



Energy-efficient affinity-driven molecular separation (EAMS)

Boelo Schuur
Nieck Benes
Henk van Veen
Nathan Bowden





Energy-efficient affinity-driven molecular separation (EAMS) – Openbaar

Project Number RVO and/or ISPT(-TKI)	TKIE101002/ TEEI314006 and (BL-20-02/05 and BL-20-07/08)
Project Title + Acronym	Energy-efficient affinity-driven molecular separation (EAMS)
Secretary (penvoerder)	ISPT
Name Cluster Director	Kees Roest
Name project leader	Katarina Babic
PhD (name & title thesis)	E Maaskant (2018) Mix and Match – New monomers for interfacial polymerization K Tempelman (2019) Swelling of thin polymer films – understanding the mechanisms and dynamics LMJ Sprakel (2019) - Molecular design and engineering for affinity separations of polar systems using isothermal titration calorimetry and molecular modeling. T Brouwer <i>thesis in preparation</i>
Funding	EBI 2012 (TKIE101002) and 2014 (TEEI314006), TKI E&I Toeslag 2015 (BL-20-02/05 and BL-20-07/08)
Project start	TKIE101002: 1-1-2013 TEEI314006: 21-10-2014
Project original end date	TKIE101002: 31-12-2016 TEEI314006: 31-12-2019
Project final end date	31-12-2019

Partners

TNO Energy Transition (formerly ECN), ISPT, UTwente, Sabic, Huntsman, Nouryon (formerly Akzo Nobel), DSM, Shell, DOW





Publiek eindrapport

1. Samenvatting

a. Uitgangspunten

Het EAMS-project is geïnitieerd door het consortium om 1) veel snellere selectieprocedures en ontwikkelingstrajecten voor nieuwe affiniteitsoplosmiddelen te ontwikkelen op basis van beter begrip van intermoleculaire affiniteiten en 2) nieuwe affiniteitsmembranen en inzicht in interactie tussen oplosmiddelen en membraanpolymeren te ontwikkelen, en transport van moleculen door membranen. Dergelijke nieuwe op affiniteit gebaseerde scheidingsprocessen hebben het potentieel om grote hoeveelheden energie te besparen, en dus kan de uitstoot van CO₂ grotendeels worden verminderd. De doelen die aan het begin van het project waren gesteld, waren:

Voor 1) wordt gestreefd naar een alomvattende relatie tussen moleculaire eigenschappen en affiniteitssterkte in echte oplosmiddelomgevingen, samen met de link van de affiniteitssterkte naar het dampvloeistofgedrag. Dit zal een beter inzicht geven in het selecteren van de optimale balans tussen economie en energieverbruik van het complexvormende middel (oplosmiddel) in de scheidingsstap en de regeneratiestap van het oplosmiddel voor een reeks toepassingen. Deze kennis zal verbeteringen in stapsgewijze veranderingen in scheidingsprocessen met oplosmiddelaffiniteit mogelijk maken.

Voor 2) worden nieuwe hyper-verknoopte hybride anorganisch-organische (iPOSS®) membranen gesynthetiseerd en gekarakteriseerd. De prestaties en het uithoudingsvermogen van deze membranen zullen worden getest op demonstratieschaal, met behulp van relevante industriële systemen met oplosmiddelen.

De twee scheidingsbenaderingen zijn ondergebracht in twee verschillende werkpakketten. Het eerste werkpakket, Solvent Affinity Separation, wordt gecoördineerd door de UT-groep Sustainable Process Technology. Het tweede werkpakket, Organic Solvent Nanofiltration, wordt gecoördineerd door de UT-groep Inorganic Membranes. Kennis ontwikkeld voor de fabricage van pH-stabiele membranen, gebaseerd op grensvlakpolymerisatie met cyanuurzuur als monomeer, werd overgedragen aan SolSep, een KMO die zich richt op membraanproductie en opschaling. SolSep heeft het opschalingspotentieel van deze membranen onderzocht en de onvoltooide bedrijven in dit project voorzien van membranen van A4-formaat die zijn getest op relevante stromen binnen hun processen. Een derde werkpakket is gericht op een techno-economische evaluatie, die is uitgevoerd door ECN (nu TNO Energietransitie) met hulp van de industriële partners.

