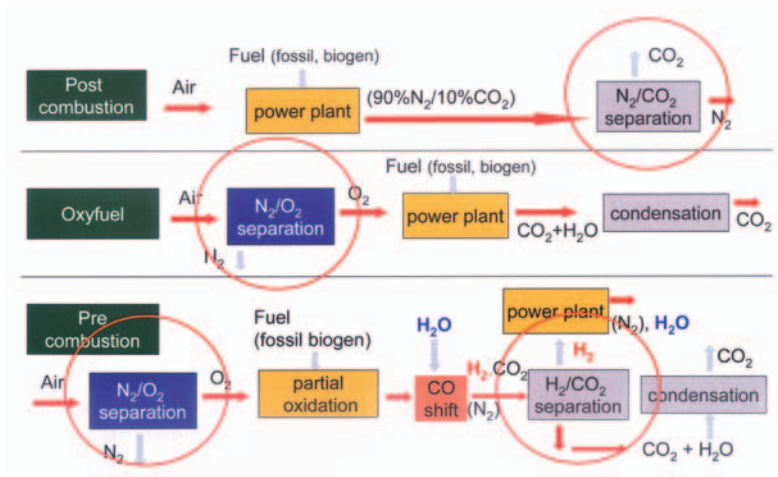
Zo als u kunt zien in deze 'World Energy Outlook', zullen er voor de wereldwijde elektriciteitsvoorziening in 2030 meer Tera Watt uur aan elektriciteit geproduceerd worden met kolencentrales dan dat er totaal in 1990 aan elektriciteit werd geproduceerd. Daarbij komt bovendien dat kolencentrales zonder maatregelen ook nog eens meer kooldioxide uitstoten dan olie- of gasgestookte centrales en u kunt op uw vingers natellen wat dat met de wereldwijde kooldioxide uitstoot gaat doen.

Natuurlijk zijn er ook allerlei ontwikkelingen gaande die de uitstoot van deze centrales moeten beperken en de rendementen moeten verhogen. De strategieën die daar toe moeten leiden ziet u in Figuur 2



Figuur 2 Strategieën om elektriciteitscentrales milieuvriendelijker te maken

In deze figuur kunt u twee strategieën ontdekken. Eén strategielijn volgt de efficiëntieverbetering van de centrales, welke moet groeien tot zo'n 55% voor een stoomcentrale en 65% voor een gascentrale rond 2015. De andere strategie is gebaseerd op kooldioxide afvangst en opslag. Als we deze lijn volgen zien we rond 2015 een belangrijke opmerking staan 'capture with membranes', dus kooldioxide afvangst met membranen. Ook hier zijn een aantal strategieën voor, die staan samengevat in Figuur 3



Figuur 3 Verschillende manieren om kooldioxide af te vangen in elektriciteitscentrales.

Zoals u kunt zien zijn er drie verschillende methoden voor het afvangen van kooldioxide bij de elektriciteitsproductie. De eerste methode die genoemd wordt is de zogenaamde 'post combustion carbon capture' oftewel het afvangen van de kooldioxide na verbranding van de brandstof. De kooldioxide moet dan uit de rookgassen gehaald worden en bevindt zich daar in een relatief lage concentratie. Dit is een erg lastige scheiding en het is dan ook zeer de vraag of membranen hier wel de juiste oplossing voor zijn.

De tweede mogelijkheid, 'Oxyfuel' genoemd, is de verbranding van de brandstof met zuivere zuurstof. Hieruit ontstaat dan een natte koolstofdioxide stroom, die na verwijdering van het water (normaal gesproken door eenvoudige condensatie van het water) opgeslagen kan worden. Membranen kunnen hierbij een rol spelen door op een efficiënte manier de zuurstof uit de lucht te halen.

De derde mogelijkheid 'pre-combustion carbon capture' staat eigenlijk voor alle manieren waarbij de koolstof van de uiteindelijke brandstof voor de eigenlijke centrale wordt gescheiden, het afvangen van de kooldioxide voor de verbranding dus. De brandstof voor de centrale is dan waterstof. Een van deze schema's is in Figuur 3 gegeven en bestaat dan uit twee relatief moeilijke scheidingen namelijk zuurstof verwijdering uit lucht en de scheiding tussen waterstof en kooldioxide.

De scheidingen die in het schema staan weergegeven zijn allemaal op zichzelf staande scheidingen. Een enorme efficiëntieslag zou gemaakt kunnen worden als nu vooral in de 'pre-combustion carbon capture' schema's reactie en scheiding geïntegreerd zouden kunnen worden, bijvoorbeeld met een membraan watergas shift reactor (in het schema CO-shift genoemd) of een compleet geïntegreerde membraan stoom reformer, die uitgaande van een gasvormige koolwaterstof deze in een keer omzet naar waterstof en kool-dioxide, waarbij waterstof door het membraan gaat en kooldioxide achterblijft. Ik zal hier in het vervolg van mijn oratie op terugkomen.

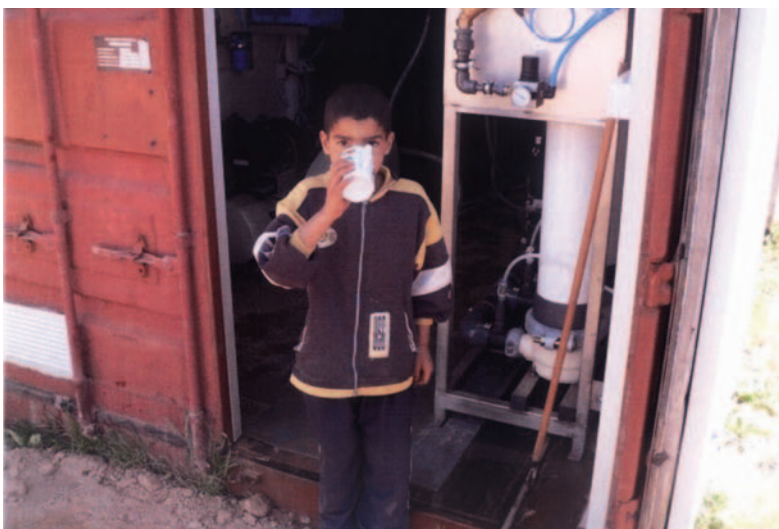
Ook in Nederland zijn we behoorlijk actief op het gebied van energiezuinige scheidingsprocessen. Omdat de energiekosten steeds verder stijgen en we ook als Nederland stringente kooldioxide uitstoot doelstellingen hebben, werd er door het Ministerie van Economische Zaken gekeken naar de energie intensieve sectoren in Nederland. Het blijkt nu dat de Nederlandse proces industrie jaarlijks 480 Peta joule (Peta staat voor een 1 met 15 nullen) aan energie gebruikt, waarvan zo'n 200 Peta joule aan scheidingsprocessen. Dit was voldoende reden voor het Ministerie van Economische Zaken om een zogenaamde roadmap scheidingstechnologie te maken. Deze roadmap was een groot succes en heeft geleid tot de vorming van het Dutch Separation Technology Institute (DSTI), welke op 1 april 2006 is opgericht en een jaarlijks budget van 10 miljoen euro heeft. Het instituut bestaat momenteel uit 31 bedrijven (waaronder Shell), 4 universiteiten (waaronder de UT) en 4 kennisinstellingen en beslaat 6 sectoren van de Nederlandse procesindustrie, te weten olie/gas, bulkchemie, proces water, voedsel, pharma en fijnchemie. De bedrijven en kennisinstellingen dragen 50% van de kosten, het Ministerie van Economische Zaken draagt de rest. De projecten zijn nu in de opstart fase en de hoop is dat Nederland zijn kennispositie op het gebied van scheidingstechnologie met het DSTI verder verstevigt.

Wat staat er nu eigenlijk aan membraantechnologie in het veld?

