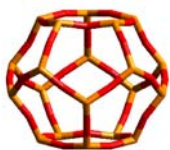


6

Summary and evaluation: DD3R membranes in separation and catalytic processes



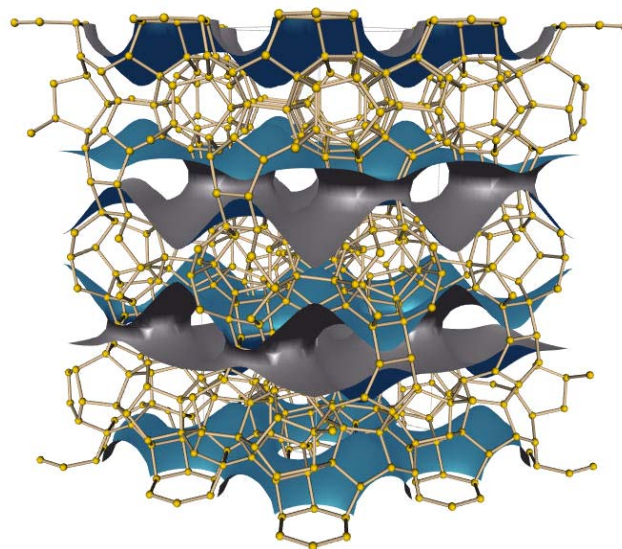
[4³5⁶6¹] cavity
inaccessible



[5¹²] cavity
inaccessible



[4³5¹²6¹8³] cavity
accessible



Summary

Around 2004 the annual energy consumption of the Dutch (petro-)chemical industry was estimated to be 460 PJ of which 200 PJ could be allocated to separation processes [1]. In 2009, 15% of the global energy consumption was required for separation and purification processes to produce commodities. Moreover, it is expected that in 2040 the global commodity demand is three times higher than in 2009 leading to an enormous energy demand increase in the coming decades related to separation processes [2]. These two examples clearly illustrate the need for the development of new innovative energy-efficient separation technologies. Membrane technology is considered a serious candidate to replace traditionally used thermally-driven separation processes, because of the large energy reduction that can be achieved [2-4]. An application particularly relevant for this thesis, is natural gas purification, which is by far the largest industrial gas separation application [5].

The focus of this thesis has been on a DD3R zeolite membrane. Zeolites are crystalline aluminosilicates with pores of sub-nanometer dimensions. Specific advantages of zeolite membranes are their high thermal and chemical stability and their molecular sieving ability. Two key aspects differentiate DD3R from other zeolites that make this zeolite particularly interesting to study: its small pore size and the possibility to synthesize it in an all-silica form. The 8-ring window has approximate dimensions of 0.36×0.44 nm which makes this material very interesting for separation of light gases which is not possible with larger-pore zeolites, like zeolite MFI. Other 8-ring zeolites are available, however very few have been synthesized successfully in all-silica form. Since it appears to be extremely challenging to make high quality membranes for gas separation from aluminum containing zeolites [6], the all-silica nature of DD3R is a clear advantage.

Anticipating the special properties of the DD3R topology in gas separation, the goal of the project has been to study the *application of DD3R zeolite membranes in separation and catalysis*. Special attention is paid to the understanding and modeling of the mass transport across such a membrane. The thesis objective has been approached by performance testing of a disc- and tubular-shaped DD3R membrane supplied by NGK-insulators in several gas separations and in one reactive separation: the dehydrogenation of isobutane in a DD3R zeolite membrane reactor. The permeation properties of a series of light gases and mixtures thereof have been analyzed as a function of temperature and pressure and compared to mass transport mechanisms available in literature. Because currently available mass transport models did not lead to satisfactory results a new approach to describe diffusion in zeolites has been proposed (the Relevant Site Model). Diffusivity data calculated from MD simulations have been used to develop and verify this new model.

Permeation and separation characteristics (Chapter 2 & 3)

Adsorption experiments of a series of light gases on DD3R crystals revealed the following order in amount adsorbed at 303 K and 120 kPa: $\text{CO}_2 = \text{N}_2\text{O} \gg \text{Kr} \approx \text{CH}_4 > \text{CO} > \text{N}_2 \approx \text{O}_2 \approx \text{Ar} > \text{H}_2$. In case of Ne no significant adsorption could be detected. These isotherms could be modelled well by a single or dual-site Langmuir isotherm.

The permeation and separation characteristics of light gases through DD3R membranes can be explained by taking into account: (1) steric effects introduced by the window opening of DD3R leading to molecular sieving and activated transport (Figure 1), (2)

competitive adsorption effects, as observed for mixtures involving strongly adsorbing gases, and (3) momentum exchange between diffusing molecules in the zeolite. Momentum transfer appears only relevant in mixtures below 373 K that involve strong adsorbing component (CO_2 or N_2O). Competitive adsorption is also found only in case of mixtures that involve strong adsorbing components. Suppression of the flux of the weakly adsorbing component can be very strong and becomes manifest at low temperatures (< 303 K).

The single component permeance behaviour as a function of the temperature can be explained well by a surface diffusion mechanism [7] (Figure 2). In this case both diffusion and adsorption in the zeolite determine the observed permeance. Isobutane is too large to enter the

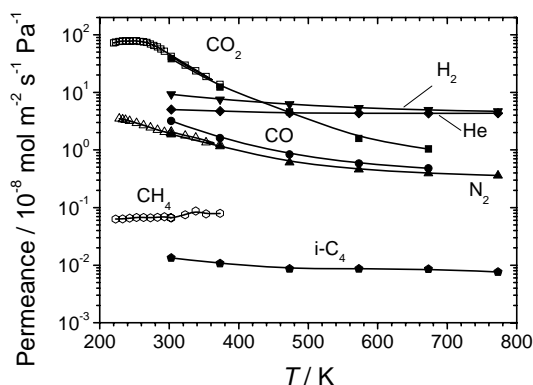


Figure 2. Permeance of CO_2 , H_2 , He, CO, N_2 , CH_4 and isobutane through the DD3R membrane as a function of the temperature (Figure 5, Chapter 3).

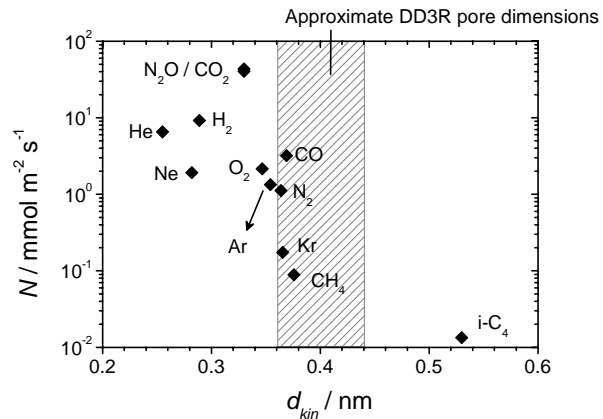


Figure 1. Single component fluxes through a DD3R membrane as a function of the kinetic diameter of the molecule at 303 K. Isobutane, CO and H_2 have been measured on the tubular membrane, all other components on a disc. The disc-data are multiplied with a factor 6 (Chapter 3).

DD3R pores and passes only through membrane defects. An important observation is that also the permeance of the weaker adsorbing components (H_2 , He, N_2 , CO) show monotonically decreasing permeances with increasing temperature and can be described by the surface diffusion mechanism. This result challenges the well-established idea that with increasing temperature a mass transport mechanism shift from adsorbed to non-adsorbed phase (activated gaseous

diffusion) occurs in zeolite membranes. Both the disc and tube-shaped membrane showed a very similar permeation behaviour. The only difference between the two is that the permeance of the tubular membrane is a factor six higher, which is attributed to the smaller thickness of the membrane.