b. Doelstelling

Het hoofddoel van de gecombineerde projecten was het ontwikkelen van alternatieve scheidingsprocessen. Omdat scheidingsprocessen een belangrijke bijdrage leveren aan de totale CO₂-uitstoot van de chemische industrie, kunnen efficiëntere scheidingen aanzienlijk bijdragen aan het verminderen van deze emissies.

Wanneer oplosmiddelen worden gebruikt in vloeistofscheidingen, is het van cruciaal belang dat het effect dat ze sorteren op het vloeistofmengsel aanzienlijk is, maar niet te extreem. Wanneer er geen significante effecten worden gesorteerd, bespaart het oplosmiddel geen energie, maar kost het eerder meer energie om te gebruiken. Integendeel, wanneer te sterke effecten worden waargenomen, worden regeneratieproblemen waargenomen. In het werkpakket over affiniteitsoplosmiddelen zijn studies uitgevoerd om de omvang van de affiniteit in scheidingen van affiniteitsvloeistoffen te begrijpen. Meer specifiek is het werk onderverdeeld in een werkpakket over scheiding van meer polaire mengsels en een werkpakket over meer apolaire mengsels. Voor beide subwerkpakketten was het begrip van affiniteit in zowel vloeistof-vloeistofextractie als extractieve destillatie het doel van onderzoek, te bestuderen door een combinatie van isothermische titratie-calorimetrie, moleculaire modellering en experimentele validatie in damp-vloeistof evenwichten en vloeistof-vloeistof evenwichten.



Het belangrijkste doel van het werkpakket voor affiniteitsmembranen was het ontwikkelen van nieuwe dunne-film composietmembranen gemaakt door grensvlakpolymerisatie met behulp van nieuwe chemiemembranen en het bestuderen van hun gedrag in situ / operando. Deze nieuwe generaties membranen hebben potentieel superieure eigenschappen in vergelijking met de huidige commerciële membranen, in het bijzonder met betrekking tot chemische stabiliteit en aanhoudende scheidingsprestaties onder agressieve omstandigheden. Door het portfolio van bouwstenen uit te breiden, kan de moleculaire structuur van deze membranen op vrijwel oneindige manieren worden veranderd. Om de relatie tussen de moleculaire structuur en scheidingsprestaties te begrijpen, en hoe de aanwezigheid van penetrerende moleculen dit beïnvloedt, wordt de zweldynamiek van de dunne films direct (niet indirect van scheidingsprestaties) bestudeerd door spectroscopische ellipsometrie en breedband diëlektrische spectroscopie. De eerste techniek geeft informatie over algemene veranderingen in dikte en dichtheid van de films, de tweede geeft informatie over de veranderingen in de atoombewegingen in de dunne polymeerfilms. Gecombineerd kunnen de nieuwe chemistries en gedetailleerde karakterisering het ontwerp van hoogwaardige membranen mogelijk maken.

2. Discussie

a. Resultaten

Werkpakket 1

Toen we aan dit project begonnen, hoopten we dat we met ITC, ondersteund door MM, een snelle screening van oplosmiddelen zouden kunnen maken en dus een veel snellere selectie van technologie mogelijk zouden maken met heel weinig oplosmiddel. Het is echter gebleken dat deze techniek niet noodzakelijkerwijs erg snel is (hoewel er heel weinig oplosmiddel nodig is) en alleen van toepassing is op systemen met een significante affiniteit. Voor kleinere affiniteiten worden alternatieve benaderingen voorgesteld, omdat we nog steeds geen solide benadering hebben om VLE-diagrammen te voorspellen op basis van enkele of enkele ITC-metingen.

Voor systemen met hoge affiniteit is de combinatie van ITC en MM zeer geschikt om een goed begrip te krijgen van de thermodynamische parameters in het systeem.

