

Reactive Extraction Kinetics in a Membrane-based Microcontactor

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Herrn

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Stefan Willersinn

aus Worms

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Jörg Seewig

Prüfungskommission:

Prüfungsvorsitzender:	Prof. rer. nat. Roland Ulber
1. Berichterstatter:	Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart
2. Berichterstatter:	JP Dr.-Ing. Erik von Harbou

Eingereicht am: 15.05.2017

Tag der mündlichen Prüfung: 22.08.2017

Kaiserslautern 2017

D 386

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Stefan Willersinn

**Reactive Extraction Kinetics
in a Membrane-based Microcontactor**

D 386 (Diss. Technische Universität Kaiserslautern)

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Kaiserslautern, TU, Diss., 2017

Copyright Shaker Verlag 2017

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5533-7

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Preface

This research work was funded by *Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG* (Project „Mikrokontaktor für Extraktion und Permeation“) and carried out at the facilities of the Chair of Separation Science and Technology at the University of Kaiserslautern during the years 2013 – 2017.

My heartfelt thank goes to my supervisor Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart, who gave me his trust and support throughout the years of fruitful cooperation. A special thank goes to my colleague Markus Lichti, who introduced me to „*good manufacturing practice*“ (which means in this case construction and design of experimental equipment) and always had a good advice for me. It was a great pleasure to work with my friend and office colleague Felix Gebauer, who accompanied me in the Solvent Extraction community and always had an open ear for any issues, problems or scientific discussions. Overall, I like to thank the whole team of the Chair for the support and very enjoyable atmosphere.

Finally, but most important, I want to express my warmest thanks to my parents Ingrid and Werner, my brother Christian and my wife Laura, who supported and trusted in me throughout my life.

Abstract

The aim of this thesis is the fundamental investigation of mass transfer kinetics for reactive extraction processes, followed by the development of a methodology for deriving universally applicable reaction rate laws and kinetic parameters for the design and scale-up of solvent extraction equipment. This approach is not only able to identify the extraction regime, but also to quantify each individual resistance towards overall mass transfer.

The design of industrial solvent extraction equipment is time-consuming and the scale-up procedure is cost-intensive. Therefore, a predictive, model-based layout and CFD-simulations have recently become important tools for process engineers in order to skip expensive and material-consuming pilot plant experiments. Nevertheless, basic experimental investigations are (still) inevitable for a specific test system in a specific geometry to account for the manifold dynamic and interdependent phenomena. This is even more challenging and complex when considering reactive extraction processes, as a chemical reaction has to be taken additionally into account.

For this reason, a membrane-based microcontactor is developed for the examination of this intrinsic chemical reaction kinetics. Those microstructured systems are well-defined and precisely-controllable, where fundamental scientific knowledge can be derived very safely and fast at relatively low costs, as only low sample volumes are necessary. This microstructured approach additionally leads to a process intensification, which is proofed for the standard EF-CE test system in solvent extraction water/acetone/toluene, yielding 10.1 transfer units per meter. The microcontactor is first validated by the well-investigated zinc extraction kinetics, resulting in a model for the reactive mass transfer. This model-based approach has several advantages over traditional methods for investigating the extraction kinetics, as for example in Lewis cells, especially for fast reactions. The implementation of liquid membrane permeation additionally shows an enhanced extraction performance.

The applicability of the methodology is also proofed for germanium extraction and different extractants, namely Kelex 100 and LIX 63. In a first step, the rate law of extraction is determined, which is an apparatus specific rate law. In the next step, all diffusional influences are subtracted and eliminated, resulting in a mass flux, which is exclusively attributed to the chemical reaction, hence the rate law of extraction is transformed into an apparatus-independent rate law of reaction. It is shown, that the chemical reaction of germanium with Kelex 100 is about 8 times faster than with LIX 63 at optimum conditions. These reaction rates and forward reaction rate constants are now easily obtainable and important parameters for the design of other reactive extraction devices.

The process intensified microcontactor has principally a high potential for difficult separation tasks, as for example the enantioselective liquid-liquid extraction. A racemate of a mandelic acid derivative as solute and a β -cyclodextrin derivative as chiral selector is applied as test system. The (S)-enantiomer is preferentially extracted yielding a higher forward extraction rate constant. However, due to the highly laminar flow and the smaller diffusion coefficients of the involved species, the diffusional resistances limit the mass transfer significantly in the microcontactor setup. The developed model needs also some adaptation to account for these homogeneous reactions.