U kunt zich nu natuurlijk afvragen of dit niet allemaal wel heel erg toekomstmuziek is en dat membraantechnologie niet iets is van het laboratorium en vrijwel niet in de praktijk wordt toegepast. U hebt deels gelijk, maar gelukkig slechts ten dele.

Als we kijken naar waterzuivering, dan heeft het meeste drinkwater in de

westerse wereld wel ergens in het productieproces een membraan gezien en in het Midden-Oosten en in bijvoorbeeld Israël is zogenaamde omgekeerde osmose de standaardtechnologie om uit zeewater drinkwater te bereiden. Ook binnen Shell hebben we een leuk project gehad om op een kleine schaal van zo'n 1 kuub per uur schoon drinkwater te bereiden uit een vervuilde voedingswaterstroom. Een en ander werd gedaan in een nanofiltratie installatie die volledig onderhoudsvrij kan opereren en gebouwd is in een vandalisme vrije 20 voet zeecontainer. De eerste versie werd getest in de Karoo woestijn in Zuid-Afrika en draait al meerdere jaren zonder problemen. Een tweede, verbeterde, versie is geplaatst in een dorpje zo'n 200 kilometer ten noordoosten van Marrakech in Marokko. Een mooi voorbeeld van wat zo iets doet voor de plaatselijke bevolking is gegeven in Figuur 4



Figuur 4 Schoon water voor de lokale bevolking in een klein dorpje in Marokko

Verder hebben we binnen Shell een groot aantal zogenaamde 'Vapour Recovery Systems' (damp terugwin systemen) staan die met polymere membranen koolwaterstoffen terugwinnen uit afgassen van brandstofterminals, raffinaderijen en chemische fabrieken en zodoende de afgasstromen laten voldoen aan de strikte luchtmissie eisen die tegenwoordig voor dit soort fabrieken en operaties gelden.

Daarnaast, en dan komen we langzaam toch weer bij de carbon capture schema's van Figuur 3 terug, staan er alleen al binnen de Shell groep zo'n 16 waterstof membraan units om waterstof terug te winnen uit processtromen in raffinaderijen. Met de toenemende druk op zwavelarme brandstoffen neemt namelijk het waterstof gebruik in raffinaderijen enorm toe en voor raffinaderijen die geen waterstofproductie unit hebben is het vaak voordeliger om waterstof uit processtromen terug te winnen dan een waterstof-fabriek te bouwen. Deze membranen kunnen echter alleen waterstof scheiden van koolwaterstofstromen en helaas nog niet van kooldioxide. Daar ligt nog een mooie uitdaging voor de membraantechnologie ontwikkeling voor de komende jaren.

Ook membranen die kooldioxide zelf kunnen afscheiden uit bijvoorbeeld aardgas zijn al in het veld te vinden. Een voorbeeld is het celuloze acetate membraan dat Natco Cynara op de markt brengt en dat o.a. wordt toegepast op een aantal productieplatforms in de Golf van Thailand en voor een zogenaamde Enhance Oil Recovery (EOR) operatie in Snyder, Texas. EOR is een methode om achtergebleven olie uit een oliereservoir te halen. Bij normale olieproductie blijft namelijk nog zo'n 40% olie achter in het reservoir en met de hedendaagse hoge olieprijs wordt het steeds rendabeler om te proberen deze olie uit het reservoir te halen. Een van de methoden die daarbij gebruikt kan worden is het strippen van de olie met super kritisch kool-dioxide. Deze kooldioxide wordt het olieveld ingepompt en komt er vervolgens met de olie en gemengd met lichtere koolwaterstoffen weer uit.



Figuur 5 Kooldioxide terugwin installatie in Snyder, Texas

Deze kooldioxide wordt vervolgens weer afgescheiden en opnieuw gebruikt in het EOR proces. In Snyder, Texas, gebeurt dat terugwinnen met de Natco Cynara membraan installatie, zoals te zien is in Figuur 5

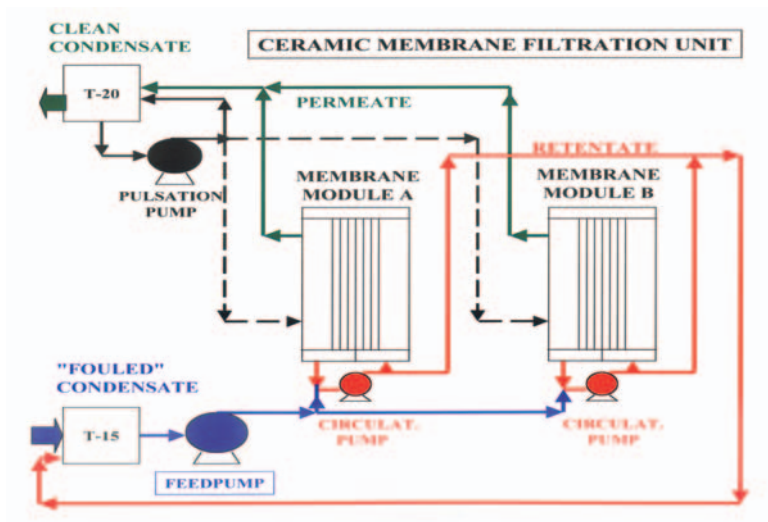
Deze installatie is economisch zeer interessant, terwijl de membranen onder procesomstandigheden slechts een selectiviteit van ongeveer 8 hebben (CO_2 over CH_4). Het proces zou nog veel efficiënter kunnen als de membranen een hogere selectiviteit zouden hebben, alweer een prachtige uitdaging voor de membraantechnologen.

Alle bovenstaande voorbeelden van membraantechnologie in de praktijk slaan op polymere membranen. Helaas is het beeld voor de toepassing van keramische membranen nog lang niet zo rooskleurig.

Het grootste keramische membraanproject ooit was de productie van membranen voor de nucleaire industrie in Frankrijk [1]. Het was een project waar uiteindelijk tussen 1976 en 1981 vier miljoen vierkante meter membraanoppervlak werd geproduceerd in multichannel elementen door de voorlopers van SCT, nu Pall Exekia. Ongeveer twee miljoen vierkante meter hiervan werd geïnstalleerd in de Eurodiff gas diffusie plant in Pierrelatte, Frankrijk. In het proces wordt een voedingsstroom van een mengsel van $^{235}\text{UF}_6$ en $^{238}\text{UF}_6$ door een keramisch membraan geleid en de concentratie van het waardevolle $^{235}\text{UF}_6$ wordt zo verhoogd van 0.72% tot 3%. De reden voor de enorme hoeveelheid membraanoppervlak die in dit proces nodig is komt door de zeer kleine scheidingsfactor $^{235}\text{UF}_6/^{238}\text{UF}_6$ van 1.0063. Dit maakt dat, om van een $^{235}\text{UF}_6$ concentratie van 0.72% tot 3% te komen, er meer dan 1000 stages nodig zijn.

Hoewel dit de grootste keramische membraanapplicatie ooit is geweest, heeft het helaas geen vervolg gekregen daar de verrijking van uranium goedkoper met ultracentrifuges gedaan kon worden. In 1982 werd de unit stilgelegd en ontmanteld [2].

Vandaag de dag zijn er zo'n 7000 keramische membraanunits in operatie in de wereld. Het totaal geïnstalleerde oppervlak is > 350.000 m² [2]. De meeste toepassingen liggen in de waterzuivering en in de voedingsmiddelen industrie. Dat de eerste doorbraken in de petrochemische industrie er aan zitten te komen, laat een project bij de NAM in Schoonebeek zien. Hier worden kwikzulfide deeltjes verwijderd uit een aardgascondensaat stroom met een zirkoonoxide membraan geleverd door Membraflow in Duitsland. Dit membraan heeft poriën van slechts 20 nanometer. Het processchema staat weer gegeven in Figuur 6



Figuur 6 Keramische membraan filtratie unit voor de verwijdering van kwik sulfide

Het komt er op neer dat kwik sulfidehoudend condensaat vanuit een opslagtank, tank 15 (T-15 in de figuur), wordt gevoed aan twee parallel geïnstalleerde keramische membraan modules, waarbij het schone permeaat naar een schoon condensaat tank, tank 20, wordt gevoerd en het kwik sulfidehoudend retentaat teruggevoerd wordt naar tank 15. In tank 15 zullen de deeltjes uiteindelijk neerslaan en de slurry op de bodem van de tank zal eens in de zoveel jaar verwijderd worden om vervolgens naar een afvalbewerkingsstation te worden afgevoerd. Eens in de vier minuten wordt elke module teruggepulsd met een schoon condensaatstroom vanuit tank 20. Dit wordt gedaan om de tijdens de filtratie gevormde cakelaag te verwijderen.