Met het overzicht van voorspellende prestaties van het thermodynamische model is verduidelijkt welke families van samengestelde voorspellende modellen met redelijke nauwkeurigheid kunnen worden gebruikt. Voor systemen waar dit niet mogelijk is, kan in geval van hoge affiniteit ITC worden gebruikt en in de overige gevallen moet VLE worden gemeten.

Werkpakket 2

Met de gecombineerde inzet van twee promovendi, één gericht op nieuwe chemie en één op gedetailleerde karakterisering, zijn grote stappen gezet in het verkennen van de mogelijkheden voor nieuwe generaties membranen voor zware omstandigheden. De onderzoeken naar nieuwe chemie hebben nieuwe monomeren opgeleverd die een grote verscheidenheid aan nieuwe membraanmaterialen met verschillende eigenschappen genereren. Bij dezelfde syntheseroutes die potentieel interessant lijken, wordt vastgesteld dat ze waarschijnlijk niet veelbelovend zijn voor het maken van superieure membranen; een voorbeeld is het gebruik van grote en flexibele monomeren in de organische vloeibare fase bij grensvlakpolymerisatie. De karakteriseringsstudies hebben gedeeltelijk onthuld wat ten grondslag ligt aan de veranderingen in de prestaties van membranen bij blootstelling aan oplosmiddelen. Hier hebben nieuwe manieren om bestaande karakteriseringstechnieken te gebruiken, aangetoond waarom generalisaties voor de zweldynamiek van afzonderlijke oplosmiddel-polymeersystemen erg moeilijk te maken zijn. De gecombineerde nieuwe inzichten hebben schaalvergroting en commercialisering van membranen mogelijk gemaakt met ongekende (persistentie van) prestaties bij extreem hoge pH.



Werkpakket 3

Organic Solvent NanoFiltratie (OSNF) is een nieuwe en zowel de technologie als de markt zijn sterk in ontwikkeling. Op basis van een marktstudie is de totale markt afgeschat op ongeveer 211 miljoenEuro in 2020, waarvan ca. 25 % in Europa. Toepassingen zijn erg breed en verdeeld over de industrie. De energiebesparing wordt geschat op enkele honderden PJ/jaar, vooral door vervanging van energie intensive thermische scheidingsprocessen zoals destillatie door druk gedreven membraanscheiding. Implementatie dient te gaan via kleinere schaal toepassingen in de voeding, farmaceutisch, fijn chemie en 'bio-based' industrie waar de membraanprijs minder belangrijk is. Hierdoor wordt de weg geopend naar de grootschalige processen in de (petro) chemie waar grootschalige membraanproductie en lage kosten belangrijke drijfveren zijn..

b. Knelpunten

Er waren geen knelpunten.

c. Perspectief voor toepassing

Werkpakket 1

- Minimale energierelaties voor distillatie, extractieve destillatie en vloeistof-vloeistofextractie maken besluitvorming in een vroeg stadium mogelijk.
- Er is een uitgebreid overzichtartikel verschenen over thermodynamische modellen voor vloeistofscheidingen
- Mogelijkheden en beperkingen van ITC en MM voor affiniteitsonderzoek zijn duidelijk. Het is een aanpak die niet generiek is, maar specifiek geschikt is voor systemen met hogere affiniteiten.
- Een reeks biogebaseerde oplosmiddelen is onderzocht en er zijn veelbelovende alternatieven voor op olie gebaseerde oplosmiddelen gevonden.

Werkpakket 2

- Veel nieuwe monomeren kunnen worden gebruikt voor het maken van grensvlakpolymerisatiemembranen
- Het vermijden van de aanwezigheid van carbonylgroepen verhoogt de pH-stabiliteit van materialen
- Hypercrosslinked rubbers combineren kenmerken van hydrofobe en hydrofiele membranen
- Anorganische holle vezels kunnen worden gebruikt voor grensvlakpolymerisatie
- Niet-evenwichts overmaat aan vrij volume in polymeren vertoont een 'verenigd' vulgedrag van oplosmiddelen
- Een dunne membraanfilm is eigenlijk tevreden; het bestaat uit drie regio's met verschillende eigenschappen
- Toluëen in water veroorzaakt delaminatie van de selectieve laag in commerciële membranen.