Nevertheless, the fundamental findings as well as the developed methodology allow a future screening and kinetic quantification of potential extractants for reactive extraction systems in a fast, cheap and convenient way. Reactive extraction processes have become increasingly important recently, for example in the field of treating diluted aqueous media or secondary metal recovery from waste electric and electronical equipment, where kinetic data is inevitable for the development of innovative processes.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Grundlagenuntersuchungen zur Stofftransportkinetik bei der Reaktivextraktion, gefolgt von der Entwicklung eines Modells und Methodik zur Ableitung universell gültiger Geschwindigkeitsgesetze und kinetischer Parameter, die dann in die Auslegung und den Scale-up Prozess von industriellen Extraktionsapparaten mit integriert werden können. Mit diesem Ansatz ist es nicht nur möglich Extraktionsregime zu identifizieren, sondern auch Einzelwiderstände bezüglich des Gesamtstofftransportes zu quantifizieren.

Die industrielle Auslegung von Extraktionsapparaten ist zeitintensiv und der Scale-up-Prozess mit einem hohen Ressourceneinsatz verbunden. Deshalb gewinnen prädiktive, modellbasierte Auslegungen und CFD-Simulationen immer mehr an Bedeutung, um so teure und materialintensive Pilot-Plant-Experimente zu umgehen. Nichtsdestotrotz sind grundlegende Untersuchungen im Labor für spezifische Stoffsysteme und Apparategeometrie (immer noch) notwendig, um die vielfältigen dynamischen und voneinander abhängigen Phänomene korrekt zu erfassen. Im Falle der Reaktivextraktion ist dies sogar noch komplexer und mit zusätzlichen Herausforderungen verbunden, da noch eine chemische Reaktion in die Betrachtung mit einbezogen werden muss.

Aus diesem Grund wurde ein membranbasiertes Mikrokontakormodul zur detaillierten Untersuchung der intrinsischen Reaktionskinetik entwickelt. Diese mikrostrukturierten Systeme sind wohl definiert und präzise kontrollierbar, um so wissenschaftliche Erkenntnisse sicher, schnell und kostengünstig abzuleiten, da nur kleinste Probemengen nötig sind. Diese Mikrostrukturierung führt zusätzlich zu einer Prozessintensivierung, was für das EFCE-Standardtestsystem in der Flüssig-Flüssig Extraktion Wasser/Aceton/Toluol gezeigt wird. Es können hier bis zu 10,1 Transfereinheiten pro Meter erzielt werden. Der Mikrokontaktormodul wird zunächst anhand der bekannten Zinkextraktionskinetik validiert und ein Modell für den reaktiven Stofftransport entwickelt. Dieser modellbasierte Ansatz hat einige Vorteile gegenüber konventioneller Methoden zur Bestimmung der Extraktionskinetik (zum Beispiel in Lewis-Zellen), insbesondere für schnelle Reaktionen. Die Implementierung der Flüssigmembranpermeation führt zusätzlich zu einer Steigerung der Extraktionsperformance.

Die entwickelte Methodik wird auch für andere, weniger untersuchte Testsysteme, wie der Germaniumextraktion mit den Extraktionsmitteln Kelex 100 und LIX 63, überprüft. In einem ersten Schritt werden zunächst apparateabhängige Extraktionsgeschwindigkeitsgesetze abgeleitet. Danach werden alle diffusionspezifischen Widerstände hiervon subtrahiert und eliminiert, was dann in einem Stofftransport resultiert, der exklusiv auf die chemische Reaktion zurückzuführen ist. Die Extraktionsgeschwindigkeitsgesetze werden also in apparateunab-

hängige Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze transformiert. Es kann gezeigt werden, dass die chemische Reaktion von Germanium mit Kelex 100 ca. 8-mal schneller ist als mit LIX 63 bei jeweils optimalen Bedingungen. Diese Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze und Geschwindigkeitskonstanten können also schnell und bequem ermittelt werden, die dann in die Auslegung von industriellen Apparaten für die Reaktivextraktion mit einfließen.