Een volcontinue productie wordt zo mogelijk.

Dit is een prachtig voorbeeld van keramische membraantechnologie in de praktijk. Kwik sulfide wordt hierbij aan de bron verwijderd. Dit is erg belangrijk om dat staal dat in aanraking is geweest met kwik speciaal afgevoerd en behandeld moet worden. Door nu het kwik bij de bron te verwijderen wordt een grote afvalberg met kwik verontreinigd (staal)afval vermeden. Een schitterend voorbeeld van duurzame technologie.

Echter, ondanks de doorbraken die er her en der voor membraantechnologie te zien zijn, is de algemene acceptatiegraad van membraantechnologie in de petrochemische industrie nog relatief laag. Er is dus een zeer grote behoefte voor demonstratieprojecten en het wereldkundig maken van succesvolle implementaties van membraantechnologie in petrochemische industrie. Het is dan ook mijn hoop en wens dat binnen 5 tot 10 jaar membraantechnologie zowel in de exploratie en productie als in de raffinaderijen en chemische fabrieken gezien wordt als een standaard operatie, net zo als bijvoorbeeld destillatie en vloeistof extractie. Het is onze taak als membraantechnologen hiervoor te zorgen en als ambassadeurs op te treden voor de membraantechnologie met een duidelijk focus op applicaties.

Onderzoek aan keramische membranen

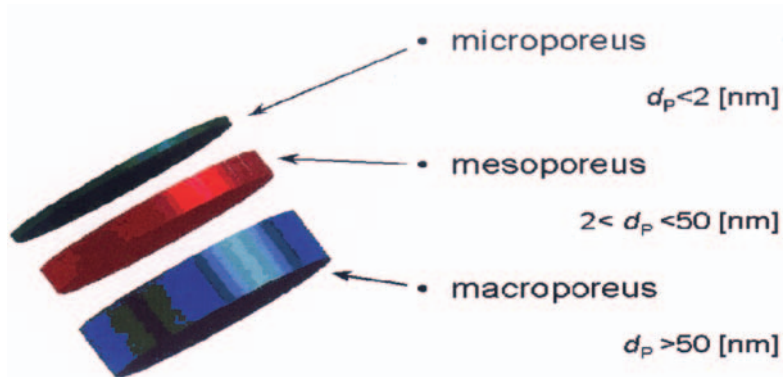
De huidige vakgroep anorganische membranen valt onder de Membraan Technologie Groep, geleid door professor Matthias Wessling. De groep bestaat naast de anorganische membraan groep verder nog uit de 'Membrane Process Technology' Groep van professor Walter van der Meer, de 'Membrane & Interface Science' Groep van professor Matthias Wessling en een commerciële outfit, 'European Membrane Institute' genaamd, waar op confidentiële basis contract research gedaan kan worden voor bedrijven en instellingen.

De vakgroep anorganische membranen bestaat uit drie verschillende clusters, te weten 'Advanced Ceramic Processing', het cluster dat zich focust op het verbeteren van support materialen, sol-gel chemie en nieuwe consolidatie technieken, 'Porous Ceramic Membranes', de naam zegt het al, het maken en karakteriseren van poreuze keramische membranen voor nanofiltratie, gasscheiding en pervaporatie en uiteindelijk het cluster 'Solid State Ionics', dat zich bezig houdt met het maken en karakteriseren van dichte membranen die zuurstof dan wel waterstof (protonen) geleiden.

Keramische membranen worden al sinds begin jaren tachtig aan de Universiteit Twente onderzocht, tot voor kort als onderdeel van de vakgroep anorganische materiaalkunde (AMK). Leenaars [3] promoveerde in 1984 onder professor Burggraaf op het gebied van γ -alumina. Deze membranen werden vervolgens verder geoptimaliseerd door Uhlhorn [4] en hij legde ook de eerste basis voor de gasscheidende silica membranen, die vervolgens ver-

der werden ontwikkeld door De Lange [5] om specifiek waterstofselectieve membranen te maken.

Een typisch microporeus membraan bestaat uit tenminste drie lagen, zoals weergegeven in Figuur 7



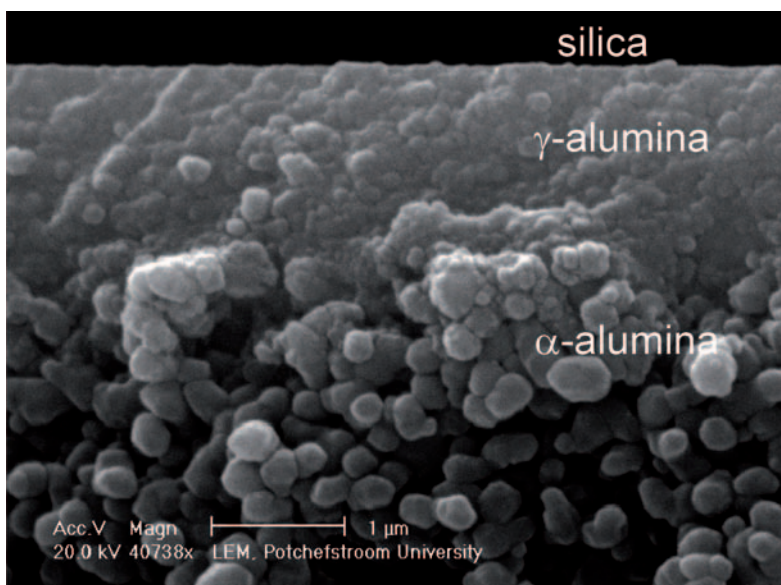
Figuur 7 typische structuur van een microporeus membraan

De basis voor zo'n membraan wordt gevormd door een macroporeuze drager. Deze drager is normaal gesproken gemaakt van α -alumina en heeft een dikte van ongeveer 2 mm om sterkte aan het uiteindelijke membraan te geven. De poriegrootte van zo'n drager is typisch 100-200 nanometer. In commerciële membranen kan deze macroporeuze laag uit verschillende lagen bestaan om zodoende de transportweerstand door de poriën van de drager te verminderen. De bulk van het support bevat dan typisch poriën van 4 micrometer.

Op deze macroporeuze drager wordt een mesoporeuze laag gecoat. Deze laag overbrugt de grote poriën van de drager en voorkomt dat het sol dat gebruikt wordt om de microporeuze laag te maken in het support zou zakken gedurende het coatproces. Deze overbruggingslaag is ongeveer 2 tot 3 micrometer dik met een typische poriegrootte tussen 2 en 5 nanometer. Deze mesoporeuze laag bestond van oudsher uit γ -alumina. Het nadeel van dit materiaal is echter de beperkte stabiliteit en daarom zijn er inmiddels verschillende andere materialen ontwikkeld met een betere stabiliteit zoals zirconia en

titania. Deze mesoporeuze tussenlaag kan trouwens op zichzelf gebruikt worden voor nanofiltratie en toepassingen voor deze membranen worden op dit moment onderzocht.