Werkpakket 3

Specifiek gedefinieerde markten zijn:



- Petrochemische industrie: selectieve verwijdering van componenten (bijv. zwavel) uit koolwaterstoffen, vervanging van oplosmiddel extractie processen, terugwinnen van oplosmiddelen voor de-waxing, aromaten en zure componenten uit ruwe aardolie.
- Chemie: toluen dis-proportionering, terugwinnen van homogene katalysatoren.
- Pharma: concentreren van actieve farmaceutische ingrediënten, peptiden synthese, scheiden van enantiomeren.
- Voeding: opwerken van (edible) oliën, terugwinnen van oplosmiddelen die bijvoorbeeld worden gebruikt voor extractie.
- Bioraffinage: concentreren van verschillende producten zoals lignine componenten, olie extractie, biodiesel bijvoorbeeld via microalgen,

d. Eventuele spin-off

Werkpakket 1

Onder de onderzochte oplosmiddelen zijn er uit de klasse van biogebaseerde oplosmiddelen verschillende zeer interessante bevindingen die we verder willen onderzoeken, niet alleen in de context van extractieve destillatie en vloeistof-vloeistofextractie, maar ook in een breder perspectief voor groene verwerking.

Werkpakket 2

De verzameling van nieuwe membraanmaterialen kan verder worden uitgebreid, en met name de via BDS waargenomen veranderingen in macromoleculaire dynamiek moeten verder worden onderzocht.

Werkpakket 3

Vanuit WP3 is geen specifieke spin-off gedefinieerd: dit betrof een marktstudie en geen technologieontwikkeling.

3. Bijdrage aan de doelstellingen van de regeling

Samen met de resultaten, perspectief en de eventuele spin-off hebben we ontdekt dat affiniteitsscheiding en nanofiltratie technologieën zijn die in verschillende industriële platforms en processen kunnen worden toegepast. Dit project heeft niet alleen de fundamentele kennis van scheiding, maar ook de toepassing ervan bevorderd. Het heeft een grote impact gehad op het bevorderen van het onderzoek op deze gebieden bij verschillende kennisinstellingen en maakte de carrières mogelijk van 4 promovendi en 2 postdocs.

4. Publieke communicatie / disseminatie

De communicatie-output en verspreiding in dit project was extreem hoog. De interne communicatie bestond uit 6 jaarlijkse vergaderingen, aanvullende jaarlijkse presentaties tijdens ISPT Cluster Bulk Liquid Separation-vergaderingen en vele werkpakketbijeenkomsten. De soorten verspreidingsactiviteiten omvatten jaarlijkse posters en presentaties op de jaarlijkse ISPT-conferentie (laatste posterlink: <https://ispt.eu/media/Project-Poster-BL-20-07-EAMS.pdf>), posters en presentaties op wetenschappelijke conferenties, internetsites en nieuwsbriefberichten (<https://ispt.eu/projects/nanofiltration/> en <https://ispt.eu/projects/eams/>). De individuele items staan in de tabel beneden vermeld.

Type of communication	Year	Name and Title
Abstract	2014	E. Maaskant, poster abstract NPS 2014
Other communication items	2014	Henk van Veen, et.al., Hybrid silica nanofiltration membranes with low MWCO values, to be published in proceedings of the 15th Aachener Membran Kolloquium, 12/13 Nov 2014.



