

Openbaar Eindrapport EMPRESS

SAMENVATTING VAN DE UITGANGSPUNTEN EN DE DOELSTELLING VAN HET PROJECT

Doel van het project

Het EMPRESS project had tot doel te komen tot een doorbraak in de toepassing van keramische membranen in de chemische industrie. Voornaamste redenen om dit project uit te voeren zijn de hogere energie-efficiency van deze technologie en de kansen voor Nederland een rol te spelen in hoogwaardige fabricage van keramische membranen.

De samenwerkende partijen

Hybride Silica (HybSi©) membranen zijn een Nederlandse technologie, door ECN ontwikkeld en door Pervatech in licentie genomen. Om membranen een commercieel succes te maken is het nodig hun effectiviteit in een industriële omgeving aan te tonen. In het EMPRESS project test zijn membranen voor het recyclen van oplosmiddelen getest in samenwerking met van Gansewinkel. Een aanzienlijk deel van afvalstroom die op dit moment verbrand wordt in cementovens, zou mogelijk met hogere waarde en geringere ecologische impact gerecycled kunnen worden als oplosmiddel. Hexion heeft binnen EMPRESS de technische en economische kansen om de membranen (o.a.) in de productie van harsen toe te passen onderzocht.

CoorsTek Nederland (voorheen Philips Ceramics) en Pervatech hebben zich gericht op de ontwikkeling van een nieuw drager systeem, waardoor de kosten van een membraanmodule sterk kunnen worden teruggebracht. Tenslotte is geconstateerd dat het ontbreken van een multifunctionele piloting installatie een barrière vormt voor de introductie van deze membranen in de Nederlandse industrie omdat de financiële drempel om op enige schaal te testen daardoor groot is. Doel van het project was daarom om tot realisatie van een testinstallatie te komen.

BESCHRIJVING VAN DE BEHAALDE RESULTATEN, DE KNELPUNTEN EN HET PERSPECTIEF VOOR TOEPASSING;

Resultaat van het project

Beide eindgebruikers, van Gansewinkel en Hexion hebben een uitvoerige analyse uitgevoerd van de mogelijke afvalstromen respectievelijk processen waarvoor HybSi membranen tot een aanzienlijke verbetering zou kunnen leiden. Vervolgens zijn door Pervatech en ECN verschillende monsters getest om de prestaties van de membranen onder de daadwerkelijke industriële condities te bepalen.

Kernparameters zijn daarbij de flux en selectiviteit van het membraan bij verschillende temperatuur omdat deze parameters bepalend zijn voor de economische haalbaarheid.

Van Gansewinkel heeft zich gericht op het identificeren van positieve business cases. Helaas was de olieprijs tijdens de eerste fase van het project zodanig gedaald dat ook de prijzen voor oplosmiddelen sterk onder druk stonden. De business case voor recycling van oplosmiddelen was daardoor niet meer te maken.

Hexion heeft verschillende toepassingen van HybSi membranen binnen hun bedrijfsvoering geëvalueerd. Een drietal cases in meer detail uitgewerkt, hetgeen heeft geleid tot de identificatie van een perspectiefrijke case. Het project heeft echter laten zien dat er nog een opschalingstap nodig is om de markt voor grotere systemen (> 100 m²) te kunnen ontwikkelen. Deze stap is essentieel, zowel om de

veldtest te realiseren als om de het besparingspotentieel en de beoogde economisch impact te bereiken. Hiervoor is een projectaanvraag ingediend bij RVO. Deze is echter in eerste instantie niet gehonoreerd.

Een barrière voor de toepassing van membranen zijn de hoge kosten van complete modules. Eén van de belangrijkste manieren om de kosteneffectiviteit te kunnen verbeteren is het ontwikkelen van compactere membranen. Het EMPRESS project heeft daar geleid tot een belangrijke stap voorwaarts in de HybSi technologie doordat CoorsTek en Pervatech een meerkanaalsdrager hebben ontwikkelde en de technologie om hier de functionele laag op aan te brengen. helaas is de hoeveelheid inspanning (tijd, geld) die hiervoor nodig was zodanig groot geweest, dat de laatste deliverable, de testinstallatie, niet gerealiseerd kon worden.



KNELPUNTEN EN HET PERSPECTIEF VOOR TOEPASSING

“Hoge toegevoegde waarde en volume in twee verschillende markten”

We kunnen twee verschillende markten voor keramische pervaporatie-membranen onderscheiden. De markten zijn grofweg de [fijnchemie](#) (en aanverwante markten) en de [bulk chemie](#). Een specifieke marktbenadering is nodig voor deze twee markten. De eisen die ze stellen zijn namelijk heel verschillend.

De hogere toegevoegde waarde in de fijnchemie betekent dat membraankosten niet allesbepalend zijn. Eindgebruikers willen wel de keuze hebben uit een scala van membranen om snel te kunnen testen en uit te zoeken welk membraan voor de specifieke toepassing geschikt is. Hoge selectiviteit is belangrijk. Risico's vormen in veel mindere mate een barrière voor deze markt.

Brede toepassing van de membranen in de fijnchemie kan leiden tot verlaging van de kosten van membranen. Voor de bulkchemie is dát namelijk een belangrijke barrière. Maar het draagt ook bij aan het wegnemen van andere barrières. Denk aan het demonstreren van de betrouwbaarheid van de membranen of het creëren van een stabiele en duurzame supply chain. Uiteindelijk draait het in de fijnchemie echter om kleine volumes en beperkte aantallen membranen. Alleen door ook in de bulkchemie de membranen op grote schaal toepassen zullen de kosten van membranen door opschaling van de fabricagecapaciteit veel verder kunnen dalen en ontstaat een levensvatbare sector.

Een tweeledige markt benadering ligt daarom voor de hand. De fijnchemie speelt een belangrijke rol als “first market” terwijl de potentiële volumes van bulkchemie essentieel zijn om de investeringen in de

fabricagecapaciteit te rechtvaardigen. Vergeet daarbij echter niet dat het product voor beide markten wel sterk verschilt.

“Aanbevelingen uit de praktijk”

Naast het advies een markt-specifieke benadering te kiezen, formuleren wij op basis van gesprekken met de industrie de volgende aanbevelingen:

<i>“elkaars taal leren spreken”</i>	Breng vroegtijdig de membraanexpertise en de kennis van het proces samen. Voldoende interactie tussen de membraan- en procestechnologen versnelt implementatie door potentiële misverstanden weg te nemen.
<i>“gericht testen”</i>	Ontwerp gericht en gezamenlijk de testen die op labschaal worden uitgevoerd om te zorgen dat de testen de gewenste informatie opleveren
<i>“test echte stromen”</i>	Test zo snel mogelijk met representatieve mengsels (inclusief verontreinigingen)
<i>“eenvoudige modellen”</i>	Engineering-modellen zijn nodig. Modellen die gebruikt worden voor het onderzoek hebben vaak veel parameters nodig. Voor de technoeconomische evaluatie is er behoefte aan eenvoudiger modellen.
<i>“fouling: een oplosbaar probleem”</i>	Flux afname door “fouling” is een issue. Waak er echter voor het als een onoverkomelijke barrière te presenteren. Regenereren van de membranen is (meestal) technisch mogelijk.
<i>“wees realistisch”</i>	Manage verwachtingen proactief. Het is lastig voor potentiële eindgebruikers de technologische mogelijkheden en beperkingen op waarde te schatten

Een wereld van verschil

“De technoloog, de business en de plantmanager...”

Bij grootschalige toepassingen van pervaporatiemembranen denk je al snel aan de bulkchemie. Over het algemeen is de toepassing van nieuwe technologie echter lastig binnen deze tak. Marges zijn laag en productieprocessen al vergaand geoptimaliseerd. Als het gaat om de business case is er een groot verschil tussen de “incrementele” verbetering van een bestaand proces enerzijds en de technologie als “enabler” voor het maken van een nieuw product of dienst anderzijds. In de bulkchemie concurreren de pervaporatiemembranen meestal tegen bestaande oplossingen. Een goede business case is nodig en houdt rekening met de korte terugverdientijden en al afgeschreven bestaande installaties voor de bestaande oplossingen.

Overigens, ook als procestechnologen enthousiast zijn over de technische mogelijkheden en de business mooie economische perspectieven ziet, moet ook de plantmanager nog toestemming geven om in “zijn” fabriek aan de slag te gaan.

“Als het maar werkt”

Het wordt echt interessant als je een membraan kunt toepassen om een nieuw product te maken of een productkwaliteit te produceren die zonder deze membranen niet mogelijk is. Zeker in de fijnchemie, waar producten een veel hogere toegevoegde waarde hebben liggen hier mogelijkheden. Succesvolle

toepassing van pervaporatiemembranen beginnen in deze sector van de grond te komen. Jan Bakker van Givaudan geeft aan dat hij een groot aantal mogelijkheden ziet om tot recycling van stofstromen en het verhogen van de kwaliteit van de producten. De kosten van membranen spelen voor deze toepassingen veel minder een rol. Hoge selectiviteit, snel kunnen testen en de membraaneigenschappen kunnen tunen zijn voor deze markt veel wezenlijker kenmerken. Uit de discussies op de workshop komt naar voren hoe verschillend de markt van fijnchemie en de bulkchemie zijn. De belangrijkste verschillen op een rij:

	Fijnchemie	Bulkchemie
Membraan performance	Selectiviteit is belangrijk. Bij voorkeur kunnen kiezen uit een scala membranen om het juiste membraan te vinden bij de toepassing	Concurrentie is altijd op kosten. Daarom is het optimaliseren van de flux van belang.
Opschaling	Fabricage van groot aantal producten in batches. Van test naar fabriek is maar een kleine stap	Er zit een flinke stap tussen de testen op labschaal en de piloting. Er zit nu ook een flinke stap tussen de huidige productiecapaciteit voor membranen en de behoefte bij piloting
Proces evaluatie	Zo snel mogelijk testen of het werkt. Direct testen op de schaal waarop de productie plaats vindt is vaak het meest effectief.	Vanwege de grote investeringen is uitvoerige procesmodellering noodzakelijk. Traject naar implementatie kent groot aantal beslismomenten
Risico evaluatie	Impact als het niet werkt is beperkt doordat investeringen in testen op deze schaal beperkt zijn.	Gedane investeringen nemen toe naarmate men dichterbij de implementatiefase komt. Tot in de productiefase zijn risico's dat de return on investment niet voldoet aan eisen/verwachtingen

BIJDRAGE AAN DE DUURZAME HUISHOUDING EN VERSTERKING VAN DE KENNIS POSITIE

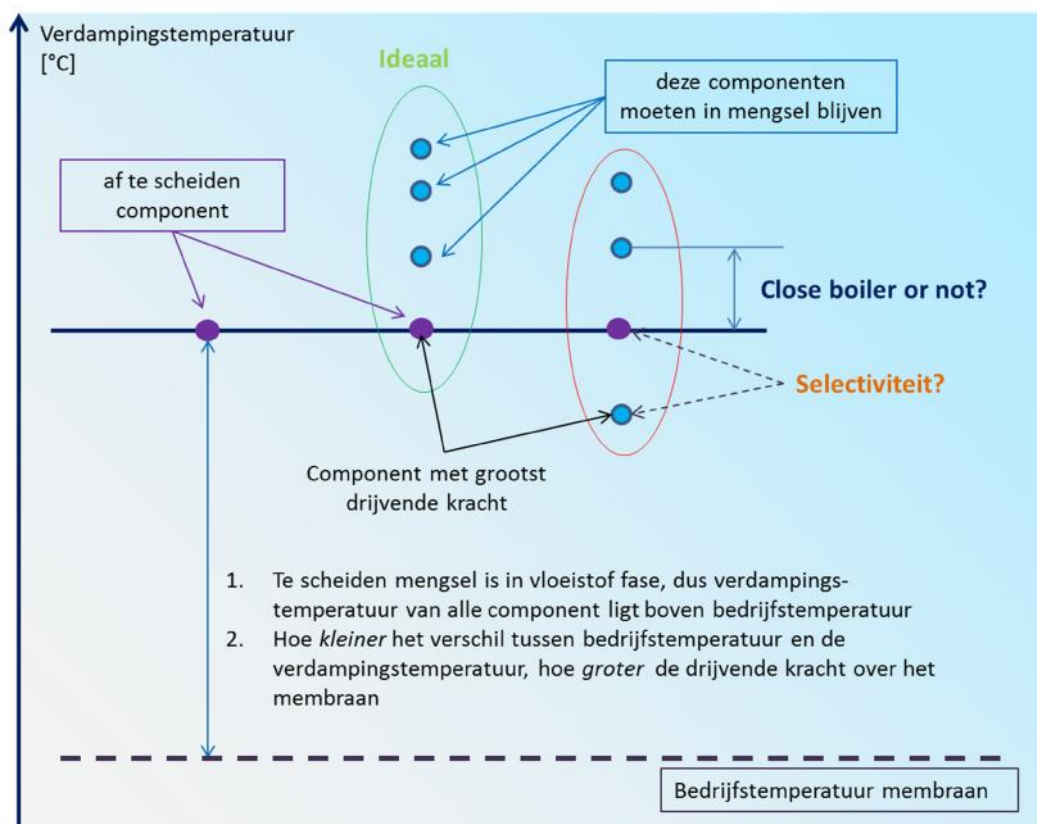
Hoe gebruikt de industrie membranen nu?

Uit de rondgang langs de industriële partners blijkt dat de implementatie van membranen in de industrie zeer geleidelijk verloopt. Voor een aantal typen membranen is het tot succesvolle implementatie gekomen in de industrie. RO membranen voor ontzilting en polymeermembranen voor waterstofscheiding zijn bijvoorbeeld als standaard geaccepteerd. Op veel andere vlakken is de industrie ook bezig met implementatie van membranen. Daarbij varieert de schaal van labtesten tot aan piloting. Specifiek op het gebied van pervaporatiemembranen zijn voorbeelden van industriële toepassing te vinden. De huidige generatie pervaporatiemembranen zijn op basis van polymeren en zeolieten. Tot een echte doorbraak is het op dit gebied nog niet gekomen.

Een eerste inschatting maken op basis van de kookpunten

Een eerste inschatting of pervaporatie een mogelijke oplossing is voor een specifieke scheiding is vaak al te maken op basis van de kookpunten van de componenten. De drijvende kracht voor het transport van componenten door het membraan is het verschil tussen de dampspanning van de component aan de vloeistofzijde en de druk aan permeaatzijde. Condensatie van de component die door het membraan gaat, zorgt voor een lage druk aan permeaatzijde. De volgende vuistregels zijn gebaseerd op de drijvende kracht over het membraan van de verschillende componenten in mengsel en kunnen dienen als een eerste inschatting van de haalbaarheid (zie ook de figuur op de volgende pagina).

-) Het kookpunt van de af te scheiden component moet dus zodanig onder de bedrijfstemperatuur liggen dat een aanzienlijke dampspanning van deze component zorgt voor een goede flux.
-) Bij voorkeur is de af te scheiden component ook de component met het laagste kookpunt. Als één van de andere kookpunten lager ligt, zal voor deze component een grotere drijvende kracht ontstaan. Dit heeft consequenties voor de selectiviteit en kan de druk aan permeaatzijde ongunstig beïnvloeden.
-) Over het algemeen geldt natuurlijk dat een heel groot verschil in kookpunten een aanwijzing is dat de distillatie relatief eenvoudig zal zijn. Tenzij er sprake is van bijzondere beperkingen, zoals azeotropen of componenten die temperatuurgevoelig zijn, zal pervaporatie in dat geval winst in efficiency ten opzichte van distillatie in dat geval beperkt blijven.
-) Als de te scheiden processtroom al als damp aanwezig gaat een deel van het efficiency voordeel van pervaporatie verloren. Ook in dat geval moet men kritisch kijken of alternatieven (zoals damp permeatie) niet effectiever zijn.



Daarnaast hangt de kans op succesvol implementatie ook af van de onderstaande factoren:

- J *Grassroot of vervanging van een bestaande unit?* – Vervanging van een afgeschreven unit betekent dat de besparing voldoende moet zijn om de totale kosten van de investering terug te verdienen. Dat is vaak lastig.
- J *Waar in het proces zit de membraan unit?* – Zit de scheiding in de kern van het proces of aan het eind? Als het proces niet in de hoofdstroom zit, vergroot dit de kans op implementatie door de lagere risico inschatting.
- J *Is er sprake van debottlenecking/optimalisatie?* Het is een groot risico als het gehele proces afhangt van de werking van de nieuwe unit. Het risico weegt minder zwaar voor een hybride oplossing, waarbij de membraan unit dient om de capaciteit te verhogen. Voordeel is dan dat de unit met lagere capaciteit doordraait als er een storing optreedt in de membraanunit.

Drivers voor keramische pervaporatiemembranen

Keramische pervaporatiemembranen, zoals de HybSi membranen, zullen niet op kosten concurreren met andere membranen. Toepassing van deze membranen ligt dan ook op het gebied waar zij zich onderscheiden van (goedkopere) polymere membranen. In het bijzonder zijn dat de toepassing waarbij de chemische bestendigheid en de hogere temperatuur waar deze materialen tegen bestand zijn van doorslaggevend belang zijn.

De “footprint” is voor bedrijven in de chemie een steeds explicieter element in de investeringsbeslissingen. Energiebesparing is een belangrijk onderdeel de footprint. De grootste energiewinst valt te behalen als het membraan de component die in lage concentratie aanwezig afvoert. In dat geval hoeft gebruiken pervaporatie membranen maar een fractie van de verdampingswarmte die nodig is in bijvoorbeeld een distillatie kolom. Toch is energiebesparing maar zelden dé incentive. Over het algemeen zijn ander aspecten, zoals het besparen op grondstoffen, verminderen van afvalstromen en verhogen van de productiviteit van groter belang om de business case rond te krijgen. “Energie is te goedkoop om de business case alleen op energie sluitend te krijgen” is een veelgehoorde opmerking. Bij debottlenecking speelt met name een kleine footprint een rol. Voor de toekomst ziet de industrie in kansen in Process Intensificatie. Binnen deze benadering voorziet de chemie een trend naar meer decentrale productie. De modulair schaalbaarheid van membranen is daarbij een sterk voordeel.

BARRIERES BIJ DE IMPLEMENTATIE

“Dé valkuil – niet weten wat het probleem is”

De vraag “Waar kun je keramische membranen voor pervaporatie gebruiken?” staat haaks op de gebruikelijke benadering. Over het algemeen zoek zoekt men een oplossing voor een specifieke scheiding en is het membraan één van de mogelijke oplossingen in de “toolbox”. Een goede checklist aan het begin van de evaluatie is dan ook.

- ⇒ Is er een duidelijk incentive voor het toepassen van pervaporatie membranen?
- ⇒ Is er voldoende kennis van het gehele proces om een evaluatie uit te kunnen voeren?
- ⇒ Zijn het beschikbare budget en tijdspad voor de evaluatie realistisch?

Ook als men goed heeft nagedacht over de technologie en het proces blijkt het vaak even te duren voordat procestechnologen en membraanexperts dezelfde taal spreken. De membraan experts weten

zich niet altijd raad met “paar datapunten” die waar de procestechnologen het apparaatontwerp op baseren. Omgekeerd is het voor de procestechnologen niet altijd evident welke vragen wel te stellen. In de praktijk kan dat zijn weerslag hebben op de perceptie van de onbekende technologie.

Vanuit de scheiding gedacht is de definitie van het probleem vaak gericht op de component die het membraan moet afscheiden en de componenten die in het mengsel moeten blijven. Pas als de membraantechnoloog expliciet vraagt wat de verontreinigingen zijn, komen meestal ook andere relevante componenten in beeld. Om er gezamenlijk achter te komen wat van belang is, moeten de experts en procestechnologen aan tafel zitten omdat het niet op voorhand duidelijk is welke verontreinigingen impact hebben op het gedrag van de membranen. Denk aan sporen metalen uit de installatie die impact hebben op de levensduren. Het proces laat zich beschrijven als een “*gezamenlijke narrowing down*”

“Eerste vraag is vaak: wat kost het?”

Voor de grootschalige toepassingen in de chemische industrie is zoals eerder aangegeven uiteindelijk bijna altijd de vergelijking met de kosten van alternatieve oplossingen bepalend. Daarom is het belangrijke een eerste grove inschatting van OPEX en CAPEX te kunnen maken in de vroege fase. Daar horen naast de (extra) investeringskosten, ook additionele kosten voor reiniging en vervanging van het membraan bij.

Voor de grootschalige toepassing is daarbij nog een additionele onzekerheid dat de huidige en toekomstige kosten sterk uiteen kunnen lopen doordat er een flinke stap in opschaling moet plaatsvinden. Zowel het opschalen van de fabricage capaciteit als het opschalen van de modules kan de kosten van de membranen sterk terugbrengen. De gap tussen de huidige capaciteiten en de capaciteiten die voor toepassing in de (bulk)chemische industrie nodig zijn is zodanig dat de uiteindelijke kosten moeilijk in te schatten zijn.

“Risico inventarisatie is een inherent onderdeel van de beslissing”

Onzekerheid over de kosten is niet het enige risico waar men rekening moet houden met betrekking tot the supply chain. Ook de trackrecord van de technologie (of het gebrek er aan) is een belangrijk onderdeel van de risico inschatting. Daarnaast ziet de industrie ook single sourcing (eigenlijk sole sourcing) als een risico. Bestaat de technologieleverancier nog als je je membranen moet vervangen?

Bij grote industrie speelt daarbij vaak nog dat er een derde partij betrokken is bij de engineering die eindverantwoordelijk is voor ontwerp en bouw. De bedrijven die zich bezig houden met engineering & contracting zijn niet geneigd om snel nieuwe technologieën op te nemen. Voor de EPC is:

-)] Implementatie van nieuwe technologie een risico (return on investment)?
-)] Time-to-market is een belangrijk criterium
-)] Referenties voor de technologie essentieel om een garantie aan de eindgebruiker te kunnen afgeven

De risico's vormen dus een nog grotere barrière als de EPC een grote rol speelt. Zoals aangegeven is het verschil tussen risico evaluatie in de fijnchemie en de bulkchemie groot. Met name in de bulkchemie weegt het risico zwaar mee. In de fijnchemie ligt de balans tussen risico en opbrengsten anders. Dit geldt ook voor de bulkchemie. Overigens, als toepassing van het membraan een unieke product of productkwaliteit levert, geldt dit ook in de bulkchemie.

“Technologische risico's zijn onvermijdelijk maar niet onoverkomelijk”

Testen is essentieel, maar gegeven de beschikbare tijd en budget kun je maar een beperkt aantal testen uitvoeren. Daarom is het belangrijk op tijd te bespreken welke testen uit te voeren. Welke condities en of men wel of niet onmiddellijk met verontreinigingen gaat testen zijn daarbij de meest belangrijke punten. Het ontwerpen van de testen zodat ze representatieve resultaten geven is niet triviaal. Ook hier speel dat van beide zijden de experts rond de tafel moeten zitten om de uit te voeren testen te bespreken.

Ook na het uitvoeren van een test programma blijven onzekerheid over de levensduur en cleaning cycle is een reëel risico. Voor eerste toepassingen kun je nooit volledig voorspellen wat er zal gebeuren doordat de mogelijkheden om vooraf alles te testen beperkt zijn. Onterecht presenteert men “membrane fouling” regelmatig als een fundamenteel probleem. Het is een kostenfactor, maar er zijn technische oplossingen voor het regenereren van membranen.

“Er zit nog geen model voor de membraanmodule in ASPEN”

De industrie ziet dat er behoefte is aan modelleringstools. Enerzijds ontbreekt het aan modellen voor de processimulaties, engineering modellen. Er is in het verleden wel heel veel gemodelleerd. Maar zeker bij de gedetailleerd modellering, is het vaak te kostbaar experimenteel de benodigde parameters te bepalen.

Het verdient aanbeveling eerst met een eenvoudig “model” gevoel te krijgen wat de invloed van de belangrijkste parameters zoals temperatuur en samenstelling zal zijn op te behalen flux en selectiviteit. Voor het doorrekenen van het procesontwerp heb je behoefte aan een model met een beperkt aantal parameters. Bij voorkeur bepaald men de parameters in een dergelijk model met een gericht testprogramma. Een dergelijke methodiek is overigens in een eerder ISPT project ontwikkeld.

“begin simpel, indien nodig verdiepen”

Testen met een modelmengsel zijn een goed instrument om snel in te schatten wat de fluxen zullen zijn. Zo krijgt men ook een beeld van de invloed van een aantal parameters en interacties. Alleen als blijkt dat deze interacties een grote rol zullen spelen kan men systematische de invloed vast stellen door testen met modelmengsels (factorial design). Over het algemeen dient het echter aanbeveling zo snel mogelijk te testen met “echte” mengsels om ook de impact van verontreinigingen te kunnen vaststellen. Naarmate de behoefte aan nauwkeurigheid van het modelleren tijdens de verdere evaluatiestappen toeneemt, zal mogelijke ook de behoefte aan meer exacte modellering ontstaan. Als de interactie tussen componenten sterke is, is modellering als een ideaal mengsel wellicht niet voldoende nauwkeurig.

Gedetailleerde modellen zijn meestal voor evalueren van pervaporatiemembranen voor een specifieke toepassing niet heel nuttig:

-) Met eenvoudige modellen verkrijgt men al een groot deel van het benodigde inzicht.
-) In de praktijk blijken kleine verschillen in de uitvoering en/of fabricage van membranen al te leiden tot grote verschillen in prestaties. Het testen van de performance is met de huidige kennis van grotere waarde dan modellering.

OPENBARE PUBLICATIES OVER HET RAPPORT

Pervaporation module design with CoorsTek support tubes, Jurriaan Boon, Han Heuver, Frans Velterop, Henk van Veen, Arend de Groot, Proceedings of the 2016 COMSOL Conference in Munich (downloadable from www.comsol.com)

Hybrid silica (HybSi®) pervaporation membranes, Jan Dimmendaal, Poster presented at ISPT Day, 2015

Pervaporation Membrane Module Design with Simulation, J. Boon, H. Heuver, F. Velterop, H. van Veen, A. de Groot, presented at the Aachener Membran Koloquium 2016, (download from ECN website)

Workshop Keramische Membranen Empress-ISPT, A. de Groot, verslag van een workshop met het ISPT cluster Energy Efficient Bulk Liquid Separations (EEBLS), contact a.degroot@ecn.nl

“Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.”