Het oorspronkelijke materiaal voor de gasscheidende laag is zuiver silica. Dit amorfe silica (eigenlijk een soort glas) heeft uitstekende gasscheidende eigenschappen en vertoont moleculair zevende eigenschappen. De dikte van deze laag is in de orde van zo'n 100 nanometer met een poriegrootte kleiner dan 2 nanometer. Voor lagen die speciaal gemaakt zijn om waterstof af te scheiden is de poriegrootte in de orde van grootte van 0.3 nanometer.

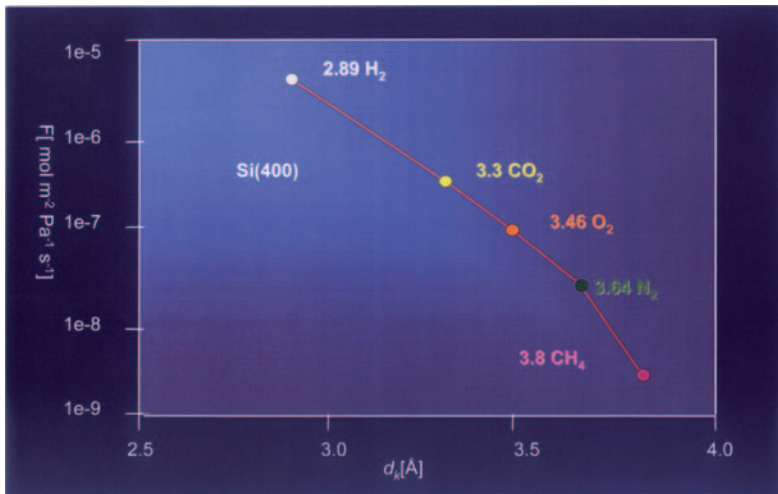


Figuur 8 Elektronenmicroscop foto van een silica membraan [8]

Een elektronenmicroscopfoto van zo'n membraan is gegeven in Figuur 8. Deze microporeuze membranen werden verder verbeterd onder supervisie van professor Verweij door De Vos [6,7] en mijzelf [8]. Hele hoge waterstof selectiviteiten en fluxen werden gemeten hetgeen gezien kan worden in Figuur 9.

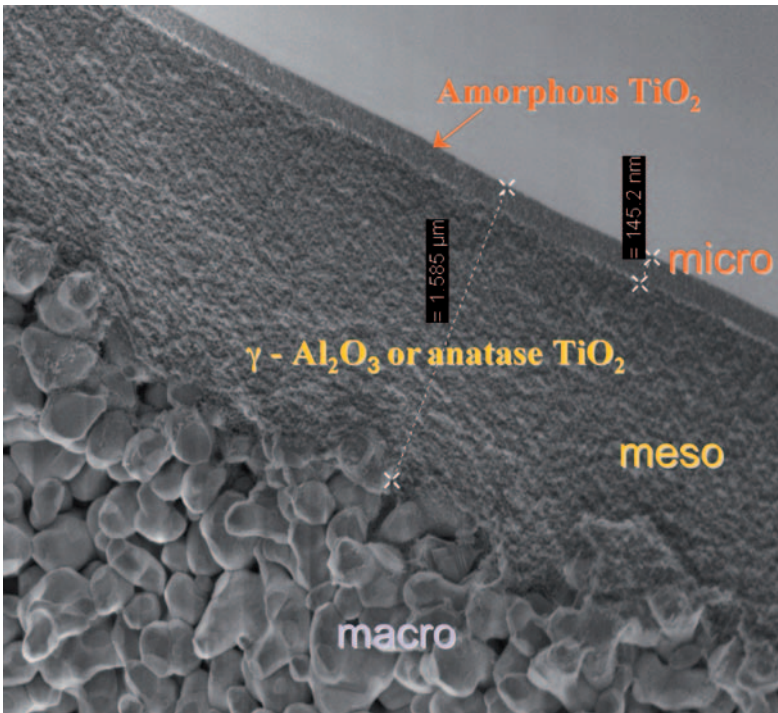
Zoals al gezegd, de stabiliteit en dan met name de zogenaamde hydrothermale stabiliteit, de stabiliteit in stoomhoudende atmosferen, bleef een groot

probleem van deze zuivere silica membranen. Door methylgroepen in het silica netwerk op te nemen maakte de membranen hydrofoob en verbeterde de hydrothermale stabiliteit een heel stuk [6]. De transport eigenschappen van deze membranen werd onderzocht door Benes [9].



Figuur 9 Gastransport eigenschappen van een typisch silica membraan [6]

Voor industriële toepassing van de membranen, met name in het veld van hoge temperatuur pervaporatie, was de stabiliteit nog steeds niet voldoende. Daarom werd onder leiding van professor Blank de focus meer gelegd op het maken van microporeuze membranen van andere materialen dan silica. Een eerste aanzet werd gegeven tot de meer stabielere titania en zirconia membranen met molecuulair zevende eigenschappen in het werk van Spijksma en Sekulic [11,12] (zie Figuur 10) en hybride silica membranen in het werk van Shah [13]. Deze laatste membranen worden gemaakt van een meer hydrofoob materiaal dan silica, waarbij 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane en methyltriethoxy silane werden gebruikt als sol precursor materialen. Vooral deze laatste materialen die in de silica structuur Si-C-C-Si verbindingen bevat vertonen zeer hoge stabiliteit in hoge temperatuur pervaporatie en een van de onderzoeksdoelen is dan ook om deze materialen verder te ontwikkelen, onder andere voor gasscheiding toepassingen, bijvoorbeeld in membraan reactoren.

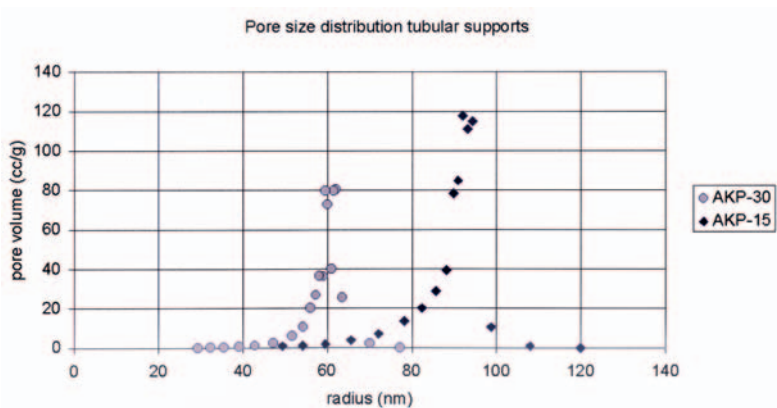


Figuur 10 Microporeus titania membraan [11]

Cruciaal voor het maken van een goed en reproduceerbaar microporeus membraan is een zeer homogeen macroporeuze drager. Het blijkt dat het vrijwel onmogelijk is om een goed microporeus membraan te maken op commercieel verkrijgbare macroporeuze buizen.

Verschillende methoden zijn aan de Universiteit Twente ontwikkeld om kwalitatief hoogwaardige macroporeuze dragers te maken. Voor het bepalen van de intrinsieke eigenschappen van microporeuze membranen worden vlakke dragers gebruikt. Deze dragers worden gemaakt met een zogenaamde colloïdale filtratietechniek, waarbij een colloïdale suspensie van α -alumina deeltjes langzaam wordt gefiltreerd, waarna de ontstane filter cake gedroogd en vervolgens gesinterd wordt bij 1100°C [8]. Deze technologie is vervolgens verder ontwikkeld zodat ook buisvormige dragers gemaakt konden worden. De techniek voor het maken van buizen wordt centrifugale depositie genoemd. In deze techniek wordt weer een colloïdale suspensie van α -alu-

mina deeltjes met een binder gegoten in een mal die vervolgens 20 minuten bij 20.000 toeren in een centrifuge wordt gecentrifugeerd. De resulterende laag wordt gedurende een nacht gedroogd en wordt de volgende dag, net zoals bij de vlakke dragers, bij een temperatuur van 1100°C tot een keramische buis gesinterd. De resulterende buis is zeer homogeen en heeft een zeer gladde binnkant. Poriestralen van de gemaakte buizen hangen af van de deeltjes grootte van de gebruikte α -alumina poeders, maar zijn in de orde van 60 tot 90 nanometer. In Figuur 11 wordt de poriegrootte verdeling van deze buizen weergegeven. Het modelleren van de processen die leiden tot deze buizen werd onderzocht door Biesheuvel [10].