Abstract	2014	Henk van Veen, Marc van Tuel, Johan Overbeek, Marielle Rietkerk, Henk Marsman and Jaap Vente, Hybrid silica nanofiltration membranes with low molecular weight cut-off values
Abstract	2015	Blahusiak et al., (2015), Thermodynamic analysis of close boiling point mixture distillation
scientific paper	2015	Neyertz, Brown, Raaijmakers and Benes, IPOSS MD
scientific paper	2016	Neyertz et al, MD of POSS--6FDA. Extension of previous paper, on POSS-PDMA
Poster or slide set presentation	2016	BL-20-05/07 poster ISPT day
Abstract	2016	Schuur, Li, Blahusiak, Reyhanitash - Ionic liquids in (bio)refineries - opportunities and threats
Abstract	2016	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Affinity based liquid-liquid extraction of carboxylic acids analyzed by isothermal titration calorimetry.
scientific paper	2016	M. Blahušiak, A. A. Kiss, R. A. Kersten, B. Schuur, A heat engine perspective on the thermodynamic efficiency of distillation
Abstract	2016	M. Blahusiak, D. Smink, B. Schuur, Lactic acid recovery from amine extractants using temperature swing, PPEPPD 2016, 22-26.5.2016, Porto (PT)
scientific paper	2017	2017_VogelW_et_al_Curing and Membrane Performance of Partially 4-Phenyl Ethynyl End-capped Hyperbranched Poly(aryl ether ketone)s
scientific paper	2017	Maaskant et al. Thin cyclomatrix polyphosphazene films: the interfacial polymerization of hexachlorocyclotriphosphazenes with aromatic diphenols
Poster or slide set presentation	2017	The molecular structure and transport properties of polyPOSS--imide networks for gas separations at high pressures and temperatures
scientific paper	2017	Direct interfacial polymerization onto stable high- α ceramic hollow fibers
scientific paper	2017	Reyhanitash, Brouwer, Kersten, Van der Ham, Schuur - Liquid-liquid Extraction Processes for Recovery of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions
Other communication items	2017	Sprakel & Schuur, Chem Rev review proposal
scientific paper	2017	Marek Blahusiak, Anton A. Kiss, Katarina Babic, Sascha R. A. Kersten, Gerrald Bargeman, Boelo Schuur - Insights into the selection and design of fluid separation processes
Other communication items	2017	Benes - oratie
scientific paper	2018	K.Tempelman, W. Ogieglo, J.A. Wood and N.E. Benes, Solvent induced swelling in glassy polymers
scientific paper	2018	Maaskant et al. The use of a star-shaped trifunctional acyl chloride for the preparation of polyamide thin film composite membranes.
scientific paper	2018	Maaskant et al. Hyper-cross-linked thin polydimethylsiloxane films
Abstract	2018	De Wit, Maaskan, Benes, interfacial polymerisation on hollow fiber
Other communication items	2018	E. Maaskant, Mix and Match: New Monomers for Interfacial Polymerization
Scientific paper after publication	2018	Sprakel, LMJ & Schuur, B 2018, 'Thermal Activity in Affinity Separation Techniques Such as Liquid-Liquid Extraction Analyzed by Isothermal Titration Calorimetry and Accuracy Analysis of the Technique in the Molar Concentration Domain' Industrial and engineering chemistry research, vol 57, no. 37, pp. 12574-12582. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03066
Scientific paper after publication	2018	Sprakel, LMJ, Kamphuis, P, Nikolova, AL & Schuur, B 2018, Development of extractive distillation processes for close-boiling polar systems. in Chemical Engineering Transactions. vol. 69, AIDIC - The Italian Association of Chemical Engineering, pp. 529-534. DOI: 10.3303/CET1869089
Poster or slide set presentation	2018	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Solvent design for extraction of acids studied by isothermal titration calorimetry (ITC) and molecular modeling