Although the observed mass transport mechanism is of the surface diffusion type, the components behave as much weaker adsorbing gases as could be expected from the adsorption isotherms. This is explained by the fact that mass transport is controlled by the weakly adsorbing window adsorption sites in DD3R (Chapter 5).

Binary permeation experiments revealed that particularly for natural gas separation (CO_2/CH_4) excellent results are obtained: very high separation factors (> 500 @ 303 K) (Figure 3) and high CO_2 fluxes, confirming the results of Tomita *et al.* [8]. The selectivity decreases with increasing total feed pressure, but up to 1500 kPa total feed pressure the selectivity remains above 100 up to 373 K. The N_2/CH_4 separation factor is quite good, but the low N_2 flux is clearly limiting successful application.

Since the separation is predominantly due to

molecular sieving, the O_2/N_2 -separation factor is relatively low (≤ 2). Interestingly, CO_2 and N_2O behave (almost) identical in DD3R and cannot be separated (selectivity ~ 1). The ideal H_2/CO and CO_2/CO selectivities range from 3 to 12 and 10 to 2 between 303 and 673 K, respectively. These mixture selectivities were always below 5 and much lower than the ideal selectivities because of non-differential operation of the tubular membrane. The H_2 /isobutane mixture selectivity at 101 kPa total feed pressure is ~ 400 in an equimolar binary mixture over a broad temperature range (303 – 773 K). The high separation factor is due to exclusion of isobutane from the DD3R pores.

Isobutane dehydrogenation (Chapter 4)

Alkane dehydrogenation reactions are industrially very relevant, but they are also class of reactions where the conversion can be (severely) equilibrium-limited at practical high temperature conditions necessary to perform the reaction. Low conversions lead to a large flow of alkane/alkene mixtures that needs to be separated and recycled. Particularly the separation of alkanes/alkenes is very energy intensive [9]. An approach to increase the single-pass conversion is by using a membrane reactor (MR). By *in situ* removal of the product H_2 an apparent equilibrium shift can be accomplished.

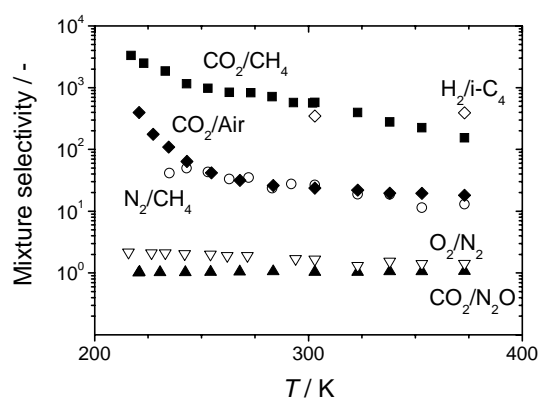


Figure 3. Selectivities of the investigated equimolar mixtures at 101 kPa total feed pressure as a function of the temperature.

Because of the excellent H₂/isobutane selectivity and a reasonable H₂ permeance ($\sim 4.5 \cdot 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa @ 773 K) the dehydrogenation of isobutane has been studied in a DD3R zeolite membrane reactor (MR) at 712 and 762 K. Experiments in a conventional packed bed reactor (PBR) served as benchmark, Cr₂O₃ on Al₂O₃ is used as catalyst.

At low residence times isobutene yields above the equilibrium yield based on feed conditions could be obtained. At 762 K and 0.13 kg_{feed}kg_{cat}⁻¹h⁻¹, the isobutene yield in the membrane reactor (MR) is 0.41, where the equilibrium yield is ~ 0.28 . The increased yield is attributed to removal of H₂ from the reaction zone by the membrane. The removal of H₂ mildly promotes coke formation, suppresses hydrogenolysis reactions and slightly reduces the catalyst activity. During several months of high temperature operation the membrane quality did not change notably. The membrane permeation parameters and reaction rate

constants have been estimated independently from membrane permeation and PBR experiments, respectively. From these parameters the behaviour of the MR can be simulated well. Two important dimensionless parameters determine the MR performance primarily, the Damköhler (Da) and membrane Péclet number (Pe_δ). For a significant improvement of the MR performance as compared to a PBR $Da \geq 10$ and $Pe_\delta \leq 0.1$. $DaPe_\delta$ should be ≈ 1 to optimally utilize both catalyst and membrane activity. In the current MR design both the hydrogen removal capacity and catalyst activity stand in the way of successful application. Using a more active catalyst *and* a more favourable area to volume ratio could greatly improve the MR performance. Operation at a higher feed pressure could be a possible solution. Since membranes with higher fluxes are already available, it is the limited catalyst activity and stability under relative low temperature and H₂ lean conditions that is an important limiting factor regarding application of MRs in dehydrogenation reactions.

Mass transport modelling: The Relevant Site Model (Chapter 5)

Together with excellent separation results a remarkable strong loading dependency of diffusion of light gases in DD3R is found. It is well known that the diffusivity in zeolites is dependent on the loading, but simulation and experimental data point out that especially for small-pore 8-ring zeolites very strong loading dependencies of the diffusivity are quite

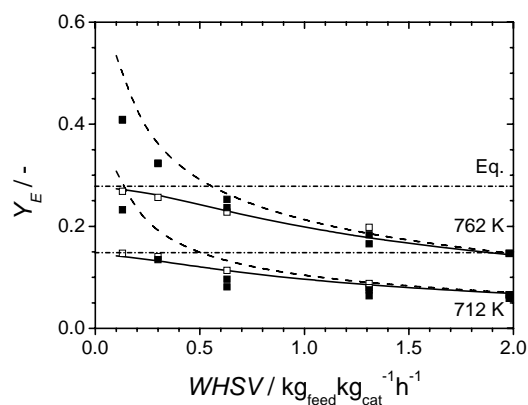


Figure 4. Isobutene yield in a packed bed (open symbols) and DD3R membrane reactor (closed symbols) as a function of the WHSV. Solid, dashed and dash-dot lines represent PBR model fit results, MR model predictions and the equilibrium conversion, respectively.

common [10-12]. This strong loading dependency complicates macroscopic modelling of permeation behaviour of such zeolite membranes, which is required for module design.

The best model currently available, based on the so-called Reed Ehrlich approach, turned out only modestly successful to model CH_4/CO_2 and CH_4/N_2 mixture permeation across an all-silica DD3R membrane [13].

Therefore, a new model has been introduced in this thesis to capture the loading dependency of the diffusivity in zeolites in the formulation of a macroscopic transport model. The model is formulated around the idea of segregated adsorption in cage-like zeolites, *i.e.* that molecules are located either in the cage or in the window (Figure 5). Furthermore, it is assumed that only the molecules located at the window site are able to make a successful jump to another cage. This so-called Relevant Site Model (RSM) is based on the Maxwell-Stefan framework for mass transport but includes one extra parameter that describes the adsorption properties of the

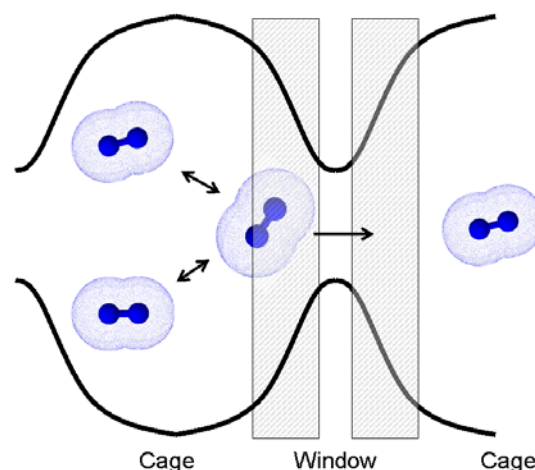


Figure 5. Schematic representation of a molecule located at a window site, in equilibrium with molecules present in the cage.