Figuur 11 poriegrootte verdeling van centrifugaal gegoten buizen [8]

Helaas is deze methode voor het maken van commerciële buisvormige membranen wel erg duur en wordt er nu gekeken naar het geschikt maken van commerciële buizen door middel van het aanbrengen van een zogenaamde 'reparatie laag'. De firma Pervatech in Enter, Nederland, is hierin een van de koplopers en onlangs zijn aan de Universiteit Twente uitstekende silica membranen van 55 cm lengte gemaakt op door Pervatech 'gerepareerde' commerciële buizen.

Als we nu kijken naar de oppervlakte/volume ratio van buizen in membraan modules, dan blijken buizen een verre van optimale geometrie. Vandaar ook dat er gekeken wordt naar het maken van zogenaamde keramische holle vezel membranen. Deze holle vezel membranen zijn een volledig geaccep-

teerde geometrie in de polymere membraan wereld, maar zijn slechts net aan een opmars bezig in de keramische membraan wereld. Een voorbeeld van een commerciële firma die keramische holle vezel membranen maakt is Hyflux Ceparation. De commerciële holle vezel membranen bestaan typisch uit een eenlaags drager, waarop dan vervolgens de mesoporeuze en eventueel microporeuze lagen worden gecoat. Om de transportweerstand van de dragervezel terug te brengen, wordt er binnen de anorganische membraan groep onderzoek gedaan om te komen tot meerlaags keramische holle vezels. In de methode worden twee verschillende polymeer/keramisch poedermengsels gevoed aan een zogenaamde triple-orifice spinneret. De mengsels worden vervolgens gezamenlijk door deze spinneret gesponnen in een meerlaags membraan, zie Figuur 12

2 Polymer/inorganic powder mixtures



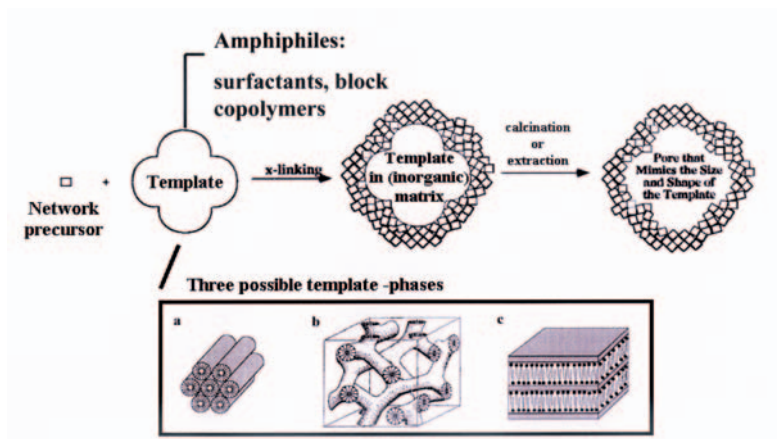
Figuur 12 Methode om meerlaags keramische holle vezels te maken.

18

Keramische membranen, hoekstenen voor een duurzame samenleving

Naast al het werk wat we aan de UT doen om geheel keramische membranen te maken, zijn we onlangs ook gestart om oppervlakte modificaties aan te brengen in de keramische poriën. Bij dit zogenaamde graften van keramische membranen krijgt het gevormde membraan een nabehandeling om de oppervlakte groepen in de poriën van het membraan te modifieren om zodoende de eigenschappen van het uiteindelijk gevormde membraan te veranderen. Een uitgangspunt voor zo'n techniek is normaal gesproken een meso- of microporeus silica membraan. De reden hiervoor is dat silica zeer veel hydroxyl groepen aan het oppervlak bevat die gemakkelijk gebruikt kunnen worden om te graften. Normale grafting stoffen hebben de generieke structuur H-O-Si-R₃ waarin de OH groep van de grafting stof gebruikt wordt om te reageren met de oppervlakte hydroxyl groepen van het silica membraan. De R in de structuurformule van de grafting stof staat voor de actieve groep die men in de poriën van het silica membraan wil aanbrengen. Voorbeelden van grafting applicaties zijn het hydrofoob maken van membranen of het modifieren van het iso-elektrisch punt van de membranen.

Naast deze wat meer conventionele vormen van grafting zal er binnen de anorganische membraan groep ook worden gekeken naar het groeien van polymeren in de poriën van mesoporeuze membranen. Een voorbeeld hiervan is het groeien van PolyDiMethylSiloxaan (PDMS) in de poriën van een keramisch membraan voor nanofiltratie toepassingen. Hierbij zal gekeken worden naar het zwelgedrag van PDMS, en daardoor de transporteigenschappen van het membraan, wanneer het PDMS opgesloten zit in een porie. Om nu de juiste poriegrootte en porievorm te krijgen die geschikt is voor bovenstaande grafting reacties, zullen er nieuwe mesoporeuze silica membranen worden ontwikkeld in de zogenaamde templaat gedirigeerde synthese van keramische membranen, waarvan een aantal voorbeelden in Figuur 13 staan opgenomen. Hoewel silica het makkelijkste materiaal lijkt te zijn om deze membranen te maken zal er ook zeer zeker naar materialen als zirconia en titania gekeken worden.

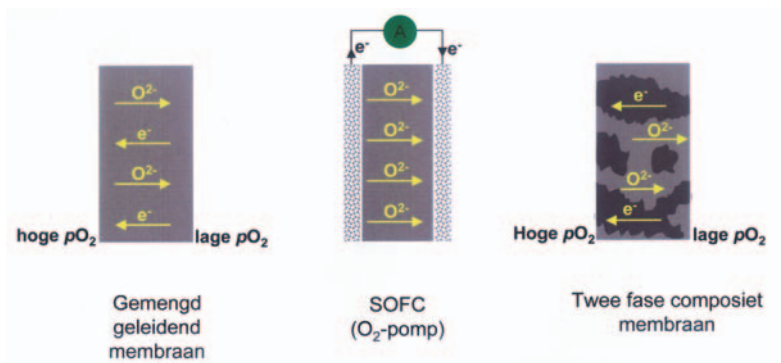


Figuur 13 *Templaat gedirigeerde synthese van poreuze keramische membranen*

Naast het werk aan poreuze membranen is een zeer sterke poot van onderzoek binnen de anorganische membraan groep altijd de dichte, zuurstofgeleidende membranen geweest. Succesvolle promovendi als Van Doorn [14], Lankhorst [15], Ten Elshof [16], Den Otter [17] en Van der Haar [18] hebben gewerkt aan deze materialen. Hoewel er in die tijd veel vooruitgang is geboekt bij het betere begrip van deze materialen is het nog steeds te vroeg voor een echte commerciële applicatie. Consortia geleid door de grote gas-

bedrijven als Praxair en Air Products werken nu al jaren aan de verder ontwikkeling van deze materialen tot een commercieel succes, met tot op heden slechts beperkt succes.

Wat zijn nu deze zuurstofgeleidende materialen. Een aantal concepten staan weergegeven in Figuur 14



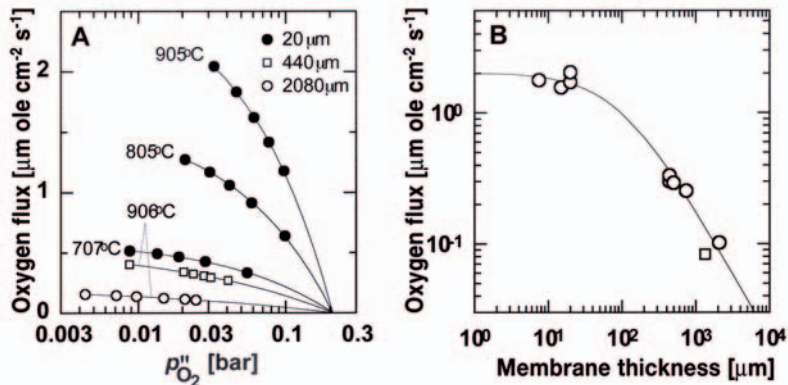
Figuur 14 Membraan concepten voor zuurstof geleidende membranen

Er zijn dus drie verschillende membraan concepten voor zuurstof geleidende systemen. Een zogenaamd gemengd geleidend membraan waarbij zowel de zuurstofionen en elektronen door de keramische fase geleid worden, een 'Solid Oxide Fuel Cell', concept, waarbij de zuurstofionen door het keramiek gaan en de elektronen via een extern circuit gevoerd worden, zodat een brandstofcel verkregen kan worden en een derde concept waarbij zuurstofionen door een keramische fase in het composit gaan en de elektronen in een elektrische geleidende fase, normaal gesproken een metaal, zie hiervoor bijvoorbeeld het proefschrift van Ten Elshof [16].

Als we nu kijken naar de zuurstof/stikstof scheiding in de oxyfuel en pre-combustion carbon capture schema's zoals in het begin van de oratie besproken, dan lijkt het erop dat de gemengd geleidende membranen de meeste kans hebben. Veel onderzoek is gedaan aan zogenaamde perovskiet materialen. Deze perovskiet materialen die geschikt zijn voor zuurstof scheiding hebben de volgende algemene formule:

$\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-d}$. Hierin is A strontium, barium of calcium en B ijzer, chroom of gallium. Zuurstofionen worden door deze materialen getranspor-

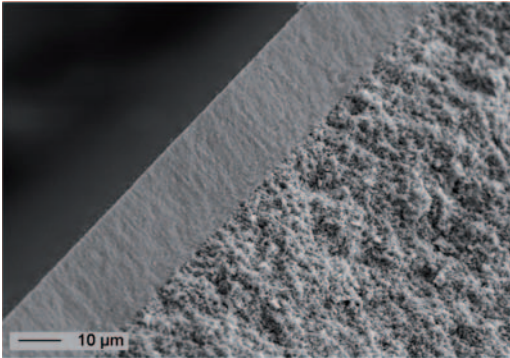
teerd door de zuurstofvacatures in het materiaal (de 'd' in de formule). Deze membranen combineren een hoge zuurstof geleidbaarheid met een hoge elektronische geleidbaarheid. Als we nu de zuurstof-geleidbaarheid van deze materialen uitzetten tegen de dikte van het materiaal krijgen we een plaatje als in Figuur 15
 Zoals u ziet in de linker grafiek in Figuur 15, wordt de zuurstof flux groter



Figuur 15 Zuurstof flux als functie van dikte en meettemperatuur

met toenemende temperatuur (de dichte symbolen), wat u echter ook ziet is dat de zuurstof flux bij 707°C voor een 20 micrometer dik membraan al hoger ligt dan de zuurstof-geleidbaarheid bij 906°C voor een 440 micrometer dik membraan. Het is dus voordelig om naar dunnere membranen te gaan, zo lijkt het. Dit is ook zo, maar er is een limiet aan, zoals uit de rechter grafiek in Figuur 15 blijkt. De zuurstof flux neemt toe tot een bepaalde karakteristieke dikte, waaronder de flux gelijk blijft. Fysisch kan dit gezien worden door het feit dat bij zo'n dikte de splitsing van zuurstof in zuurstofionen en de opname van deze ionen in het rooster snelheidsbepalend wordt boven de bulkdifusie van deze ionen door het keramische materiaal. Het heeft dan ook weinig zin om membranen te maken die dunner zijn dan die kritische dikte.

Wel heeft het dus zin om membranen te maken van enkele tientallen micrometers dikte die gedragen worden door een grof poreuze drager. Van der Haar [18] heeft laten zien dat dit zou kunnen met pulsed laser depositie en hele mooie membranen met een dikte van ongeveer 20 micrometer zijn gemaakt, zie Figuur 16.

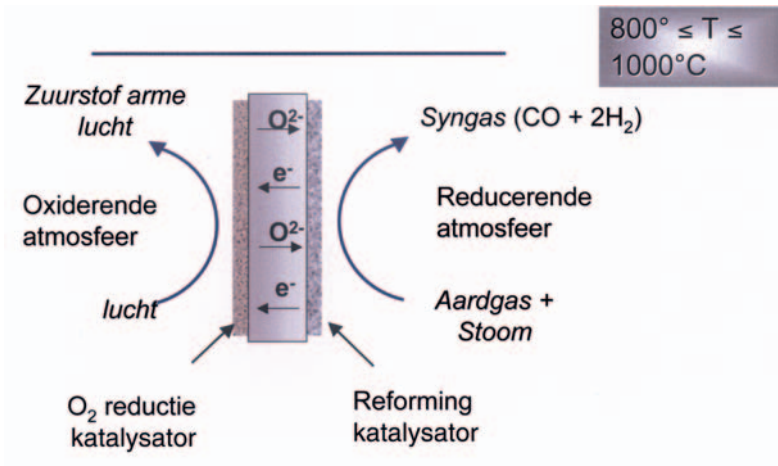


Figuur 16 Dunne laag perovskiet membraan gemaakt met pulsed laser depositie [18]

Toekomstig onderzoek binnen de anorganische membraan groep zal zich richten op het verder optimaliseren en begrijpen van deze materialen om tot een uiteindelijke toepassing te komen. Focusgebieden zullen zijn de mechanische en chemische stabiliteit van deze materialen en het begrijpen van de transportmechanismen die een rol spelen bij het zuurstoftransport. Verder zal gekeken worden naar andere, goedkopere, methoden om tot dunne laag membranen te komen, bijvoorbeeld door middel van sol-gel chemie.

Het aardige van zuurstofgeleidende membranen is dat ze ook ingezet zouden kunnen worden om in één stap methaan om te zetten naar synthese-gas (een mengsel van waterstof en koolmonoxide), wat vervolgens in een Fisher Tropsch proces omgezet kan worden naar vloeibare brandstoffen of door middel van een zogenaamde watergas shift reactie verder omgezet kan worden naar waterstof en kooldioxide (zie het pre-combustion carbon capture schema). Deze omzetting van methaan naar waterstof en koolmonoxide wordt partiële oxidatie genoemd. Een schematische weergave van partiële oxidatie wordt gegeven in Figuur 17.

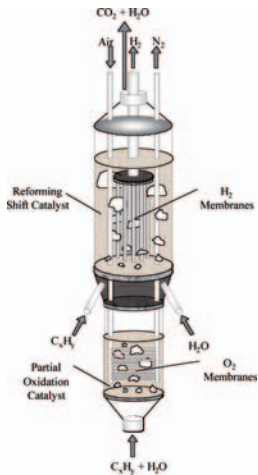
Dit begint dus al op een membraanreactor te lijken waarin reactie en scheiding geïntegreerd zijn. Echter, waren de materiaalkundige problemen bij de normale zuurstofgeleidende membranen al legio, de problemen worden nog groter wanneer een van de zijden van het membraan aan een reducerende atmosfeer blootgesteld wordt en er is nog veel onderzoek nodig voordat er een stabiel systeem op de markt is.



Figuur 17 Katalytische partiële oxidatie van methaan in een membraanreactor

Naast het materiaalkundige probleem van de zuurstofgeleidende materialen zelf, speelt ook de hoge temperatuur waarbij deze membranen werken, zo tussen de 800°C en 1000°C, ons parten. Deze hoge temperaturen leveren extra problemen op met het fixeren van deze buizen in een reactor (het zogenaamde sealen) en ook de thermische uitzettingscoëfficiënt van de zuurstofgeleidende materialen is vaak anders dan die van de meest gebruikte staalsoorten.

Toch is het interessant om nog een stapje verder te kijken en te gaan naar een zichzelf in stand houdende compacte reactor, de zogenaamde autothermal reformer. Het idee van zo'n autothermal reformer is dat de reactor geen externe warmte nodig heeft om te draaien. Patil [19] heeft het volgende concept bedacht dat in Figuur 18 staat weergegeven.



Figuur 18 Membraan autothermal reformer [19]

In de bodem van de reactor vindt onder gefluidizeerde bed omstandigheden partiële oxidatie van de koolwaterstofvoeding plaats. De zuurstof die hierbij nodig is, wordt door zuurstofgeleidende membranen toegevoerd, zodat gewone lucht als voeding voor de reactor kan dienen. Deze reactie is exotherm en produceert dus warmte. Warmte, die vervolgens in het bovenste gedeelte van de reactor gebruikt wordt om door middel van stoomreforming een extra hoeveelheid koolwaterstoffen en de in de onderkant van de reactor geproduceerde koolmonoxide om te zetten naar waterstof en kooldioxide. Dit is een endotherme reactie en gebruikt dus warmte (de warmte die in de onderkant geproduceerd is). Vervolgens wordt de geproduceerde waterstof in het bovenste gedeelte van de reactor verwijderd met waterstof selectieve membranen. In de eerste demonstratie worden hiervoor palladium membranen gebruikt, maar wanneer de hydrothermale stabiliteit van de microporeuze keramische membranen verbeterd is, zouden hier ook keramische membranen voor gebruikt kunnen worden. Op deze manier kunnen we dus in één reactor koolwaterstoffen met lucht omzetten in zuiver waterstof en zuivere kooldioxide.

In een eerste project werd door Patil de bovenkant van de reactor gedemonstreerd en in een zojuist goedgekeurd project zal nu de integratie van het boven en onderste gedeelte van de reactor worden bekeken. De integratie zal

uitgevoerd worden door een promovendus bij de vakgroep van professor Kuipers en de verdere ontwikkeling van de in de bodemsectie gebruikte zuurstofgeleidende membranen wordt door de anorganische membraan groep ter hand genomen.

En dan zijn we dus weer terug bij onze carbon capture opties van het begin van deze oratie en hebben we een manier gevonden om het hele 'pre-combustion carbon capture' schema te integreren in een autotherme reactor. Natuurlijk zijn er nog vele andere manieren, bijvoorbeeld membraan stoom-reforming, waarbij met stoom methaan in een membraanreactor wordt omgezet naar waterstof en kooldioxide en waarbij de waterstof dan in de reactor wordt afgescheiden met een membraan, zie hiervoor bijvoorbeeld [8], maar het voert hier te ver om al deze opties te noemen.

Feit blijft dat er mogelijkheden te over zijn om op een duurzame manier energie te produceren, maar dat alle mogelijkheden waar keramische membranen aan te pas komen, nog een behoorlijke ontwikkeling door te maken hebben, of het nu nieuwe keramische membranen zijn voor nanofiltratie of membranen die geïntegreerd kunnen worden in een membraanreactor voor waterstofproductie. Dit zal dan ook de basis zijn voor toekomstig onderzoek binnen de vakgroep anorganische membranen.

Onderwijs

Dan nog een paar woorden over het universitaire onderwijs. Na een afwezigheid van zo'n zeven jaar, kwam ik toch enigszins geschrokken terug op de universiteit. De eens zo mooie opleiding Chemische Technologie was verscheurd door majors en minors, bachelors en masters en de trimesters waren verworpen tot kwartielen. De vakken waren door elkaar geschud en volgens mij waren ook inmiddels de studenten het spoor bijster.

Natuurlijk begrijp ik de externe invloeden die tot dit alles geleid hebben, maar wat heeft nu een student aan European Credits. Is de studie tot een soort fruitautomaat verworpen waarbij de student credits kan verdienen? Kun je die trouwens ook weer verliezen als je niet braaf op college bent geweest? En wat is trouwens geworden van het eens zo prachtige 2.2-practicum, synthese, karakterisering en analyse. Het enige practicum waarbij de student, die niet voor organische chemie (nu supramoleculaire chemie en

technologie) koos, nog echt leerde omgaan met syntheses en waar nog echt de rookwolken in (en soms ook buiten) de zuurkast opstegen. Dat was pas chemie! Ik heb begrepen dat er nog wel een soort uitgekleden versie van dit practicum bestaat, maar ik zou toch echt willen pleiten om dit weer in volle glorie te herstellen en als het niet meer in een trimester kan dan maar in twee kwartielen, oftewel een semester. Gelukkig ziet men binnen de faculteit ook in dat de structuur in de opleiding wat zoek is en is er een zoveelste onderwijsvernieuwing ingezet, nu gelukkig met het doel om de structuur weer terug te brengen. Ik hoop van harte dat dit gaat lukken!

Was de eerste schok al groot toen ik de opleiding terugzag, mijn gemoed werd er niet beter op toen ik voor de visitatiecommissie onderwijs verscheen en nadien het rapport van deze commissie van wijze mannen las.

De oude wijze mannen had het namelijk behaagd om in het rapport eens flink van leer te trekken tegen de huidige universitaire praktijken met betrekking tot het in de gaten houden van de voortgang van de geachte student in zijn of haar studie. Men stelde een zogenaamd 'student tracking system' voor. Waarom dit weer een Engelse term moet zijn, is mij trouwens een raadsel. Afijn, een student tracking system dus. Ik zie zo voor mij dat we onze eerstejaars na binnenkomst van een prachtig geel oormerk voorzien, met de nieuwste RFID-technologie, zodat we ze dag en nacht overal kunnen volgen en die bewegingen vervolgens kunnen uploaden naar een gigantische database op het Ministerie van Onderwijs, Cultuur en Wetenschap, waarna het ministerie dan vervolgens naar behoeven passende maatregelen kan treffen.

Mensen, wat heeft dit nu voor zin? Wat moeten we dan vervolgens doen als blijkt dat mijnheer de student het behaagt heeft om tot vier uur 's nachts in de kroeg te zitten in plaats van het tentamen Fysische Chemie voor te bereiden? Is het dan de bedoeling dat de docent in kwestie de geachte student op tijd in bed stopt en voor het slapen gaan nog een hoofdstuk uit Atkins voorleest? Dit lijkt echt op de verkleuring van het universitaire onderwijs, hetgeen de dood zou zijn voor de geest van het academische onderwijs.

Laten we toch vooral zorgen dat de instroom van de technische studies vergroot wordt. Ik weet dat er al veel aan gedaan wordt om deze instroom te vergroten, en ik heb ook de oplossing niet bij de hand om in een keer tot record instroomcijfers te komen. Wel merk ik op dat we hier in Nederland nauwelijks trots zijn op onze chemische industrie, terwijl een land als Zuid-Afrika op zijn 50 Randbiljet een plaatje heeft staan van de Sasol Fisher Tropsch reactoren. Wellicht is dit ook een goed idee voor Europa in plaats

van die verzonnen bruggen op de Eurobiljetten?

Toch ben ik zeer verheugd te horen dat het aantal studenten chemische technologie het afgelopen jaar weer omhoog gegaan is. Goed, we zitten nog niet op die dik 200 die we hadden toen ik in 1990 begon, maar de weg naar boven is weer ingezet.

Laten we dan nu ook zorgen dat we zelfstandige studenten opleiden die tijd hebben om zichzelf tijdens hun studie te ontdekken. Niemand zit te wachten op murwgeslagen, doodgeleerde, afgestudeerden die naast hun studie geen nevenactiviteiten hebben gedaan en nauwelijks hebben geleerd om samen te werken en sociale vaardigheden te ontwikkelen. Geef de student weer de ruimte, dat levert uiteindelijk de samenleving veel meer op.

Conclusies

We lopen tegen het eind, dus ik zou het voorgaande willen samenvatten in een paar conclusies.

Ten eerste denk ik dat keramische membranen kunnen helpen, wat zeg ik, onmisbaar zijn voor een duurzame samenleving. We hebben gezien dat de meest efficiënte carbon capture strategieën zeer moeilijke scheidingen bevatten. Deze scheidingen kunnen zeer efficiënt worden uitgevoerd met membranen, hetzij op zichzelf staand als een losse scheiding, hetzij geïntegreerd in een membraanreactor. Mijn mening is dat we eerst de membraan-issues in de losse scheidingen moeten oplossen voordat we ellende met elkaar gaan vermenigvuldigen in een membraanreactor. Dat neemt niet weg dat we ondertussen de ontwikkelde membranen af en toe wel eens bloot zouden kunnen gaan stellen aan reactiecondities om te kijken of we op de goede weg zitten.

Ten tweede de acceptatie van membraantechnologie in het algemeen. Hier ligt een taak voor de membraantecnologen om hun prachtige technologie te demonstreren. Maar niet alleen voor de membraantecnologen, er ligt ook een taak bij de chemische industrie om open te staan voor deze nieuwe ontwikkelingen en demonstratieprojecten binnen hun raffinaderijen en chemische fabrieken te runnen. Ik prijs me dan ook erg gelukkig met mijn positie binnen Shell waarin we verschillende mogelijkheden krijgen om in het veld de technologie uit te testen. Laat dit een voorbeeld zijn voor de andere grote industrieën, pas zo krijgen we membraantechnologie buiten de watersector pas echt van de grond!

Ten derde het onderwijs. Ik ben oprecht geschrokken van de meningen van de onderwijsvisitatiecommissie. Het kan niet zo zijn dat de universiteit naar een soort hogere school omgebouwd wordt in het kader van een efficiëntieslag. Dit zou de dood zijn voor het universitaire onderwijs en daar moeten we met z'n allen voor waken. Dit niet alleen uit oogpunt van nostalgie, maar ook uit oogpunt van de kwaliteit van de afgeleverde afgestudeerden. Als deze afgestudeerden alleen maar (theoretische) kennis bezitten en verder geen (sociale) vaardigheden bijgeleerd hebben op de universiteit en daarbuiten dan zijn ze nagenoeg waardeloos in het bedrijfsleven. Kennis is alleen nuttig als je deze ook kunt overdragen en in een perspectief kunt plaatsen, zorg dan dat de studenten dat leren op een universiteit, bijvoorbeeld door buitenlandse reizen, stages of bachelorsopdrachten in het buitenland, maar ook gewoon door tijd te hebben voor een lange donderdagavond in de kroeg, ook dat hoort mijns inziens bij studeren.

Dankwoord

Mijnheer de Rector, het is bijna tijd en ik zou willen afsluiten met een paar woorden van dank.

Als eerste wil ik Shell, en dan met name Herman van Wechem, Peter Kwant en Hans Gosselink, bedanken die mij de kans hebben gegeven om het membraanstuk van mijn geliefde vakgroep over te nemen van Dave Blank.

Natuurlijk wil ik ook de Universiteit Twente bedanken die, toen het beter leek om het membraangerichte onderzoek in Twente in een cluster samen te voegen, namelijk binnen de membraan technologie groep van Matthias, mij als de juiste persoon zagen om hier invulling aan te geven. Ik dank dan ook van harte Alfred Bliet, Dave Blank en Matthias Wessling voor alle hulp en steun bij deze stap.

Verder natuurlijk de groep en dan met name Henk, Henny, Louis, Cindy en Mieke voor het feit dat ze me zo weer in hun armen sloten en mij accepteerden als leider van de groep. Natuurlijk horen hierbij ook de nieuwe collega's van de membraan technologie groep Kitty (zusje), Antoine, Rob, Dimitris, Louis, Walter, Susanne en natuurlijk Greet.

Binnen Shell wil ik nog mijn membraan collega's Alfred, Piet en Jan bedanken voor jullie geduld en begrip dat ik (nog) minder aanwezig was dan dat jullie al van mij gewend waren.

Dan natuurlijk de fantastische samenwerking met de nieuwe lichte studenten Gertjan, Jeroen, Emiel, Niels, Jochem, Jelle, Bindikt, Kenneth Enne, Chielant, Roeland, Ewout en vele anderen.

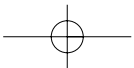
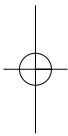
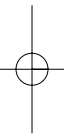
Dan last, but not least, mijn ouders en Marc, Esther, Iris en Jasmijn. Ik ben nu nog minder bereikbaar en jullie zien me nog minder, maar, pa en ma, we gaan er een mooie reis naar Japan van maken in 2008!

Mijnheer de Rector Magnificus, Dames en Heren
Ik dank u allen hartelijk voor uw aanwezigheid

Ik heb gezegd.

Referenties

- [1] C. Lemaignan, 'Science Des Matériaux Pour Le Nucléaire', pagina 76, EDP Science Editions, 2004
- [2] I. Voigt, 'Large-scale Manufacturing of Inorganic Membranes', lezing op het 9de J,licher Werkstoffsymposium, November 15-16, 2007, J,lich, Duitsland
- [3] A. Leenaars, 'Preparation, Structure and Separation Characteristics of Ceramic Alumina Membranes', proefschrift, Universiteit Twente, 1984.
- [4] R.J. Uhlhorn 'Ceramic Membranes for Gas Separation', proefschrift, Universiteit Twente, 1990
- [5] R.S.A. de Lange, 'Microporous Sol-Gel Derived Ceramic Membranes for Gas Separation', Proefschrift, Universiteit Twente, 1993
- [6] R.M. de Vos, 'High-Selectivity, High-Flux Silica Membranes for Gas Separation & Synthesis, Transport and Stability', proefschrift, Universiteit Twente, 1998
- [7] R.M. de Vos and H. Verweij, 'Highly Selective, high flux silica membranes for gas separation', Science, 279, 1710-11 (1998)
- [8] A. Nijmeijer, 'Hydrogen-selective Silica Membranes for Use in Membrane Steam Reforming', proefschrift, Universiteit Twente, 1999
- [9] N.E. Benes, 'Mass Transport in Thin Supported Silica Membranes', proefschrift, Universiteit Twente, 2000
- [10] P.M. Biesheuvel, 'Porous Ceramic Membranes', proefschrift, Universiteit Twente, 2000
- [11] J. Sekulic, 'Mesoporous and microporous titania membranes', proefschrift, Universiteit Twente, 2004
- [12] G.I. Spijksma, 'Modification of zirconium and hafnium alkoxides & The effect of molecular structure on derived materials', Proefschrift, Universiteit Twente, 2006
- [13] A. Shah, 'Chemically modified ceramic membranes & Study of structural and transport properties', proefschrift, Universiteit Twente, 2006.
- [14] R.H.E. van Doorn, 'Oxygen Separation with Mixed Conducting Perovskite Membranes', proefschrift, Universiteit Twente, 1996.
- [15] M.H.R. Lankhorst, 'Thermodynamic and Transport Properties of Mixed Ionic-Electronic Conducting Perovskite Type Oxides', proefschrift, Universiteit Twente, 1997
- [16] J.E. ten Elshof, 'Dense Inorganic Membranes', proefschrift, Universiteit Twente, 1997
- [17] M.W. Den Otter, 'A Study of Oxygen Transport in Mixed Conducting Oxides, using Isotopic Exchange and Conductivity Relaxation', proefschrift, Universiteit Twente, 2000
- [18] L.M. van der Haar, 'Mixed-conducting Perovskite Membranes for Oxygen Separation', proefschrift, Universiteit Twente, 2001
- [19] C.S. Patil, 'Membrane Reactor Technology for Ultrapure Hydrogen Production', proefschrift, Universiteit Twente, 2005.





Universiteit Twente
de ondernemende universiteit