scientific paper	2018	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Improving understanding of solvent effects on intermolecular interactions in reactive liquid-liquid extraction with Isothermal Titration Calorimetry and Molecular Modeling
Slide set for (invited) presentation	2018	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Extractive distillation processes for close-boiling systems
scientific paper	2018	L.M.J. Sprakel, B. Schuur, Thermal Activity in Affinity Separation Techniques such as Liquid-Liquid Extraction analyzed by Isothermal Titration Calorimetry (ITC) and Accuracy Analysis of the Technique in the Molar Concentration Domain
Poster or slide set presentation	2018	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Solvent design for separation processes of acids using ITC and molecular modeling
Slide set for (invited) presentation	2018	L.M.J. Sprakel, B. Schuur Solvent design for liquid-liquid extraction of acids studied by isothermal titration calorimetry (ITC) and molecular modelling
scientific paper	2018	Lisette M. J. Sprakel, Peter Kamphuis, Anna L. Nikolova, Boelo Schuur, Development of Extractive Distillation Processes for Close-Boiling Systems
scientific paper	2018	L.M.J. Sprakel, B. Schuur, Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective
Abstract	2018	LMJ Sprakel, B Schuur - Solvent design for liquid-liquid extraction of acids studied by isothermal titration calorimetry (ITC) and molecular modeling
Abstract	2018	Sprakel, Schuur - Extractive distillation processes for close-boiling systems
Other communication items	2018	TKI Database
Poster or slide set presentation	2018	L. Sprakel, T. Brouwer, B. Schuur, K. Babic, Separation of Close Boilers
Poster or slide set presentation	2018	T. Brouwer, R.C. Oosterhoff, T.R. Engelen, B. Schuur, S. Lindhoud, The Extraction and Recovery of Volatile Fatty Acids with a Complex Coacervate
Abstract	2018	T. Brouwer, R.C. Oosterhoff, T.R. Engelen, B. Schuur, S. Lindhoud, The Extraction and Recovery of Volatile Fatty Acids with a Complex Coacervate
scientific paper	2018	TKI E&I, Verfijnde procedes voor chemische scheidingsprocessen NL and ENG
Abstract	2018	T. Brouwer, B. Schuur, Predictive Models for Infinite Diluted Activity Coefficients
Poster or slide set presentation	2018	N. Benes Poster ISPT day 2018 BL-20-02, 08 and 09
Poster or slide set presentation	2019	L.M.J. Sprakel, B. Schuur, Phenol interactions for separation and purification in the cumene process
scientific paper	2019	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Predicting solvent effects on relative volatility behavior in extractive distillation using isothermal titration calorimetry (ITC) and molecular modeling (MM)
scientific paper	2019	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Swing Processes for Solvent Regeneration in Liquid-Liquid Extraction of Succinic Acid
scientific paper	2019	Lisette M.J. Sprakel, Boelo Schuur, Molecular Design and Engineering for Affinity Separation Processes using Isothermal Titration Calorimetry (ITC) and Molecular Modeling (MM)
Scientific paper after publication	2019	Lisette M. J. Sprakel, Boelo Schuur, "Solvent developments for liquid-liquid extraction of carboxylic acids in perspective", Sep. Purif. Technol., pp. 935-957, 2019.
Abstract	2019	T.Brouwer, B.Schuur, Evaluation of Biobased Solvents for Solvent-Based Affinity Separations
scientific paper	2019	T. Brouwer, B,Schuur, [Erratum] Model Performances Evaluated for Infinite Dilution Activity Coefficients Prediction at 298.15K



Abstract	2019	T. Brouwer, E. Slouwerhof, E. Pape, B. Schuur, Deep Eutectic Solvents: A New Generation of Extractive Distillation Agents
scientific paper	2019	T. Brouwer, B. Schuur, Model Performances Evaluated for Infinite Dilution Activity Coefficients Prediction at 298.15K
scientific paper	2020	Sprakel & Schuur, Interactions of ketone and phenol studied for affinity based separation in the polycarbonate industry
scientific paper	2020	Sprakel LMJ, Schuur B, Affinity based separation of cumene and phenol for solvent recycle in the polycarbonate industry
scientific paper	2020	Sprakel & Schuur, phenol interactions paper
Abstract	2020	Brouwer & Schuur, Fachausschuss Fluidverfahrenstechnik

5. Acknowledgement

Dit project wordt mede gefinancierd met subsidie van de Topsector Energie door het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat. Ook wordt dit project mede gefinancierd door TKI-E & I met de aanvullende beurs 'TKI-Toeslag' voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat.