

Pervatech levert energiebesparende HybSi®-membranen aan eerste klanten

ENERGIE

Erik te Roller

Het eureka voor scheiden van water uit vloeistoffen



De petrochemische industrie kan bij het scheiden van water en oplosmiddelen 20 tot 40 procent energie besparen door haar destillatiekolommen uit te breiden met zogenoemde HybSi®-membraaneenheden. Die zijn bestand tegen organische zuren en water bij hoge temperaturen. De technologie is net op de markt en de eerste klanten hebben zich gemeld. Jaap Vente van ECN en Frans Velterop van Pervatech leggen uit hoe het werkt en welke mogelijkheden HybSi® biedt.

ECN heeft de HybSi®-membranen (HybSi staat voor hybride silica) ontwikkeld en de technologie inmiddels gelicentieerd aan Pervatech in Enter en CTI (Céramiques Techniques Industrielles) in Zuid-Frankrijk. Beide bedrijven timmeren met de nieuwe technologie aan de weg. Pervatech heeft de eerste opdrachten al binnen. Met deze energiebesparende membranen kan de (petro)chemische industrie haar uitstoot van CO₂ met meer dan 10 procent verminderen, zo is de schatting van ECN.

Zoals bij meer grote innovaties had de ontwikkeling van het HybSi®-membraan een lange aanloop. "In de jaren negentig zijn we bij ECN begonnen met membranen voor de belangrijkste industriële toepassingen te ontwikkelen. Doel is het bereiken van een hogere energie-efficiency bij een hogere productkwaliteit. Vooral het drogen van azijnzuur en alcohol met behulp van destillatie kost veel energie", zegt Jaap Vente, techno-

logy transfer manager biomass & energy efficiency bij ECN. "Met membranen van silica (siliciumoxide, hetzelfde materiaal als glas) konden we de stoffen prima scheiden maar de levensduur van de membranen bleek niet lang genoeg. Tien jaar geleden keerden we daarom terug naar de tekentafel. Samen met de Universiteit Twente en de Universiteit van Amsterdam hebben we eerst gewerkt aan het stabiel maken van de membranen en daarna aan verschillende toepassingen."

Idee uit Sydney

Het idee voor hybride silica kwam op tijdens een congres in Sydney in augustus 2003. ECN en de Universiteit Twente bespraken toen hoe je de gevoeligheid van silica voor water zou kunnen verminderen. Eén van de genoemde opties was het aanbrengen van koolwaterstofbruggen tussen de siliciumatomen. Water kan een Si - O - Si band doorknippen

maar heeft geen vat op bijvoorbeeld een Si - ethene - Si brug. De geopperde oplossing zou het mogelijk maken om de poriestructuur ook in de aanwezigheid van water in tact te laten. Het bleek een goed idee.

"Keramische membranen op basis van zeolieten zijn al enige tijd in gebruik om stoffen van water te ontdoen", zegt Frans Velterop, directeur van Pervatech. "Zeoliet is echter een kristallijn en erg gevoelig voor ionen, zuur en grote hoeveelheden water. Daarom moet je een oplossing eerst voorbehandelen, bijvoorbeeld door te neutraliseren om schade aan het membraan te voorkomen. Als gevolg hiervan is de inzetbaarheid van deze membranen beperkt. Silica is amorf en kan beter tegen zuren maar minder goed tegen water bij hoge temperaturen. Pas vijf jaar geleden bereikte ECN een doorbraak met hybride materiaal dat temperaturen van 150 tot 190 graden aankan. Dankzij deze eigenschappen kun je HybSi®-membranen veel breder inzetten en zelfs gebruiken om geconcentreerd azijnzuur van meer dan 99 procent te produceren."

Moleculaire zeef

De gestabiliseerde hybride silica is nanoporeus; het bevat poriën van 4 tot 5 ångström (10⁻¹⁰ meter). Watermoleculen van rond de 3 ångström passeren het membraan gemakkelijk maar moleculen van ethanol en azijnzuur komen er niet doorheen. Het membraan vormt een

www.fluidsprocessing.nl



HybSi®-materiaal (buizen).

Koolwaterstofbruggen maken silica waterbestendig

Al in de jaren negentig van de vorige eeuw zijn membranen ontwikkeld op basis van puur silica. Hierin is elk siliciumatoom via anorganische zuurstofbruggen verbonden met vier andere siliciumatomen. In het HybSi®-materiaal is één van deze bruggen vervangen door een koolwaterstofbrug, zoals bijvoorbeeld ethene (C₂H₄). Met andere woorden, in silica zijn twee siliciumatomen alleen maar via zuurstof met elkaar verbonden. In HybSi® zijn een kwart van de paren van siliciumatomen verbonden via een koolwaterstofbrug. Waar de zuurstofbrug zeer gevoelig is voor aantasting door water, is de ethenebrug stabiel. Jaap Vente: "We hebben aangevoeld dat het voldoende is als één van de vier zuurstofbruggen wordt vervangen door een koolwaterstof. We hebben dit materiaal drie jaar lang bij 150 graden getest, zonder afname van het scheidend vermogen. Ook hebben we het drie maanden getest bij 190 graden, waarbij het eveneens intact bleef."

moleculaire zeef: het scheidt water en oplosmiddel op basis van molecuulafmetingen. Het lijkt simpel: even wat druk op de vloeistof en het water loopt vanzelf naar de andere kant. "Zo eenvoudig is het niet", zegt Velterop. "Bij omgekeerde osmose voor het ontzilten van zeewater bijvoorbeeld veroorzaakt een concentratie zout van 3,5 procent aan de ene kant van het membraan en zoetwater aan de andere kant al voor een osmotische druk van 25 bar. Als je water tegen die druk in door het membraan heen naar de zoete kant wil persen, moet de procesdruk 26 bar zijn om een drijvende kracht van 1 bar te bereiken. Voor een drijvende kracht van 10 bar is dus een procesdruk van 35 bar nodig. De osmotische druk is bij een mengsel van 95 procent oplosmiddel en 5 procent water nog vele malen hoger. Je zou dan bij

een vloeistof/vloeistofscheiding wel duizenden bars nodig hebben om het water door het membraan te drijven."

Scheiden op basis van dampspanning

"Als je echter een vloeistof/gasscheiding toepast en het water in het membraan verdamp, heb je alleen te maken met de dampspanning van water 'boven' de vloeistof en de partiële dampspanning van waterdamp aan de gaszijde, de achterkant van het membraan", vervolgt Velterop. "Met een druk van 1 atmosfeer aan de vloeistofkant en vacuüm aan de andere kant werkt het al. Het gaat dus om het verschil in waterdampspanning aan beide zijden van het membraan. Je kunt aan de gaskant ook stikstof of droge lucht bij 1 atmosfeer gebruiken. Ook dan is er een verschil in de partiële water-

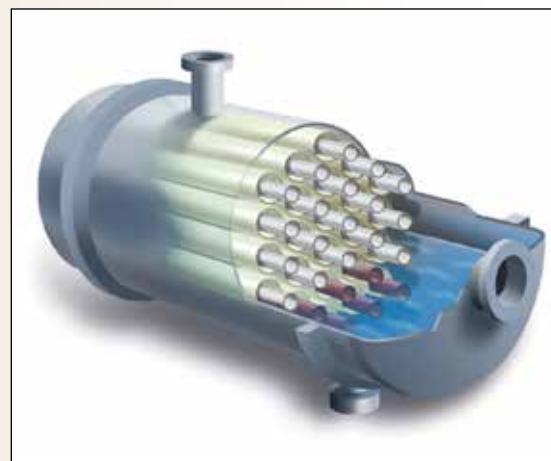
dampspanning van 1 atmosfeer." De combinatie van permeatie en verdamping heet pervaporatie. De HybSi®-membranen voor deze toepassing zijn beschikbaar voor de markt. Met HybSi®-membranen is het ook mogelijk om componenten uit te wisselen tussen twee dampen, zogenoemde damppermeatie. Deze toepassing is nog wat minder ver in haar ontwikkeling. Vente: "Het verdampen van water bij pervaporatie kost wel energie, maar lang niet zoveel als het verdampen van zowel het oplosmiddel als het water, zoals gebeurt in een destillatieproces."

De azeotroop voorbij

Destillatie berust op het verschil in samenstelling van twee of meer componenten in de damp en vloeistof. Bij een mengsel van bijvoorbeeld water en alcohol,



Membraan en behuizing.




Membraanpakket (uit de buis gehaald).




ENERGIE


Het eureka voor scheiden van water uit vloeistoffen

Application Tester
Suitable for knock out testing and pilot work, both for dehydration of organics and for organophilic pervaporation





Designed for fractional condensation Modules: Dehydration: PVM-035, PVM-043 Organophilic pervaporation: Flat Sheet Test Cell FSTC-049 Spiral wound: SR1 and SR2
Specifications: Ex classification: Ex zone 2 Pressure: up to 10 bar Max allowable temp: 150°C Max T for HybSi membr: 160°C Feed flow, max: 500 l/h Vacuum: 10 – 15 mbar dynamic
Equipped with: Module: PVM-043 for dehydration Tubes: 4 tubes of 50cm in serial Membrane area: 0,04 m ²



stof (alcohol/water) en heeft verder destilleren geen zin. Deze samenstelling heeft een azeotroop en komt ook bij veel andere mengsels voor. "Met een membraan kun je die grens gemakkelijk passeren, omdat je scheidt op basis van moleculegrootte, dus volgens een ander principe. Dit maakt het ook mogelijk producten in de gewenste zuiverheid aan te bieden. Bioethanol moet bijvoorbeeld vrij van water zijn,

met behulp van destillatie van water te ontdoen. De concentratie azijnzuur neemt weliswaar toe, maar de effectiviteit van elke volgende destillatiestap neemt steeds verder af. "Je hebt niet alleen extra schotels nodig maar ook een reflux, waarbij je 30 tot 40 procent van het condensaat aan de top weer invoert halverwege de destillatiekolom. Het verwijderen van de laatste restjes water kost veel energie omdat ook het oplosmiddel steeds moet mee verdampen. Door toevoeging van bijvoorbeeld ethylacetaat lukt het uiteindelijk wel om azijnzuur te drogen. Met pervaporatie is drogen veel gemakkelijker. Je kunt hiermee de concentratie azijnzuur gemakkelijk verhogen van 90 tot meer dan 99 procent", aldus Velterop.

De pervaporatie verloopt sneller bij een hogere temperatuur, logisch want de partiële dampspanning van water neemt navenant toe. Een vuistregel is dat een temperatuursverhoging van 20 graden leidt tot 75 à 80 procent meer doorzet van water. Velterop: "Met 25 graden temperatuursverhoging bereik je al een verdubbeling van de doorzet. Dan heb je maar de helft van het membraanoppervlak nodig om de gewenste scheiding te

bereiken en kun je dus met een kleinere membraaninstallatie volstaan. Een redelijke doorzet begint bij circa 80 graden Celsius, maar de voorkeur gaat uit naar bedrijfstemperaturen van 140 tot 160 graden Celsius." Volgens hem kost scheiden bij een hogere temperatuur geen extra energie. "Bij pervaporatie hoef je alleen het oplosmiddel en het water te verwarmen, dat kan eventueel onder druk tot boven het kookpunt. De benodigde energie voor het scheiden bestaat uit de verdampingsenergie van het water en die energie is onafhankelijk van de temperatuur. Anders dan bij destillatie hoeft het oplosmiddel niet te worden verdampt. Dat bespaart globaal de helft aan energie."

Interesse uit Amerika en Azië

Hoe is de ontvangst van de HybSi®-membraan in de industrie? Velterop: "De interesse is groot, maar de technologie is nog jong. Pervaporatie is overigens al dertig jaar op de markt. Eerst werd gebruik gemaakt van polymere membranen, later van keramische membranen op basis van zeolieten. Toepassing van die membranen heeft vanwege de gevoeligheid voor zuren tot een aantal mislukkingen geleid waardoor de industrie voorzichtig is geworden met de inzet van membranen. Het HybSi®-membraan betekent een doorbraak vanwege de stabiliteit in zuur milieu, in water en bij hoge temperaturen. Het gaat dus om een nieuw materiaal voor een proces dat al langer bekend is. Samen met ECN



De ondertekening van het licentiecontract van Pervatech met ECN.

werken we nu hard aan het verkrijgen van industriële referenties. De Europese bedrijven kijken de kat uit de boom, mede vanwege de matige economische omstandigheden. In Azië en de Verenigde Staten investeren bedrijven meer en willen ze voorop lopen met nieuwe technologie. Die regio's bieden voor ons op de korte termijn het meeste perspectief." Pervatech en CTI hebben te maken met de valley of death: de periode tussen het tijdstip dat de technologie op de markt komt en het tijdstip dat de verkopen flink op gang komen. Vente: "Door de technologie meteen te licentiëren, hoopten we bij ECN de zogenaamde valley of death over te kunnen slaan, maar nu hebben beide bedrijven hiermee te maken. De Europese industrie neemt momenteel wel risico met nieuwe producten maar minder risico met nieuwe productieprocessen. Buiten Europa zijn de verkoopkansen groter." Hij herkent dat bedrijven doorgaans pas overgaan tot investeren in een nieuwe technologie als de concurrent die toepast. "The plant

manager rushes to be second, is een toepasselijk gezegde", aldus Vente. Samen met Velterop blijft hij optimistisch. "We hebben al heel veel testunits verkocht waarmee bedrijven de nieuwe technologie uittesten met hun eigen producten", vervolgt Velterop. "Ook hebben we een proefinstallatie met een membraanoppervlak van 9 vierkante meter verkocht aan een klant in Azië voor een toepassing met pervaporatie. Het gaat om een proef-installatie, dus de uiteindelijke industriële toepassing zal nog veel groter zijn. Verder hebben we net een aanbieding de deur uitgedaan voor een complete industriële unit met een halve vierkante meter membraanoppervlak, inclusief filter en roestvaststalen behuizing om een oplosmiddel mee te recyclen. Binnenkort verwachten we de opdracht te ontvangen."

Terugverdiend tijd verschil

Het investeringsbedrag en de terugverdiend tijd verschillen bij HybSi®-membraan van geval tot geval. Ze zijn afhankelijk van het soort oplosmiddel, de concentratie van het water, de verontreinigingen, de schaalgrootte van het proces en de lokale omstandigheden. Bij een kleine installatie zijn de kosten van de perifere apparatuur, zoals instrumentatie relatief hoog. Verder komen er de kosten bij voor het verwarmen van het oplosmiddel. Is de bedrijfstemperatuur aan de lage kant, dan scheelt dat energiekosten maar is er een relatief groter membraanoppervlak nodig. Omgekeerd zijn de energiekosten hoger bij een hogere temperatuur maar kan de installatie met een kleiner membraanoppervlak toe, zodat de kapitaallasten relatief lager zijn. "De komende tijd zullen we moeten aantonen dat HybSi®-membraan in een industriële omgeving werken en betrouwbaar zijn. We hebben daar alle vertrouwen in. ECN heeft immers aangetoond dat het membraan bij 150 graden Celsius minstens drie jaar stabiel blijft", aldus Velterop.■

Compleet systeem om het drogen van organische stoffen mee te testen (zie ook het processchema).

bevat de damp relatief meer alcohol dan de vloeistof. Een reeks destillatiestappen levert geconcentreerd alcohol op. Een hogere concentratie dan 96 volumeprocent is met destillatie echter niet haalbaar. Bij die concentratie is samenstelling van de damp (alcohol/water) namelijk gelijk aan die van de vloeis-

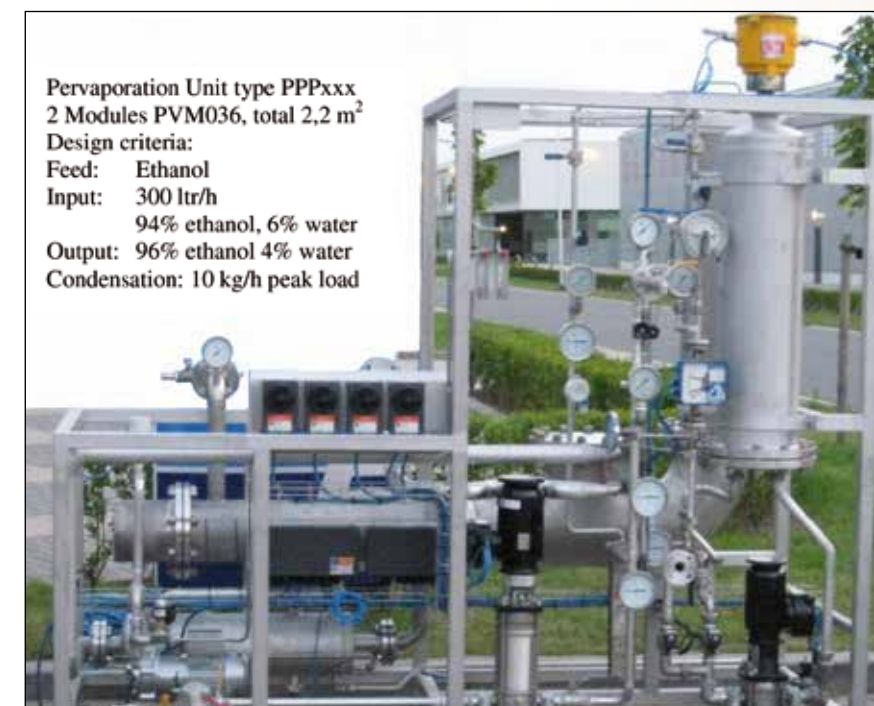
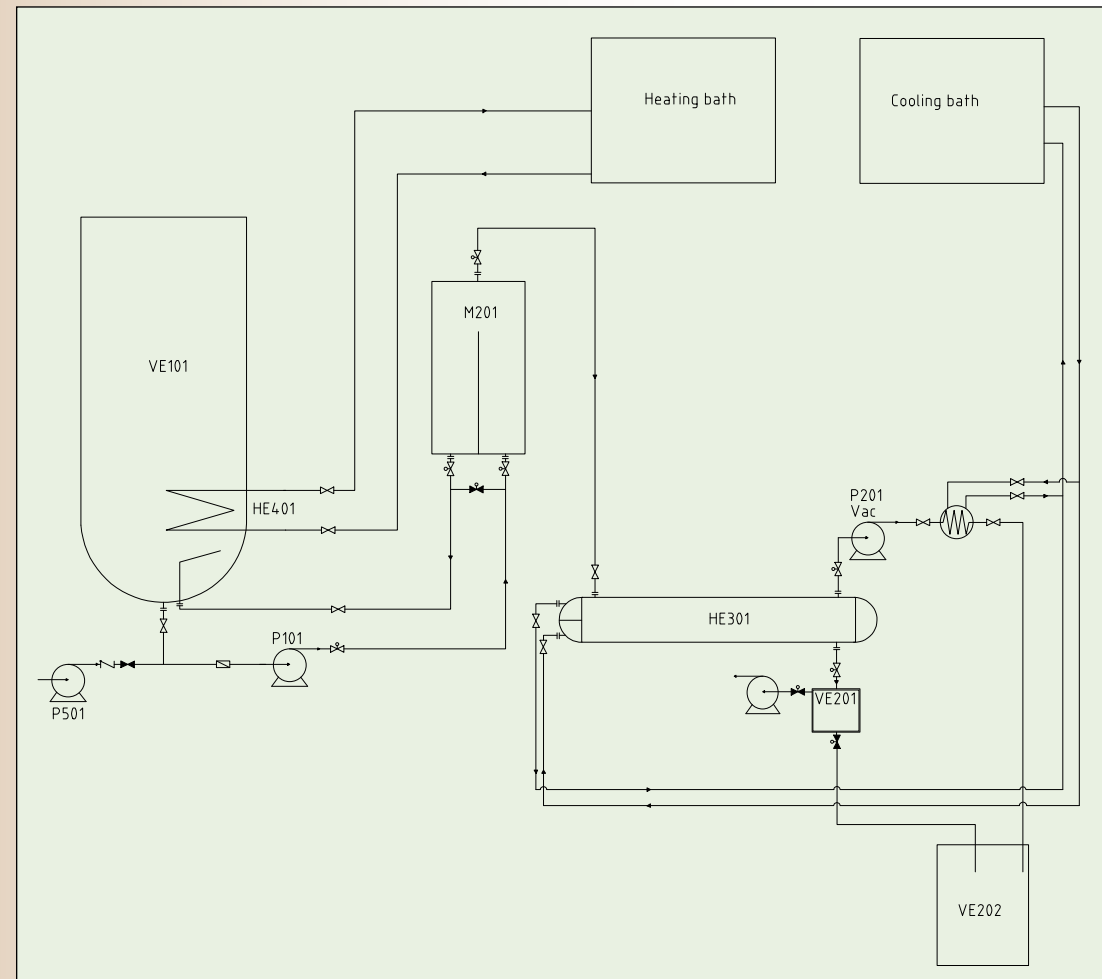
want in de tank van je auto wil je niet met een scheiding van water en benzine te maken krijgen", licht Vente toe.

Azijnzuur drogen

Azijnzuur (kookpunt 118 graden Celsius) en water kennen weliswaar geen azeotroop maar toch is het lastig om azijnzuur

Processchema van applicatietester

VE101 is de voedings-tank met verwarming, P101 is de recirculatiepomp, M201 de membraaninstallatie. De damp gaat via de top van deze installatie naar de condensor HE301. P201 is de vacuümpomp die zorgt voor een lage druk in de condensor en het dampgedeelte van de membraaninstallatie. Het gecondenseerde permeaat komt uiteindelijk in VE202 terecht.



Pervaporatie-installatie voor ethanol.