'relevant site'. Key feature of the RSM as applied to mixtures is that competitive adsorption effects and 'speeding up and slowing down' (momentum exchange) effects between guest molecules are related to the RS loading instead of the overall loading, which can be very different. In addition to the RSM the concept of free space relevant for diffusion has been introduced. Because the diffusivity often approaches very small values when the loading in the zeolite approaches its saturation loading a 'confinement' factor is introduced to indicate the available free space. Now it is argued that due to, for example, side pockets or positional rearrangements not all free space is relevant for diffusion. A method has been put forward to account for these effects in modelling work.

Application to zeolite DDR (Chapter 5B & C)

Firstly, the RSM has been applied to a set of single component diffusivity data of CO_2 and N_2 in DDR computed using molecular dynamic (MD) simulations. The RSM describes the Maxwell Stefan diffusivity data very well up to saturation. The observed strong diffusivity loading dependency is explained by the relative low window site occupancy that is typically much lower than the total occupancy at lower loadings. The RSM is successfully applied to non-isothermal diffusivity data of CO_2 and N_2 in DDR. Relating intermolecular correlation effects (momentum exchange) to the RS occupancy instead of the total occupancy leads to a quantitative prediction of the observed correlation effects and, consequently, the self

diffusivity. Analysis of the N_2 data suggests positional rearrangements in the DDR cages in a certain loading range. These effects have been incorporated in the model successfully using the concept of free space relevant for diffusion.

Then, the RSM has been subjected to an extensive set of diffusivity data of N_2/CO_2 and Ne/Ar

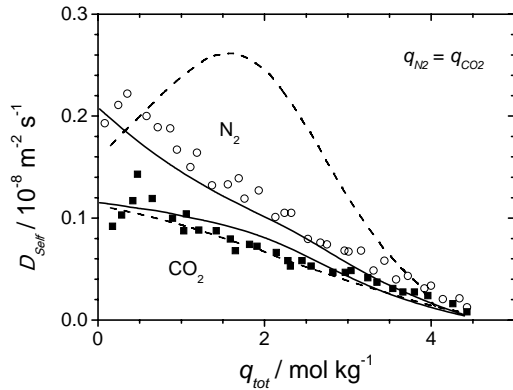


Figure 6. CO_2 and N_2 self diffusivities (D_{Self}) in DDR as a function of total loading at equal composition. The data points, solid lines and dashed lines represent MD simulations results from [14], RSM predictions and model predictions of the ‘Reed Ehrlich’ approach, respectively.

mixtures in zeolite DDR, directly computed using molecular dynamics. A large part of the considered data has been taken from literature [14]. It has been shown that the RSM provides excellent mixture diffusivity predictions from single component diffusivity data. The results are comparable to the ‘Reed-Ehrlich’ approach as put forward by Krishna and co-workers. A clear improvement by the RSM is found in the case of the N_2 diffusivity in N_2/CO_2 mixtures (Figure 6), attributed to the specific window blocking effect by CO_2 which is inherently incorporated in the RSM by relating adsorption to the relevant (=window) site.

Extension to other zeolites (Chapter 5D)

After the successful application of the RSM to describe the loading dependency of diffusion in zeolite DDR it has also been successfully applied to a variety of light gases (CH_4 , CO_2 , Ar and Ne) and binary mixtures thereof in other zeolite topologies, DDR, CHA, MFI and FAU, utilizing the extensive diffusivity dataset published by Krishna and van Baten for this variety of zeolite-guest systems (*e.g.* [14])[Chapter 5D]. From the RS approach a measure for the level of adsorption segregation is derived: the ratio of the RS and total occupancy. The predicted level of adsorption segregation correlates well with the level of confinement of a molecule at the RS: the ratio of molecule diameter to zeolite pore diameter. Moreover, the predicted degree of adsorption segregation of the studied light gases in DDR is in good agreement with molecular simulations results, indicating the physical meaningfulness of the estimated RS adsorption parameters. The binary mixture diffusivity modelling points out that in case of the small-pore zeolites (DDR and CHA) the data is described best with equal RS saturation loadings for both components. For the large pore zeolite FAU the ratio of the RS saturation loadings equals that of the bulk saturation loadings. The geometry of the RS strongly influences the RS saturation loading: in case of the small-pore zeolites the RS (=

window site) is restricted to only one molecule but when the RS becomes larger more than one molecule can be found at the RS.

Application to DD3R membrane permeation data (Chapter 5E)

Having demonstrated the usefulness of the RSM using simulated diffusivities, the model has been applied to membrane permeation data. Single component (CO_2 , CH_4 and N_2) and equimolar binary mixture (CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 and CO_2/Air) permeation data across a disc-shaped all-silica DDR zeolite membrane have been the subject of a thorough modelling study over a challenging broad temperature (220-373 K) and feed pressure (101-1500 kPa) range. Also here a comparison with the Reed Ehrlich approach is made.

Both the RSM as the RE approach yield an excellent model fit of the single component permeation data. However, for both models the N_2 and CH_4 single component permeation data did not allow an accurate estimation of the model fit parameters. Both models can lead to a good prediction of comparable quality of the mixture permeation data based on the single component model fit parameters (Figure 7). The RE approach is very sensitive towards the model input parameters and the estimated mixture loading, which both can be very hard to determine accurately in practice. The RSM does not suffer from both these issues, which is an evident advantage with respect to application of this model.

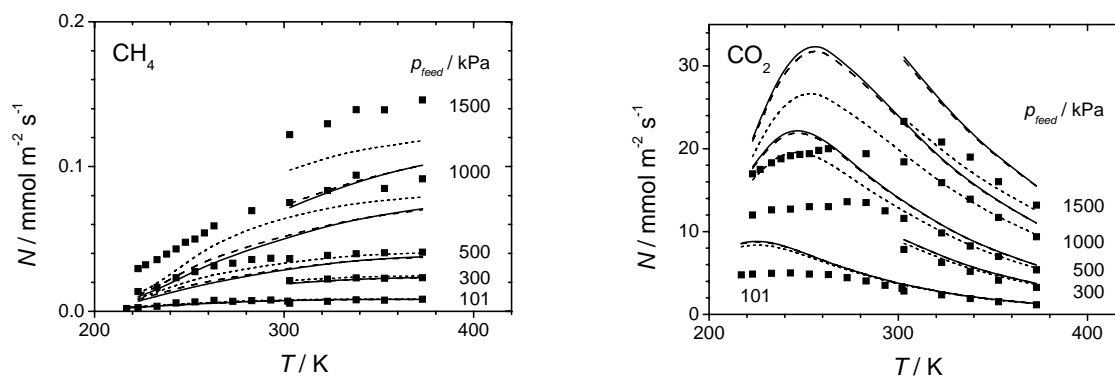


Figure 7. Permeation fluxes of CH_4 and CO_2 in an equimolar feed mixture across an all-silica DDR membrane as a function of temperature. Symbols represent experimental data, lines represent model predictions by the RSM. Solid, dashed and short-dashed lines are the results of a sensitivity analysis on the single component input parameters.

Reconciliation with dynamically corrected Transition State Theory (Chapter 5F)

The RSM closely resembles the well-known concept of dynamically corrected Transition State Theory (dcTST) which is often used in molecular simulations to study the dynamics of rare events. Therefore we investigated this connection in detail. It turns out that the ratio of the RS and total occupancy and a factor containing the exchange effects and free space available for diffusion in the RSM are directly related to those in dcTST, *i.e.* the probability that a molecule is on top of the free energy barrier and the transmission coefficient κ . Therefore, the RSM provides a direct link between properties at the molecular scale and the macroscopic Maxwell-Stefan diffusivity.

Concluding remarks & future outlook

What is the added value of this thesis in a broader perspective? To start with, a large part of this thesis is devoted to the introduction of a new model to describe mass transport in zeolites: the relevant site model (RSM). This model adequately captures mass transport phenomena in small-pore cage-like zeolites like DD3R. Moreover, this model appears useful to describe mass transport in other types of zeolites as well. The RSM offers handles to incorporate effects on the micro-scale into an engineering model (Maxwell Stefan approach to mass transfer). This is a definite step forward regarding mass transport modelling for design.

A powerful tool in the development of this model has been Molecular Dynamic (MD) simulations. Where experimental membrane permeation data can be influenced by several phenomena, like crystal grain boundaries or surface barriers, in MD simulations the intrinsic diffusion phenomena can be studied separately. Although always a reality check needs to be made with respect to experimental data, these methods have developed in the last decades in such a way that impressive results can be obtained, particularly for all-silica zeolites. Zeolites, and other crystalline materials like metal organic frameworks, are excellently suited for this kind of approach due to their ordered structure.

It has been demonstrated that the studied DD3R membranes are of excellent quality for gas separation applications. Moreover, stable operation is demonstrated, also at high temperatures. (Reactive) Separations where small molecules, like CO₂, H₂ or H₂O [15], can be removed based on molecular sieving can be an attractive application. However, in case of H₂, the flux seems currently still too low to compete with other available membranes (*e.g.* Pd). Clearly natural gas purification and biogas treatment seems the target application with DD3R membranes. Note that this should involve CO₂/CH₄ separations. Although the N₂/CH₄ separation factor is high, the current N₂ flux can be considered too low for successful use for this bulk application. Also CO₂ removal of flue gas can be interesting given the reasonable CO₂/air separation factor, but the CO₂ flux decrease with increasing temperature also reveals clear limitations for applications at elevated temperatures. Although this small-pore zeolite

membrane retains its molecular sieving properties at high temperatures, the fluxes at these conditions are relatively low. The high CO₂ flux at lower temperatures is due to the strong adsorption in the zeolite. At high temperatures these adsorption effects disappear and the size of the molecule appears the decisive factor in the obtained magnitude of the flux. It seems that the small molecules H₂ and He provide an upper limit of the flux at high temperatures. If then the H₂ flux is too low for applications, it can be doubtful if the current generation of this type of small-pore zeolite membrane will be suitable for *any* high temperature application. It is then the classical flux-selectivity trade-off [16] that makes small-pore zeolite membranes unsuitable for these type of applications, at least when applied at the macro-level. Note that the very small H₂O molecule with its relative high boiling point could be a positive exception. But, finally it is good to emphasize that the excellent separation performance in CO₂/CH₄ separations can be considered a breakthrough in the development of zeolite membranes for gas separation applications. This application could be a driver for a more widespread application of zeolite membranes. This development inclines us to be optimistic that, after the first application of a zeolite membrane in alcohol dehydration, also the first gas separation applications appear to be within reach.

References

- [1] H. van Suijdam; C. A. M. van der Klein; P. W. Kwant; Tj. R. Gorter; J. Maat; J. H. W. de Wit; B. Ph. ter Meulen; J. de Wit; D. den Ouden; L. A. M. van der Wielen; H. E. A. van der Akker; P. Scholten; van Damme; E. E. Wolff, and H. M. Wijngaard, *Innovation Roadmap Scheidingstechnologie*, **2004**.
- [2] W. J. Koros, Closing Technology Gaps to Enable Energy-Efficient Membrane-Based Separations, Presentation at EuroMembrane 2009, Montpellier, **2009**.
- [3] W. J. Koros, *AIChE Journal*, 50, **2004**, 2326.
- [4] R. D. Noble and R. Agrawal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, **2005**, 2887.
- [5] R. W. Baker and K. Lokhandwala, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, **2008**, 2109.
- [6] J. Caro, D. Albrecht, and M. Noack, *Separation and Purification Technology*, 66, **2009**, 143.
- [7] F. Kapteijn, J. M. van de Graaf, and J. A. Moulijn, *AIChE Journal*, 46, **2000**, 1096.
- [8] T. Tomita, K. Nakayama, and H. Sakai, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68, **2004**, 71.
- [9] J. A. Moulijn, M. Makkee, and A. van Diepen, *Chemical process technology*, **2001**, Wiley, New York.
- [10] R. Krishna and J. M. van Baten, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, **2008**, 91.
- [11] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, and B. Smit, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, **2006**, 22754.
- [12] A. I. Skoulidas and D. S. Sholl, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, **2003**, 10132.
- [13] J. van den Bergh, W. Zhu, J. C. Groen, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, K. Yajima, K. Nakayama, T. Tomita, and S. Yoshida, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170 A, **2007**, 1021.
- [14] R. Krishna and J. M. van Baten, *Chemical Engineering Science*, 63, **2008**, 3120, supporting information.
- [15] J. Kuhn, K. Yajima, T. Tomita, J. Gross, and F. Kapteijn, *Journal of Membrane Science*, 321, **2008**, 344.
- [16] L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science*, 320, **2008**, 390.

Samenvatting

De geschatte jaarlijkse energieconsumptie van de Nederlands (petro-)chemische industrie rond 2004 was 460 PJ, waarvan 200 PJ kan worden toegeschreven aan scheidingsprocessen [1]. In 2009 was 15 % van de wereldenergieconsumptie benodigd voor scheiding- en zuiveringsprocessen om basisproducten te produceren. Bovendien is de verwachting dat in 2040 de wereldwijde vraag naar basisproducten drie keer hoger is als in 2009, wat leidt tot een enorme energievraagtoename gerelateerd aan scheidingsprocessen in de komende decennia [2]. Deze twee voorbeelden illustreren helder de noodzakelijkheid om nieuwe, energie-efficiënte scheidingstechnologieën te ontwikkelen. Membraantechnologie wordt als serieuze kandidaat gezien om de traditioneel gebruikte thermisch-gedreven scheidingsprocessen te vervangen vanwege de grote energiereductie die kan worden gerealiseerd [2-4]. Een toepassing die erg relevant is voor dit proefschrift is aardgaszuivering, welke met afstand de grootste industriële toepassing op het gebied van gasscheiding is [5].

Het centrale thema van dit proefschrift zijn DD3R zeolietmembranen. Zeolieten zijn kristallijne aluminosilicaten met poriën van subnanometer-dimensies. Speciale voordelen van zeolietmembranen zijn hun hoge thermische en chemische stabiliteit en hun moleculaire zeefeigenschappen. Twee belangrijke aspecten onderscheidt DD3R van andere zeolieten wat het bestuderen van deze zeoliet bijzonder interessant maakt: de kleine poriegrootte en de mogelijkheid het als puur silica te synthetiseren. De elliptische 8-ring porie heeft een afmeting van ongeveer 0.36×0.44 nm wat dit materiaal erg interessant maakt voor de scheiding van lichte gassen, wat niet mogelijk is met zeolieten met grotere poriën zoals MFI. Andere 8-ring zeolieten zijn bekend, maar zeer weinig van deze structuren zijn succesvol gesynthetiseerd in een puur-silica-vorm. Omdat het zeer moeilijk blijkt te zijn om membranen van hoge kwaliteit voor gasscheidingen te maken op basis van zeolieten die aluminium bevatten [6] is de puur-silica-vorm van DD3R een duidelijk voordeel.

Gezien de speciale eigenschappen van DD3R op het gebied van gasscheiding is het volgende project gedefinieerd: *toepassing van DD3R zeolietmembranen in scheidings- en katalytische processen*. Bijzondere aandacht is besteed aan het begrijpen en modelleren van massatransport door dit type membraan. De doelstellingen zijn getracht te behalen middels het testen van een schijf- en buisvormig membraan, beschikbaar gesteld door NGK Insulators, in verschillende gasscheidingen en toepassing in één reactieve scheiding: dehydrogenering van isobutaan in een DD3R zeolietmembraanreactor. Het permeatiegedrag van een serie lichte gassen en mengsels van deze gassen zijn geanalyseerd als een functie van de temperatuur en druk en vergeleken met massatransportmechanismen beschreven in de literatuur. Omdat de resultaten van de beschikbare massatransportmodellen niet voldeden is er in dit proefschrift een nieuw model voorgesteld om diffusie in zeolieten modelmatig te beschrijven: het 'Relevant Site Model' (RSM). Diffusiviteitdata berekend middels Moleculaire Dynamica (MD) simulaties zijn gebruikt om dit model te ontwikkelen en te verifiëren.

Permeatie- en scheidingskarakteristieken (Hoofdstuk 2 & 3)

Adsorptie-experimenten van een serie lichte gassen op DD3R kristallen leverde de volgende volgorde op in geadsorbeerde hoeveelheid bij 303 K en 120 kPa: CO₂ (koolstofdioxide) = N₂O (lachgas) >> Kr (krypton) ≈ CH₄ (methaan) > CO (koolstofmonoxide) > N₂ (stikstof) ≈ O₂ (zuurstof) ≈ Ar (argon) > H₂ (waterstof). In het geval van Ne (neon) kon geen significante adsorptie worden gedetecteerd. De isothermen konden goed worden beschreven middels een één- of twee-site Langmuir isotherm.

De permeatie- en scheidingskarakteristieken van lichte gassen door DD3R membranen kan verklaard worden door: (1) de DD3R poriegrootte wat leidt tot moleculaire zeefeffecten en geactiveerd transport, (2) competitieve adsorptie-effecten, zoals waargenomen voor mengsels die sterk adsorberende gassen bevatten, en (3) impulsoverdracht tussen moleculen in de zeoliet. Impulsoverdracht lijkt alleen relevant in mengsels beneden 373 K die sterk adsorberende componenten (CO₂, N₂O) bevatten. Ook competitieve adsorptie-effecten zijn alleen gevonden in het geval van mengsels die sterk adsorberende componenten bevatten. Onderdrukking van de flux van de zwakker adsorberende component kan zeer sterk zijn en wordt vooral zichtbaar bij lage temperaturen (< 303 K). Het permeatiegedrag van een pure component kan goed uitgelegd worden middels een oppervlakediffusiemechanisme [7]. In dit geval wordt de membraanpermeatie bepaald door zowel adsorptie als diffusie in de zeoliet. Isobutaan is te groot om de DD3R poriën in te gaan en permeëert alleen door een zeer klein aantal defecten in het membraan. Een belangrijke observatie is dat de fluxen van de zwakker adsorberende componenten (H₂, He, N₂, CO) een continu dalende trend laten zien met toenemende temperatuur en goed kunnen worden beschreven met het oppervlakediffusiemechanisme. Dit resultaat stelt het breed geaccepteerde idee ter discussie dat met toenemende temperatuur een verschuiving van het transportmechanisme plaatsvindt in zeolietmembranen van een geadsorbeerde fase (oppervlakediffusie) naar een niet-geadsorbeerde fase massatransport (geactiveerde gasfase diffusie).

Zowel het schijf- als het buisvormige membraan lieten een zelfde permeatiegedrag zien. Het enige verschil tussen de twee is dat de permeatie in het geval van het buisvormige membraan een factor zes hoger is. Dit verschil is toegeschreven aan het feit dat het buisvormige membraan dunner is. Hoewel het waargenomen massatransportmechanisme het best beschreven wordt door oppervlakediffusie, gedragen de gassen zich als zwakker adsorberende gassen als kon worden verwacht op basis van de adsorptie-isothermen. Dit kan worden verklaard doordat massatransport wordt bepaald door zwak adsorberende adsorptiesites in DD3R (Hoofdstuk 5).

Permeatie-experimenten met binaire mengsels lieten vooral voor aardgaszuivering (CO₂ / CH₄ scheiding) uitstekende resultaten zien: zeer hoge scheidingsfactoren (> 500 @ 303 K) en hoge CO₂ fluxen, wat de eerdere resultaten van Tomita *e.a.* [8] bevestigt. De selectiviteit daalt met toenemende totale voedingsdruk, maar tot 1500 kPa voedingsdruk blijft de selectiviteit hoger

dan 100 tot bij 373 K. De N_2/CH_4 scheidingsfactor is goed, maar de relatief lage N_2 flux staat een succesvolle toepassing in de weg. Omdat de scheiding voornamelijk wordt veroorzaakt door een moleculair zeefmechanisme is de scheiding van O_2 van N_2 , die vrijwel even groot zijn, lastig en is de scheidingsfactor betrekkelijk laag (≤ 2). Het is fascinerend dat CO_2 en N_2O zich (nagenoeg) identiek gedragen in DD3R en niet kunnen worden gescheiden (selectiviteit ~ 1). De ‘ideale’ H_2/CO en CO_2/CO selectiviteiten variëren van 3 tot 12 en van 10 tot 2 tussen respectievelijk 303 en 673 K. De selectiviteiten in een mengsel waren altijd lager dan 5, en dus veel lager dan de ideale selectiviteiten, door niet-differentiële operatie van het buisvormige membraan. De H_2 /isobutaan mengselselectiviteit is ~ 400 in een equimolair binair mengsel over een breed temperatuursbereik (303 – 773 K). Deze hoge selectiviteit is wordt veroorzaakt doordat isobutaan te groot is om de DD3R poriën binnen te gaan.

Isobutaandehydrogenering (Hoofdstuk 4)

Dehydrogenering van alkanen zijn industrieel zeer relevante reacties, maar het is ook een klasse van reacties waar de conversie (sterk) evenwichtsgelimiteerd kan zijn bij praktische hoge temperaturen, die noodzakelijk zijn om de reactie uit te voeren. Lage conversies leidt tot een grote hoeveelheid alkaan/alkeen-mengsel dat moet worden gescheiden en gerecycled. Vooral de scheiding van alkaan/alkeen-mengsels is erg energie-intensief [9]. Een aanpak om de conversie te verhogen is de toepassing van een membraanreactor (MR). Door *in situ* het geproduceerde waterstofgas te verwijderen kan een verschuiving van de evenwichtsconversie worden bewerkstelligd. Door de uitstekende H_2 /isobutaan selectiviteit en een redelijke H_2 membraanpermeance ($\sim 4.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ @ 773 K) is de dehydrogeneringsreactie van isobutaan bestudeerd in een DD3R zeolietmembraanreactor bij 712 en 762 K. Experimenten in een conventioneel gepakt-bed-reactor (PBR) zijn gebruikt als referentie, $Cr_2O_3-Al_2O_3$ is gebruikt als katalysator.

Bij hoge verblijftijden is de isobuteenopbrengst (yield) hoger dan de evenwichtsoopbrengst. Bij 762 K en $0.13 \text{ kg}_{\text{voeding}} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1} \text{ u}^{-1}$ is de isobuteenopbrengst in de MR 0.41, terwijl de evenwichtsoopbrengst *ca.* 0.28 is. De hogere opbrengst is toegeschreven aan de verwijdering van H_2 van de reactiezone door het membraan. De verwijdering van H_2 bevordert enigszins de vorming van coke, onderdrukt hydrogenolysereacties en lijkt de katalytische activiteit iets te verminderen. Tijdens verschillende maanden van membraanoperatie bij hoge temperatuur veranderde de membraankwaliteit niet merkbaar. De massatransportparameters van het membraan en de reactiesnelheidsconstanten zijn onafhankelijk bepaald van respectievelijk membraanpermeatie en PBR experimenten. Middels deze parameters kon het gedrag van de MR goed worden gesimuleerd.

De prestatie van de MR wordt voornamelijk bepaald door twee belangrijke dimensieloze getallen: het Damköhler (Da) en een Pécletgetal betrokken op het membraan (Pe_δ). Om een significante verbetering van de MR ten opzichte van de PBR te bereiken moet $Da \geq 10$ en

$Pe_\delta \leq 0.1$. Als $DaPe_\delta \sim 1$ wordt zowel het membraan als de katalysator optimaal benut. In de huidige MR is zowel de katalytische activiteit als de membraanpermeatie van H_2 te laag voor succesvolle toepassing van dit type MR. Het gebruik van een actievere katalysator en een gunstigere verhouding van het membraanoppervlak ten opzichte van het reactorvolume zou de prestatie van de MR al een stuk kunnen verhogen. Ook het werken bij hogere voedingsdrukken zou een mogelijke oplossing kunnen zijn. Omdat er al membranen met hogere waterstoffluxen bestaan is het vooral de beperkte katalysatoractiviteit bij lage temperatuur en waterstofarme omstandigheden dat succesvolle toepassing van membraanreactoren in dehydrogeneringreacties in de weg staat.

Modellering massatransport: Het Relevant Site Model (Hoofdstuk 5)

Samen met uitstekende resultaten voor verschillende relevante scheidingsprocessen laat zeoliet DD3R een sterke afhankelijk van de diffusiviteit als functie van de belading zien. Het is algemeen bekend dat de diffusiviteit van zeolieten beladingsafhankelijk is, maar simulaties en experimentele gegevens laten zien dat vooral in het geval van kleine-porie 8-ring zeolieten deze beladingsafhankelijkheid vaak voorkomt [10-12]. Deze sterke beladingsafhankelijkheid van de diffusiviteit bemoeilijkt het modelleren van dit type zeolietmembranen noodzakelijk voor het maken van een procesontwerp. Het beste model wat op dit moment beschikbaar is, gebaseerd op een model oorspronkelijk voorgesteld door Reed and Ehrlich [13], bleek beperkt succesvol om permeatiedata van CH_4/CO_2 - en CH_4/N_2 -mengsels door een DD3R membraan te beschrijven [14].

Daarom is er in dit proefschrift een nieuw model geïntroduceerd om deze beladingsafhankelijkheid van de diffusiviteit in een macroscopische formulering te incorporeren (Hoofdstuk 5A). Het model is geformuleerd rond het idee dat adsorptie in kooi-achtige zeolieten sterk gesegregeerd kan zijn: d.w.z. moleculen worden gevonden ofwel in de kooi ofwel in het venster van de kooi. Daarnaast wordt aangenomen dat alleen de moleculen die in het venster van de kooi zitten een succesvolle sprong naar de volgende kooi kunnen maken. Dit zogenaamde Relevant Site Model (RSM) is gebaseerd op de Maxwell-Stefan vergelijkingen voor massatransport, maar bevat een extra parameter die de adsorptie-eigenschappen van de 'relevante site' beschrijft. Een belangrijke eigenschap van het RSM wanneer toegepast op mengsels is dat competitieve adsorptie effecten en het 'versnellen' en 'afremmen' van gastmoleculen onderling worden gerelateerd aan de belading van de relevante site in plaats van de totale zeolietbelading, welke zeer verschillende kunnen zijn. Naast het RSM is ook het concept van vrije ruimte voor diffusie geïntroduceerd. Omdat de diffusiviteit vaak zeer lage waarden bereikt wanneer de belading de verzadigingsbelading benadert wordt vaak een factor aan de diffusiviteit toegevoegd die de beschikbare vrije ruimte aangeeft. In het huidige werk wordt het beargumenteerd dat, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van zijholtes

of door herpositionering van moleculen, niet alle vrije ruimte relevant is voor diffusie. Een methode is voorgesteld om deze effecten in modellerwerk mee te nemen.

Toepassing op zeoliet DDR (Hoofdstuk 5B & 5C)

Allereerst is het RSM toegepast op een set diffusiedata van puur CO₂ en N₂ in DDR, berekend middels moleculaire dynamica (MD) simulaties (Hoofdstuk 5B). Het RSM beschrijft de Maxwell-Stefan-diffusiviteitdata erg goed tot op de verzadigingsbelading. De waargenomen sterke beladingsafhankelijkheid van de diffusiviteit is verklaard op basis van de relatief lage bezettingsgraad van het kooivenster (= de relevante site), welke kenmerkend lager is dan de totale bezettingsgraad bij lage beladingen. Het RSM is ook succesvol toegepast op niet-isotherme diffusiviteitsdata van CO₂ en N₂ in DDR. Door inter-moleculaire correlatie-effecten (impulsoverdracht) te relateren aan de bezetting van de relevante site in plaats van de totale bezetting was het mogelijk een kwantitatieve voorspelling van deze correlatie-effecten en de zelfdiffusiviteit te maken. Een analyse van de N₂ data suggereert positionele herschikkingen in de DDR-kooien in een bepaald beladingsbereik. Deze effecten zijn geïncorporeerd in het model middels het concept van de vrije ruimte relevant voor diffusie.

Vervolgens is het RSM onderworpen aan een extensieve set diffusiviteitdata van N₂/CO₂- en Ne/Ar-mengsels in zeoliet DDR. Ook deze dataset is gegenereerd middels MD simulaties (Hoofdstuk 5C) waarvan een groot gedeelte data uit de literatuur betreft [15]. Het is aangetoond dat het RSM uitstekende voorspellingen van diffusiviteiten in een mengsel oplevert op basis van diffusiedata van de pure componenten. Deze resultaten zijn vergelijkbaar met de 'Reed-Ehrlich'-aanpak als voorgesteld door Krishna en van Baten. Maar er is een duidelijk betere voorspelling door het RSM in het geval van de N₂ diffusiviteit in N₂/CO₂ mengsels, wat toegeschreven wordt aan specifieke obstructie-effecten van CO₂ in de kooivensters ten aanzien van N₂. Dit effect is inherent aanwezig in het RSM doordat competitieve adsorptie-effecten gerelateerd zijn aan de relevante (= venster) adsorptiesite voor diffusie.

Toepassing op andere zeolieten (Hoofdstuk 5D)

Na de succesvolle toepassing van het RSM in de beschrijving van de beladingsafhankelijkheid van de diffusiviteit in zeoliet DDR is het ook succesvol toegepast op een variëteit van lichte gassen (CH₄, CO₂, Ar en Ne) en binaire mengsels hiervan in andere zeoliettopologieën (DDR, CHA, MFI and FAU). Voor deze analyse is wederom een deel van de uitgebreide dataset van diffusiviteiten gepubliceerd door Krishna en van Baten gebruikt (b.v. [15]). Van de RS aanpak is een indicator voor het niveau van de gesegregeerdheid van adsorptie gedefinieerd: de verhouding van de bezettingsgraad op de relevante adsorptiesite en de totale bezettingsgraad in de zeoliet. Het voorspelde niveau van de gesegregeerdheid van

adsorptie correleert goed met de mate van ingeslotenheid op de relevante site: de verhouding van de diameter van het molecuul en van de zeolietporie. Bovendien is de voorspelde gesegegreerdheid van adsorptie van de bestudeerde lichte gassen in DDR in goede overeenstemming met resultaten van moleculaire simulaties, wat aangeeft dat de bepaalde adsorptieparameters van de relevante site fysisch realistisch zijn. Het modelleren van de diffusiviteiten van binaire mengsels in de verschillende zeolieten liet zien dat in het geval van kleine-porie zeolieten (DDR en CHA) de data het best beschreven kan worden met de aanname dat de verzadigingsbelading van beide componenten op de relevante site gelijk is. In het geval van het grote-porie zeoliet FAU levert een verhouding van de verzadigingsbeladingen van de relevante site gelijk aan de verhouding van de totale verzadigingsbeladingen het beste resultaat op. De geometrie van de relevante site beïnvloedt de verzadigingsbelading van de relevante site dus zeer sterk: in het geval van de kleine-porie zeolieten is de relevante site beperkt tot maar één molecuul; wanneer de ruimte op de relevante site toeneemt kan er meer dan een molecuul tegelijk aanwezig zijn.

Toepassing op DD3R membraanpermeatiedata (Hoofdstuk 5E)

Het model is ook gebruikt om experimentele membraanpermeatiedata te beschrijven. Permeatiedata door een schijfvormig DD3R membraan van pure gassen (CO_2 , CH_4 en N_2) en binaire, equimolaire mengsels (CO_2/CH_4 , N_2/CH_4 , CO_2/lucht) zijn het onderwerp geweest van een grondige modelleerstudie. De permeatiedata is gemeten in een breed temperatuur- (220 - 373 K) en drukbereik (101 – 1500 kPa). Ook in deze studie is het RSM met de Reed-Ehrlich-aanpak vergeleken.

Zowel het RSM als de Reed-Ehrlich-aanpak levert een uitstekende model fit van de permeatiedata van de pure componenten op. Voor beide modellen kon geen nauwkeurige bepaling worden gedaan van de diffusieparameters van N_2 en CH_4 op basis van de permeatiedata van de pure gassen. Beide modellen kunnen, op basis van de bepaalde diffusieparameters van de pure gassen, een goede voorspelling van de permeatie van de mengsels opleveren van vergelijkbare kwaliteit. De Reed-Ehrlich-aanpak is erg gevoelig wat betreft de bepaalde diffusieparameters en de geschatte belading van de componenten in de zeoliet, welke beide moeilijk te bepalen kunnen zijn in de praktijk. Het RSM heeft dit probleem niet, wat een duidelijk voordeel is wat betreft de toepassing van dit model ten opzichte van de Reed-Ehrlich-aanpak.

Parallellen met de dynamisch gecorrigeerde Transition State Theory (Hoofdstuk 5F)

Het RSM heeft een sterke gelijkenis met het welbekende concept van de dynamisch gecorrigeerde Transition State Theory (overgangsstaat) theorie (dcTST). Deze theorie wordt veelvuldig gebruikt in moleculaire simulaties om de dynamica van zeldzame gebeurtenissen

te bestuderen. Het blijkt dat de verhouding van de bezettingsgraad van de relevante site en de totale bezettingsgraad, en een factor die de correlatie effecten en beschikbare ruimte voor diffusie bevatten in het RSM zich één op één verhouden met bepaalde parameters in dcTST: de kans dat een molecuul gevonden wordt op de top van de energiebarrière, en de transmissiecoëfficiënt κ . Om deze reden verschaft het RSM een directe link tussen eigenschappen op moleculair niveau en de macroscopische Maxwell-Stefan diffusiviteit.

Concluderende opmerkingen & toekomstperspectief

Wat is nu de toegevoegde waarde van dit proefschrift in een bredere context? Om te beginnen is een groot gedeelte van dit proefschrift gewijd aan de introductie van een nieuw model om massatransport in zeolieten te beschrijven: het relevant site model (RSM). Dit model beschrijft de massatransportverschijnselen in kleine-porie kooi-achtige zeolieten, zoals DDR, goed. Verder lijkt dit model geschikt om ook in andere typen zeolieten toegepast te worden. Het RSM maakt het mogelijk om effecten op moleculair niveau te incorporeren in een macroscopische aanpak geschikt voor procesontwerp.

Moleculaire Dynamica (MD) simulaties zijn een krachtig hulpmiddel in de ontwikkeling van dit model geweest. Waar experimentele membraanpermeatiedata sterk beïnvloed kunnen zijn door bijvoorbeeld korrelgrenzen in kristallen of oppervlaktebarrières, kan in MD simulaties de intrinsieke diffusieverschijnselen in zeolieten onafhankelijk worden bestudeerd. Natuurlijk zal er altijd een ‘reality check’ gemaakt moeten worden ten opzichte van experimentele gegevens, maar het moet gezegd worden dat het vakgebied van de computersimulaties zich dusdanig heeft ontwikkeld in de afgelopen decennia dat indrukwekkende resultaten kunnen worden behaald, in het bijzonder voor zeolieten die volledig uit silica bestaan. Zeolieten, en andere kristallijne materialen zoals metaal-organische-structuren (MOFs), zijn door hun geordende structuur uitstekende materialen om middels zulke methoden te onderzoeken.

Verder is het aangetoond dat de bestudeerde DD3R membranen van uitstekende kwaliteit zijn voor toepassing op het gebied van gasscheidingen. Hiernaast is een langdurig stabiel bedrijf gedemonstreerd, ook bij hoge temperaturen. (Reactieve) scheidingen waarbij kleine moleculen, zoals CO₂, H₂ of H₂O, kunnen worden verwijderd gebaseerd op een moleculair zeefmechanisme kunnen interessante toepassingen zijn. Hoewel in het geval van H₂ de flux op dit moment te laag lijkt om te concurreren met andere typen membranen, zoals palladium. Het is duidelijk dat aardgas- en biogaszuivering de meest veelbelovende toepassing lijkt voor DD3R membranen, vooral waar dit CO₂/CH₄ scheiding betreft. Hoewel voor N₂/CH₄ goede scheidingsfactoren zijn gemeten is de huidige N₂ flux te laag voor een succesvolle toepassing in dit bulkproces. Ook verwijdering van CO₂ van rookgas kan interessant zijn gezien de redelijke CO₂/lucht scheidingsfactor, maar de afname van de CO₂-flux met toenemende temperatuur legt ook beperkingen met betrekking tot hoge temperatuuroepassingen bloot. Hoewel DD3R zijn moleculaire zeefeigenschappen bij hoge temperatuur behoudt, zijn de

fluxen bij deze condities relatief laag. De hoge flux van CO₂ bij lagere temperaturen komt voornamelijk door de sterke adsorptie in de zeoliet. Bij hoge temperaturen verdwijnen deze sterke adsorptie-effecten en lijkt de grootte van het molecuul de doorslaggevende factor in de hoogte van de geobserveerde flux. Het lijkt erop dat de kleine moleculen, H₂ en He, in dit opzicht een bovengrens aangeven voor de flux bij hoge temperatuur. Als in dit geval de H₂-flux al te laag lijkt om een toepassing te vinden is het op zijn minst twijfelachtig of de huidige generatie van dit type kleine-porie, zeolietmembraan geschikt zal zijn voor welke toepassing bij hoge temperaturen dan ook. Het is in dit geval de klassieke flux-selectiviteit koppeling [16] dat zeolietmembranen ongeschikt maakt voor dit soort toepassingen. Let wel dat het zeer kleine H₂O molecuul met zijn relatief hoge kookpunt een positieve uitzondering op de voorgaande discussie kan zijn.

