



# PUBLIEKE SAMENVATTING: Solvent Tolerant Nanofiltration and Reverse Osmosis membranes for the purification of industrial

STNF  
26-9-2022

UNIVERSITY  
OF TWENTE.



TNO



KU LEUVEN



vito

KU Leuven, University of Twente,  
Solsep, Dow, TNO, Shell, VITO  
and Huntsman





Project Number RVO and/or ISPT(-TKI)	TEEI116077
Project Title + Acronym	Solvent Tolerant Nanofiltration and Reverse Osmosis membranes for the purification of industrial aqueous streams (STNF)
Secretary (penvoerder)	ISPT
Project start	01-01-2017
Project original end date	31-08-2021
Project final end date	31-04-2022



## Motivatie

Veel industriële processtromen bevatten water met oplosmiddelen en andere organische componenten. Dergelijke stromen moeten worden gezuiverd van deze componenten of moeten worden behandeld voor verdere behandeling. Polymere nanofiltratiemembranen, die tegenwoordig op grote schaal worden gebruikt bij de behandeling van afvalwater en water, vertonen doorgaans een hoge permeabiliteit en een stabiele scheiding. Zij bieden een duurzamer en energie-efficiënter alternatief voor de thans gebruikte scheidingstechnologieën. Als er echter een oplosmiddel in de waterige voedingsstroom aanwezig is, gaan deze prestaties vaak verloren door verschijnselen als zwelling en membraandegradatie. De permeabiliteit wordt vaak lager en de zuivering onvoorspelbaar. Dit gedrag belemmert de toepassing van membraantechnologie in water/oplosmiddelstromen. De samenwerkende partijen in dit project waren: KU Leuven, University of Twente, SolSep, Dow, TNO, Shell, VITO en Huntsman.

## Resultaten

Er werd een nieuwe synthesemethode ontwikkeld om epoxyhardende chemie toe te passen in een membraancontext. Een oplossing die de epoxyhars(en) en het uithardingsmiddel bevatte, liet men reageren vóór fase-inversie. Via deze methode konden membranen worden bereid met eigenschappen variërend van ultrafiltratie (UF) tot nanofiltratie (NF), door de fase-inversieparameters te wijzigen en de reactieomstandigheden te optimaliseren. Membranen met een molecuulgewicht cut-off (MWCO) < 400 g/mol-1 werden verkregen met een uitstekende stabiliteit van het oplosmiddel en de pH.

Veelbelovende scheidingsprestaties werden aangetoond voor twee uitdagende industriële water/oplosmiddel gevallen bij gebruik van commerciële en/of experimentele NF/RO membranen die in de eerste plaats bedoeld zijn voor waterfiltratie, wat aangeeft dat deze technologie een reëel alternatief kan vormen voor klassieke waterbehandeling of verbranding. Systematische proeven op korte termijn en moduleproeven op langere termijn op zowel synthetische als reële mengsels onder realistische omstandigheden (ongeveer 100 uur) brachten het potentieel van specifieke membranen aan het licht voor twee voorgestelde testgevallen, namelijk sulfaatverwijdering uit geproduceerd water (commerciële NF090101 en experimentele NF120801 membranen van SolSep) en mono-ethylenen glycol (MEG) verwijdering uit afvalwater (HRX-membraan van Koch). De prestaties van de membranen werden over het algemeen echter nog als te laag beschouwd wat betreft de retentie van zout/MEG en de permeantie, die voldoende hoog moet zijn om een business case te hebben, vooral gezien het grote volume van de stromen.

Voor het eerste geval (verwijdering van sulfaat uit zeewater) werden in de technisch-economische analyse aanzienlijke membraanoppervlakken berekend, hetgeen in strijd kan zijn met het offshoregebruik. Voor het tweede geval, verwijdering van MEG uit proceswater, kan een aantrekkelijke ROI van minder dan 2 jaar worden verkregen met uitdagende membraaneigenschappen zoals een permeantie van >5 kg/m<sup>2</sup>hbar en 95% retentie van MEG, een combinatie die nog niet is bereikt met de in dit project onderzochte membranen.

## Bijdrage aan de doelstellingen van de regeling

Eindgebruikers in dit project, zoals Shell, onderzoeken het gebruik van de in dit project ontwikkelde membraantypes in commerciële scheidingsprocessen om schoon water terug te winnen uit afvalwater voor hergebruik in de koeltoren. Als zij hierin slagen, kunnen zij tot 10% van het bestaande water voor de koeltoren besparen. Dit is een zeer forse besparing van niet alleen zoet water maar ook van energie om het gebruikte water af te voeren en zoet water offsite te zuiveren en naar de productieplant te transporteren. Op basis van het project hebben wij een beter inzicht gekregen in de ontwerpoverwegingen voor een echte commerciële unit bij het bereiken van de kwaliteit van het water dat uit de unit kan worden teruggewonnen. Dit zal bijdragen tot een nauwkeuriger raming van de kapitaaluitgaven die nodig zijn om de vermindering van de exploitatiekosten op lange termijn te bereiken.