Der prozessintensivierte Mikrokontaktor hat prinzipiell ein hohes Potential zur Lösung schwieriger Trennprobleme, wie beispielsweise die enantioselektive Flüssig-Flüssig Extraktion. Ein Razemat aus einem Mandelsäurederivat als Wertstoff und einem β -Cyclodextrin-derivat als chiraler Selektor dient hierbei als Testsystem. Das (S)-Enantiomer wird hierbei bevorzugt extrahiert, was zu einer höheren Extraktionsgeschwindigkeitskonstanten führt. Dennoch ist die Extraktionseffizienz, bedingt durch das laminare Strömungsprofil im Mikrokontaktor und der geringen Diffusivität der involvierten Spezies, stark durch diffusive Widerstände limitiert. Das Stofftransportmodell muss zusätzlich hierbei an den homogenen Reaktionsmechanismus angepasst werden.

Nichtsdestotrotz erlauben die grundlegenden Untersuchungen und die entwickelte Methodik ein schnelles und kostengünstiges Screening und eine kinetische Quantifizierung potentieller Extraktionsmittel für die Reaktivextraktion. Gerade die Reaktivextraktion rückt aktuell immer mehr in den Fokus, zum Beispiel im Bereich der Aufarbeitung verdünnter Lösungen oder der sekundären Rohstoffgewinnung aus Elektroschrott, wo kinetische Daten unabdingbar für die Entwicklung innovativer Prozesse sind.

Table of Contents

Preface	I
Abstract.....	II
Kurzfassung	III
List of Figures	VII
List of Tables	XII
Nomenclature.....	XIII
1. Introduction.....	1
2. Micro Process Engineering.....	3
2.1. Micro Effects and Process Intensification	4
2.2. Microfluidics.....	5
2.3. Micro Extraction	6
2.3.1 Micro Mixer-Settler	6
2.3.2 Slug Flow.....	7
2.3.3 Surface Modification	8
2.3.4 Porous Membranes.....	9
3. Membrane Contactors	11
3.1 Hydrodynamics	12
3.1.1 Breakthrough Pressure	12
3.1.2 Residence Time Distribution.....	13
3.2 Mass Transfer & Contactor Design	16
4. Reactive Extraction Processes	17
4.1 Reactive Extraction Mechanisms	18
4.2 Reactive Extraction Kinetics	19
4.3 Design of Solvent Extraction Equipment	21
4.3.1 Chemical Extraction System	21
4.3.2 Hydrodynamic conditions	22
5. Membrane-based Microcontactor	24
5.1 Microcontactor Setup.....	24
5.2 Extraction Efficiency	28
5.3 Hydrodynamic Characterization.....	30
5.3.1 Breakthrough Pressure	31
5.3.2 Residence Time Distribution.....	37
5.4 Concentration Profiles & Online-Analysis	40

6.	Extraction Kinetics of Zn(II).....	44
6.1	Experimental Procedures.....	44
6.2	Mass Transfer Model in a Membrane-Based Microcontactor	45
6.3	Boundary Layer Resistances	48
6.4	Membrane Resistance & Diffusion Model	52
6.5	Chemical Reaction Resistance	55
6.6	Stripping	58
6.7	Liquid Membrane Permeation.....	60
6.7.1	Mass Transfer Mechanism	60
6.7.2	Extraction Kinetics of Zn(II).....	61
7.	Extraction Kinetics of Ge(IV)	67
7.1	Solvent Extraction of Germanium	67
7.2	Phase Equilibria	68
7.3	Extraction Kinetics.....	72
7.3.1	Diffusion.....	73
7.3.2	Rate Law of Extraction	75
7.3.3	Rate Law of Reaction.....	78
8.	Enantioselective Liquid-Liquid Extraction	84
8.1	Test System & Experimental Procedure	85
8.2	Phase Equilibria	87
8.3	Extraction Kinetics.....	91
9.	Conclusions & Outlook.....	96
	References.....	99
10.	Appendix	115
10.1	Materials and Methods	115
10.2	Declaration on Authorship	117
10.3	Student Theses	118
10.4	Publications and Presentations	119
10.4.1	List of Publications	119
10.4.2	List of Presentations.....	120
10.4.3	List of Posters	121
10.5	Curriculum Vitae	122