Uiteindelijk is het goed te benadrukken dat vooral de uitstekende resultaten op het gebied van CO₂/CH₄-scheiding gezien kunnen worden als een doorbraak in de ontwikkeling van zeolietmembranen voor toepassingen op het gebied van gasscheidingen. Deze toepassing zou een belangrijke drijvende kracht kunnen worden voor een bredere toepassing van zeolietmembranen in de chemische industrie. Deze ontwikkeling neigt ons optimistisch te zijn dat na de eerste toepassing van zeolietmembranen in de ontwatering van alcoholen ook de eerste toepassing op het gebied van gasscheiding binnen handbereik is.

Referenties

- [1] H. van Suijdam; C. A. M. van der Klein; P. W. Kwant; Tj. R. Gorter; J. Maat; J. H. W. de Wit; B. Ph. ter Meulen; J. de Wit; D. den Ouden; L. A. M. van der Wielen; H. E. A. van der Akker; P. Scholten; van Damme; E. E. Wolff, and H. M. Wijngaard, *Innovation Roadmap Scheidingstechnologie*, **2004**.
- [2] W. J. Koros, Closing Technology Gaps to Enable Energy-Efficient Membrane-Based Separations, Presentation at EuroMembrane 2009, Montpellier, **2009**.
- [3] W. J. Koros, *AIChE Journal*, 50, **2004**, 2326.
- [4] R. D. Noble and R. Agrawal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, **2005**, 2887.
- [5] R. W. Baker and K. Lokhandwala, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, **2008**, 2109.
- [6] J. Caro, D. Albrecht, and M. Noack, *Separation and Purification Technology*, 66, **2009**, 143.
- [7] F. Kapteijn, J. M. van de Graaf, and J. A. Moulijn, *AIChE Journal*, 46, **2000**, 1096.
- [8] T. Tomita, K. Nakayama, and H. Sakai, *Microporous and Mesoporous Materials*, 68, **2004**, 71.
- [9] J. A. Moulijn, M. Makkee, and A. van Diepen, *Chemical process technology*, **2001**, Wiley, New York.

- [10] R. Krishna and J. M. van Baten, *Microporous and Mesoporous Materials*, 109, **2008**, 91.
- [11] E. Beerdsen, D. Dubbeldam, and B. Smit, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, **2006**, 22754.
- [12] A. I. Skoulidas and D. S. Sholl, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, **2003**, 10132.
- [13] D. A. Reed and G. Ehrlich, *Surface Science*, 102, **1981**, 588.
- [14] J. van den Bergh, W. Zhu, J. C. Groen, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, K. Yajima, K. Nakayama, T. Tomita, and S. Yoshida, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170 A, **2007**, 1021.
- [15] R. Krishna and J. M. van Baten, *Chemical Engineering Science*, 63, **2008**, 3120, supporting information.
- [16] L. M. Robeson, *Journal of Membrane Science*, 320, **2008**, 390.

List of publications

Journals

- [1] J. van den Bergh, C. Gücüyener, J. Gascon, and F. Kapteijn, Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor, *Chemical Engineering Journal*, **2010**, Submitted manuscript.
- [2] T. J. H. Vlugt, J. van den Bergh, D. Dubbeldam, and F. Kapteijn, Reconciliation of the relevant site model and dynamically corrected transition state theory, *Chemical Physics Letters*, **2010**, doi:10.1016/j.cplett.2010.06.047.
- [3] J. van den Bergh, S. Ban, T. J. H. Vlugt, and F. Kapteijn, Diffusion in zeolites: extension of the relevant site model to light gases and mixtures thereof in zeolites DDR, CHA, MFI and FAU, *Separation and Purification Technology*, **73**, **2010**, 151.
- [4] J. van den Bergh, A. Tihaya, and F. Kapteijn, High temperature permeation and separation characteristics of an all-silica DDR zeolite membrane, *Microporous and Mesoporous Materials*, **132**, **2010**, 137.
- [5] J. van den Bergh, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, and F. Kapteijn, Modelling permeation of CO₂/CH₄, N₂/CH₄ and CO₂/air mixtures across a DD3R zeolite membrane, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, **2010**, 9397.
- [6] J. van den Bergh, S. Ban, T. J. H. Vlugt, and F. Kapteijn, Modelling the loading dependency in zeolites: the relevant site model, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, **2009**, 17840.
- [7] J. van den Bergh, S. Ban, T. J. H. Vlugt, and F. Kapteijn, Modeling the loading dependency of diffusion in zeolites: the relevant site model extended to mixtures in DDR-type zeolite, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, **2009**, 21856.
- [8] J. van den Bergh, W. Zhu, J. Gascon, J. A. Moulijn, and F. Kapteijn, Separation and permeation characteristics of a DD3R zeolite membrane, *Journal of Membrane Science*, **316**, **2008**, 35.
- [9] J. van den Bergh, W. Zhu, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, K. Yajima, K. Nakayama, T. Tomita, and S. Yoshida, Separation of CO₂ and CH₄ by a DDR membrane, *Research on Chemical Intermediates*, **34**, **2008**, 467.
- [10] J. van den Bergh, W. Zhu, J. C. Groen, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, K. Yajima, K. Nakayama, T. Tomita, and S. Yoshida, Natural gas purification with a DDR zeolite membrane; permeation modelling with Maxwell-Stefan equations, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **170 A**, **2007**, 1021.

Contributions in books

- [1] J. van den Bergh, J. Gascon, and F. Kapteijn, Diffusion in zeolites, in: *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*, Cejka, Jiri, Corma, A., and Zones, S. I. (Eds), Ch. 13, **2010**, Wiley, New York, 361.
- [2] J. van den Bergh, N. Nishiyama, and F. Kapteijn, Zeolite membranes in catalysis; what is new and how bright is the future?, in: *Novel concepts in catalysis and chemical reactors*, Cybulski, A., Moulijn, J. A., and Stankiewicz, A. (Eds), Ch. 10, **2010**, Wiley, New York, 211.

Oral presentations

Johan van den Bergh, Shuai Ban, Thijs Vlugt and Freek Kapteijn, *A new approach to model diffusion in zeolites: The relevant site model*, 5th International zeolite membrane meeting, **2010**, Loutraki, Greece.

Johan van den Bergh, Shuai Ban, Thijs Vlugt and Freek Kapteijn; *Modelling the loading dependency of diffusion in zeolites: The relevant site model*, Workshop International Research and Training Group: Diffusion in porous materials, **2009**, Eindhoven, The Netherlands, invited lecture.

Johan van den Bergh, Anna Tihaya, Isabelle Aerts, and Freek Kapteijn, *Isobutane dehydrogenation in a DD3R zeolite membrane reactor*, Netherlands Process Technology Symposium 9, **2009**, Veldhoven, The Netherlands.

Johan van den Bergh, Shuai Ban, Thijs Vlugt and Freek Kapteijn; *Modelling the loading dependency of diffusion in zeolites: The relevant site model*. 10th International Conference on Inorganic Membranes, **2008**, Tokyo, Japan, Keynote.

Johan van den Bergh, Freek Kapteijn and Jacob A. Moulijn, *Permeation and separation of permanent gases through a DDR (zeolite) membrane*, Netherlands Process Technology Symposium 7, **2007**, Veldhoven, The Netherlands.

Johan van den Bergh, Weidong Zhu, Freek Kapteijn and Jacob A. Moulijn, *Natural gas upgrading by a DDR membrane; permeation modelling with Maxwell-Stefan equations*, 4th International zeolite membrane meeting, **2007**, Zaragoza, Spain.