Hiermee draagt het bij aan de doelstellingen beschreven in het projectplan, het verkrijgen van schone waterstromen, en ontwikkelen van alternatieven voor huidige energie-intensieve behandelingsmethoden en nieuwe generatie scheidingstechnologie.



### Spinoff

Om de ontwikkeling van de membranen verder te brengen is kennisoverdracht van de kennisinstellingen naar de markt (bijv. KU Leuven naar SolSep) cruciaal zodat de productie van de gewenste membranen kan worden gerealiseerd. De membranen in dit project zijn veelbelovend maar moeten verder ontwikkeld worden tot (bijna) commerciële afmetingen zodat de eindgebruikers (Shell, Dow, Huntsman) de membranen kunnen gaan meten voor opschalingsdoeleinden.

De poly-beta-alkanolamine membranen zullen verder getest worden door de KU Leuven en door SolSep in verwante toepassingen met potentieel voor latere opschaling en commercialisering indien succesvol. De polyether membranen bereid via interfaciale polymerisatie zullen verder opgeschaald worden door de KU Leuven voor commercialisering in NF, STNF (solvent tolerant NF) en SRNF (Solvent Resistant NF).

Gezien de veelbelovende resultaten verkregen in WP2, overwegen en verkennen sommige van de projectpartners momenteel opties voor een vervolgproject om deze kwesties aan te pakken voor de testgevallen die in STNF werden bestudeerd.

### Overzicht openbare publicaties

Newsitem (2017). STNF – Solvent Tolerant Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes for the Purification of Industrial Aqueous Streams. <https://ispt.eu/projects/stnf/>

Newsitem (2019). Towards nanofiltration membranes for separation of solvent containing aqueous process streams. <https://ispt.eu/news/towards-nanofiltration-membranes-for-separation-of-solvent-containing-aqueous-process-streams/>

#### Papers:

1. Bastin et al. (2021). Epoxy-based STNF membranes prepared via non-solvent induced phase inversion as novel class of stable membranes. *Journal of Membrane Science*.
2. Maarten Bastin, Ivo FJ Vankelecom (2018) Solvent Resistant Nanofiltration Membranes Prepared via Phase Inversion, *Advanced Materials for Membrane Fabrication and Modification*, 387-414
3. M Bastin, K Hendrix, I Vankelecom, (2017) Solvent resistant nanofiltration for acetonitrile based feeds: A membrane screening, *Journal of Membrane Science* 536, 176-185
4. Nikos Kyriakou, Marie-Alix Pizzoccaro-Zilamy, Mieke Luiten-Olieman, Arian Nijmeijer and Louis Winnubst, "Hydrolytic stability of PEG-grafted  $\gamma$ -alumina membranes: Alkoxysilane vs phosphonic acid linking groups", *Microporous and Mesoporous Materials*, 307 (2020) 110516, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110516>
5. Nikos Kyriakou, Renaud B. Merlet, Joshua D. Willott, Arian Nijmeijer, Louis Winnubst and Marie-Alix Pizzoccaro-Zilamy, "New Method toward a Robust Covalently Attached Cross-Linked Nanofiltration Membrane", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12 [42] (2020) 47948-47956, <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13339>
6. Nikos Kyriakou, Louis Winnubst, Martin Drobek, Sissi de Beer, Arian Nijmeijer and Marie-Alix Pizzoccaro-Zilamy, "Controlled Nanoconfinement of Polyimide Networks in Mesoporous  $\gamma$ -Alumina Membranes for the Molecular Separation of Organic Dyes", *ACS Applied Nano Materials*, 4 (2021) 14035-14046, <https://doi-org.ezproxy2.utwente.nl/10.1021/acsanm.1c03322>

#### Posters:

"Tuning Mesoporous Ceramic Membranes for Solvent Nanofiltration", Nikos Kyriakou, Renaud Merlet, Mieke Luiten-Olieman, Arian Nijmeijer, Louis Winnubst, Marie-Alix Pizzoccaro-Zilamy, 7th International conference on organic solvent nanofiltration, Enschede, The Netherlands. October 28-30, 2019.

**Waar dit rapport te bestellen is:** [www.ispt.eu](http://www.ispt.eu)

**Contactpersoon:** dr. Nathan Bowden, Program Manager ISPT, [nathan.bowden@ispt.eu](mailto:nathan.bowden@ispt.eu)



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